

BAREVNÉ HODINY – CHEMICKÝ EXPOZIČNÍ DOZIMETR

PETR KLUSOŇ^{a,b}, PETR DZIK^c, MICHAL VESELÝ^c, LUBOMÍR KUBÁČ^d, JIŘÍ AKRMAN^d, VERONIKA WERTZOVÁ^e, KAREL ETTLER^e a TOMÁŠ OBR^f

^a Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, ^b Ústav pro životní prostředí PŘF UK v Praze, Benátská 2, 128 01 Praha 2, ^c Fakulta chemická, VUT v Brně, Purkyňova 464, 612 00 Brno, ^d COC s.r.o., Pardubice - Rybitví, 533 54 Rybitví, ^e Lékařská fakulta Univerzity Karlovy v Hradci Králové, Šimkova 870, 500 38 Hradec Králové, ^f Invos s.r.o., Svárov 83, 273 51 Svárov
kluson@icpf.cas.cz

Došlo 23.6.16, přijato 26.8.17.

Klíčová slova: tenké světlocitlivé vrstvy, fotochemické reakce, fotokatalytické reakce, barevná změna, světelná expozice, UV záření, expoziční dozimetr

Obsah

1. Úvod
2. Tenké světlocitlivé vrstvy
3. Použití barevných hodin
 - 3.1. Ochrana muzejních předmětů a archiválií
 - 3.2. Preventivní ochrana pokožky před UV zářením
4. Obecné požadavky na chemické tenkovrstvé časosběrné dozimetry
 - 4.1. Galerijní dozimetr
 - 4.2. Dermatologický dozimetr
5. Chemické principy konstrukce dozimetrů
6. Příklady provedení
7. Závěr

1. Úvod

Již neolitický člověk před mnoha tisíci lety měřil čas. Používal k tomu sluneční hodiny. Mnohé menhiry, kamenné kruhy nebo kamenné řady v krajině měly tento účel. Pro přesnější dělení časové osy se záhy objevila jednoduchá zařízení k odměřování objemu jímáných vodních kapek, případně přesypávaného písku. To, že znalost a kvantifikace časové proměnné patří mezi klíčové informace, pochopil a jako první teoreticky vysvětlil Aristoteles, který tuto veličinu definoval jako počítané násobky

kroku pravidelného a stále stejného pohybu, nejlépe oscilačního. Mechanické hodiny s dřevěnými ozubenými koly se objevily na počátku 13. století v Anglii a odtud se šířily dále do světa. Převratná byla představa Isaaka Newtona o paralelní existenci času a prostoru, dopracovaná k dokonalosti v Einsteinově Speciální teorii relativity přinašející pojem časoprostoru¹.

V současné době známe nepřeborné typy a způsoby měření času, které především odrážejí oblasti použití. Jsme schopni odlišovat jednotlivé pikosekundy, vyhodnocováním spektrálních linií světla přicházejícího z hvězdného prostoru hledíme miliony let nazpět do minulosti, sportovci dohánějí nebo dojíždějí do cíle s rozdíly na setinu vteřiny a tyto rozdíly jsme schopni objektivně zaznamenat. Ovšem, dnes je také běžné prohlašovat, že „čas běží rychleji než dříve“, že „na nic není dost času“ nebo, že se „čas zbláznil“. Čas však, bez ohledu na způsob jeho měření i vyhodnocení, ubíhá stejně rychle jako dříve, jen lidský druh jaksi pozapomněl, jak s touto zřejmou, avšak jen těžko uchopitelnou veličinou nakládat a hospodařit. Proto jsme schopni plynout se svým časem enormním způsobem a cenné chvíle života obětovat balastním a okrajovým činnostem. Jednoduše řečeno, času na podstatné máme stále méně, čas „obětujeme“ jiným činnostem, aniž však bychom toho stihli více než například naši pradědové před 100 lety. Významný český filozof, prof. Erazim Kohák, v jedné ze svých statí² říká: „Ten, kdo jde chůzí loudavou, vidí ještě bohatství stébel, květů a motýlů. Ten, kdo se řítí stokilometrovou rychlostí po asfaltové ploše, je nestačí ani zaznamenat. Už ani neví, co všechno pokryje beton a asfalt, po kterých volá, aby mohl ještě rychleji jet a ještě méně prožít..... Lidé zpomalte! Jděte zas chůzí loudavou! Jinak projedete životem a cestou nic neuvidíte.....“

Cílem tohoto textu je seznámit čtenáře Chemických listů s vývojem pokročilých tenkovrstvých chemicky aktivních světlocitlivých elementů, které jsou použitelné pro přímé sledování časové proměnné pomocí přesně kalibrovatelné barevné změny. Tyto elementy jsou jednou z dalších forem měření času pro specifické účely a byly finalizovány jako světelné dozimetry pro ochranu vzácných galerijních, muzejních a archivních artefaktů a dále jako preventivní dermatologické UV dozimetry.

2. Tenké světlocitlivé vrstvy

Tenké chemické vrstvy, které vykazují na čas závislou a odpovídajícím způsobem kalibrovatelnou barevnou změnu, představují mimořádně efektivní nástroj pro jednoduché vizuální až intuitivní posouzení časové proměnné³⁻⁵. Jde v podstatě o paměťový element, který kontinuální časovou osu s téměř libovolnou přesností převádí do kumu-

lativní podoby, jež může být poté vyhodnocena a vnímána např. jako dávka určitého typu záření, doba bezpečné expozice, doba expirace, mez světelné odolnosti nebo trvanlivosti atd.

Obecný princip známe všichni. Mnoho běžných užitečných předmětů kolem nás postupně „ztrácí“ svou barvu a bledne (např. barevný textil, tiskoviny, barevné fotografie), nebo svůj barevný odstín mění (žloutnoucí plastové díly bílých domácích spotřebičů), případně tmavne (například nátěrem nechráněné dřevo). Pokud tuto barevnou změnu dokážeme standardizovat a kineticky vyhodnotit, máme k dispozici chemické expoziční hodiny. U takovýchto hodin je indikace založena na využití barevné změny fotochemického a/nebo fotokatalytického reakčního systému a lze ji prakticky využít k vizuální indikaci absorbované expoziční dávky. Základními vyhodnocovanými parametry jsou samozřejmě kinetika (rychlost) barevné změny a formy barevných přechodů. Tyto parametry souvisejí s molekulárně-optickým charakterem barevného systému, se strukturními, chemickými, morfologickými a fyzikálními vlastnostmi fotochemicky/fotokatalyticky aktivní tenké vrstvy a s celkovým nastavením (optimalizací) detekčního systému^{6–8}.

Podle povahy reakčního systému může docházet v průběhu měření expoziční dávky k odbarvení, zbarvení nebo změně barvy. V zásadě je možné využít dva základní koncepty: binární nebo inkrementální. V případě binární detekce je reakční systém navržen tak, aby došlo k náhlé barevné změně po dosažení určité expoziční dávky, a její překročení už není dále indikováno^{3–8}. V případě inkrementálního měření je reakční systém navržen tak, aby docházelo k postupné barevné změně v průběhu širokého rozpětí expozičních dávek. Detekční element potom může indikovat různé expoziční dávky na základě vizuálního porovnání s barevným etalonem. Výhodou binárního konceptu je náhlá skoková změna, která výrazně varuje uživatele. Avšak pokud uživatel nezaregistruje tuto změnu, najde posléze už jen dozimetr indikující, že k překročení dávky došlo, a je možné se pouze domnívat, o kolik byla překročena. Inkrementální dozimetry vykazují naopak pozvolnou a tedy méně kontrastní změnu, avšak díky tomu mohou pokračovat ve své funkci ještě po dosažení stanovené dávky a změřit její případné překročení.

3. Použití barevných hodin

3.1. Ochrana muzejních předmětů a archiválií

Historické předměty (staré rukopisy, staré tisky, grafiky, obrazy, fotografie, textilie atd.) vyžadují dodržování přísného světelného režimu. Jejich uskladnění, podmínky archivace, převozu, krátkodobého, případně dlouhodobého muzejního vystavení atd., jsou pevně vázány na znalost světelné expoziční historie. K monitorování se používá řada sofistikovaných systémů a aparátů, které poskytují celé spektrum informací. Pro jednotlivé artefakty jsou v jejich jakémsi pasportu uváděny přesné limity, kdy a za

jakých podmínkách a na jak dlouho může být předmět opět vnesen na běžné světlo, případně na světlo specifické vlnové délky a intenzity. Například artefakty textilií přemyslovských královen z 13. století smějí „nasbírat“ ne více než 1 megaluxhodinu za období deseti let.

Je však třeba zdůraznit, že podobné pozornosti se těší jen zlomek historických předmětů, samozřejmě těch, které jsou považovány za nejvzácnější. Více než 95 % archivních a muzejních předmětů je uskladněno běžným způsobem, tedy zcela bez zařazení indikačních individuálních elementů pro monitorování světelné expoziční historie. Přesto i v případě tzv. běžných předmětových památek a archiválií by bylo užitečné, a to nejenom např. pro restaurátory, znát jejich světelnou expoziční historii. Při obrovském množství stále se rozšiřujících sbírkových fondů, např. z oblasti starých a starších tisků, je jasné, že monitorovací elementy^{6,9,10} musí být velmi levné, velmi jednoduché, avšak postačí, aby byly jen přibližně přesné, vzhledem k typicky dlouhé době použití. Navíc nesmějí vykazovat žádný negativní vliv na samotné historické předměty, a to ani za nepředvídatelných okolností, jakými jsou např. požár nebo povodeň. Sami musí být taktéž dostatečně stabilní, aby mohly svou funkci spolehlivě plnit dostatečně dlouho.

3.2. Preventivní ochrana pokožky před UV zářením

Jedním z globálních problémů je zvyšující se podíl nebezpečného UV-A/B záření ve spektru slunečního světla dostupného na zemském povrchu. K expozici UV záření dochází nejvíce v přirozených podmínkách oslunění, při rekreačních a sportovních aktivitách, při pracovní činnosti atd. K expozici umělému UV záření se řada osob uchyluje dobrovolně a nekontrolovaně v soláriích, kontrolovaně pak v omezené míře například léčebně na dermatologických pracovištích atd. Akutní a chronické účinky ultrafialového záření na lidský organismus jsou všeobecně známy. Mimo efektu na oči se jedná zejména o působení na kůži. K užitečným účinkům patří fotosyntéza vitamínu D v lipidických částech epidermis (jen oblast UVB: 290 až 320 nm), navození kosmeticky žádanou pigmentace (UVB i UVA: 320–400 nm) a léčebné použití. Akutní popálení kůže, až se vznikem puchýřů, ale také aktinické stárnutí kůže a některé kožní novotvary, včetně rakoviny, patří jednoznačně k nežádoucím akutním i dlouhodobým účinkům UV záření. UVB záření vyvolává na kůži nejintenzivnější účinek erytemogenní, pigmentotvorný, a může indukovat vznik kožní rakoviny. UVA záření, vzhledem k hlubšímu průniku do kůže, vyvolává elastoidní degeneraci kůže (poškození kožního pojiva v rámci aktinického stárnutí kůže) a působí fotoimunosupresivně (spolu s UVB snižuje funkce imunitního systému kůže).

Tyto skutečnosti jsou řešeny vývojem a používáním slunečních ochranných krémů se stále účinnějšími UV filtry. I přes tento vývoj je nejlepší ochranou tzv. rozumný přístup ke slunění a pobytu na slunečním světle, především v období letních měsíců nebo ve vysokých nadmořských výškách. Je zřejmé, že tento „rozumný“ přístup

je však žádoucí objektivně a uživatelsky jednoduše kvantifikovat. Jako vhodné řešení se jeví např. vybavit balení slunečního ochranného krému indikačními pásky¹¹, které uživateli jasnou barevnou změnou nahlásí, že doba bezpečného jednorázového pobytu na přímém slunečním světle již pominula. Stejně pásky mohou být součástí plaveckých úborů, sportovních dresů pro cyklisty a atlety, oblečení pro turisty, vstupenek na koupaliště, letních dětských pokrývek hlavy, případně mohou být v rámci preventivních akcí zdarma distribuovány jako moderní praktický letní doplněk, např. ve formě náramku.

Relativně jednoduchým způsobem lze monitorovat jak kumulativní dávku UV-A/B, ke které by např. došlo při vícedenním pobytu v přímořském letovisku, tak pomocí odlišně kalibrovaného systému dávku jednorázovou, tedy např. indikovat dobu pro bezpečný pobyt na přímém slunci při tzv. prvním opalování v roce. Časový varovný údaj spojený s barevnou změnou lze samozřejmě snadno korigovat dle použitého slunečního krému a jeho ochranného faktoru, citlivost reakčního systému je dále nastavitelná dle tzv. fototypu uživatele.

4. Obecné požadavky na chemické tenkovrstvé časoběrné dozimetry

Navzdory podobné základní koncepci, jsou podrobněji představeny, dle aplikačních oblastí, dva zcela odlišné časoběrné detekční expoziční systémy. První typ bude nadále označován jako galerijní dozimetr. Ten slouží ke sledování kumulativní dávky potenciálně rizikového světla, kterému jsou vystaveny muzejní, galerijní a archivní dokumenty. Jde v mnoha ohledech o jedinečný systém, který nahrazuje nesrovnatelně dražší elektronické radiometry. Druhý systém označovaný jako dermatologický dozimetr slouží především k preventivní ochraně běžných spotřebitelů před účinky slunečního záření. Jde o varovný systém, který umožňuje bezpečnější pobyt na slunci.

4.1. Galerijní dozimetr

Ochrana předmětů kulturního dědictví zahrnuje také jejich ochranu před krátkovlnným elektromagnetickým zářením, tedy UV zářením a viditelným světlem. Problematika rizik a ohrožení, pramenících z expozice

UV záření, byla v minulých letech hojně diskutována. V důsledku toho jsou galerie, muzea a archivy dnes většinou již dobře chráněny před UV zářením. Samozřejmostí se stává použití světelných zdrojů zcela bez UV emise a zabránění průniku UV záření z vnějšího prostředí^{6,9,10,12}. Vzhledem k těmto skutečnostem tedy není objektivní důvod pro rutinní monitorování UV záření v místech určených pro uložení a vystavování předmětů kulturního dědictví, zpravidla postačí periodická kontrola funkčnosti opatření omezující UV záření.

Pro mnohé předměty kulturního dědictví je však nebezpečné i viditelné světlo^{13–15}. Proto artefakty s vysokým stupněm ochrany mají předepsaný zvláštní režim pro skladování, vystavování a podmínky přepravy, který zaručí nepřekročení maximální bezpečné roční dávky světla. Dávku rozumíme součin intenzity osvětlení a času, tedy tzv. osvit. I viditelné světlo a obzvláště jeho modrá složka mají dostatek energie na iniciaci degračních reakcí v materiálech. Příkladem ohrožených materiálů jsou barviva v obrazových vrstvách klasických halogenidostříbrných fotografií, barviva nebo pigmenty digitálních fotografií (dnes nejčastěji inkoustových výtisků), pigmenty a ostatní složky barev obrazů, tiskové barvy, malířské barvy a barvy starých inkoustů, textilní materiály, některé přírodní polymerní složky galerijních 3D objektů atd.

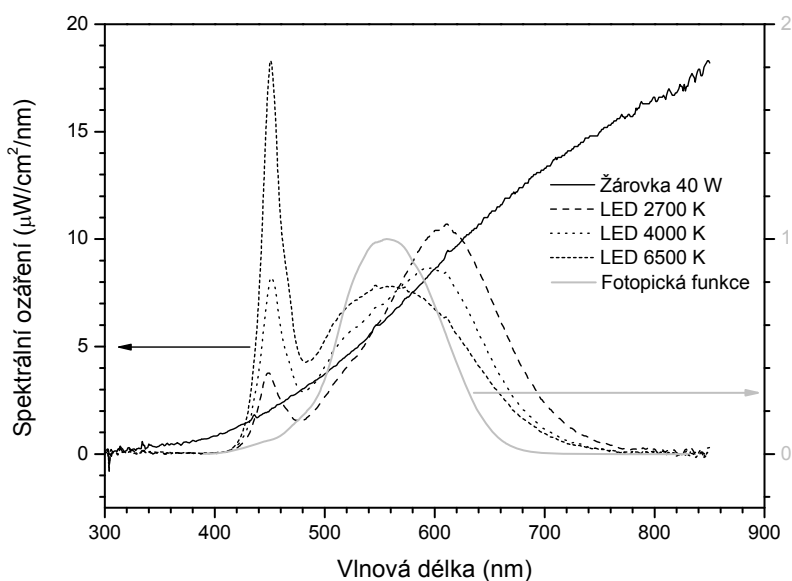
Při vystavování předmětů kulturního dědictví je nejdůležitějším opatřením určení hodnoty „bezpečného“ osvitu, tedy takové kumulativní dávky, která nezpůsobí významné poškození díla. V praxi jde samozřejmě vždy o kompromis mezi maximální ochranou (tedy stále uložení ve tmě) a poptávkou po vystavování. Povolené hodnoty osvitu při vystavování pro dvě skupiny děl dle citlivosti uvádí tab. I.

Dodejme, že se také často diskutují v expozicích nově zaváděné LED zdroje světla, které mají atypický průběh emisního spektra a vyzařují značný zlomek svého celkového světelného toku v modré části viditelného spektra. To může být potenciálně velmi škodlivé v situaci, kdy se pro monitorování světelných podmínek používají integrální fotometry (luxmetry), jejichž spektrální citlivost odpovídá fotopické funkci (tedy spektrální citlivosti lidského oka). Takové přístroje věrně simulují citlivost lidského oka, ale právě z tohoto důvodu vykazují velmi nízkou odezvu v okrajových částech viditelného spektra, tedy nad 650 nm a pod 450 nm. Při měření osvětlení těmito přístroji tedy

Tabulka I
Povolené hodnoty osvitu

Kategorie	Osvit vyvolávající právě rozlišitelné vyblednutí	Doporučená doba vystavení nebo celkový roční osvit	Doba nezbytná k vyvolání právě rozlišitelného vyblednutí
1 (citlivá díla)	1,2 Mlx.h	4 týdny nebo 12 klx.h	~ 100 let
2 (středně citlivá díla)	10,0 Mlx.h	10 týdnů nebo 42 klx.h	~ 250 let

Pozn.: Předpokládá se, že případné UV záření světelného zdroje bylo odfiltrováno

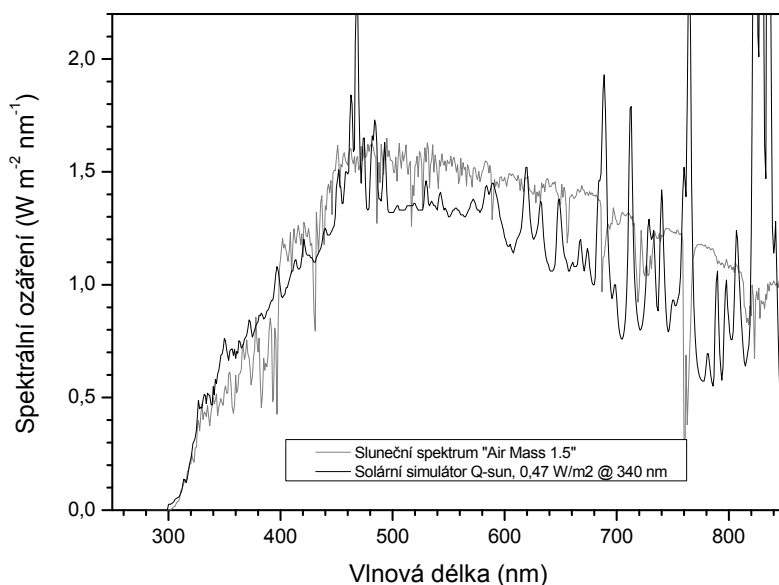


Obr. 1. Emisní spektra wolframové žárovky a LED zdrojů. Spektrum klasické žárovky se (téměř) shoduje s emisním spektrem Planckovského černého tělesa žhaveného na 2800 K. LED zdroje jsou charakteristické primárním emisním píkem u 450 nm a širokým fluorescenčním píkem v oblasti 550–600 nm. Vzdálenost všech zdrojů od měřidla byla upravena tak, aby všechny poskytly shodné osvětlení 5000 lux. Rozdíly v ozáření vlnovými délkami v modré oblasti jsou evidentní

nejsmo schopni uspokojivě rozlišit, zda studovaný světelný zdroj v těchto spektrálních oblastech emituje či nikoli. Snadno může dojít k situaci, kdy jsou změřeny nízké hodnoty *osvětlení*, ovšem skutečné *ozáření* je vysoké právě

v důsledku příspěvku modrého světla, na které fotopický luxmetr již není citlivý.

To je ovšem zásadní problém, protože právě nekontrolovaná emise v modré oblasti (obr. 1) může být příčinou značné akcelerace fotochemických degračních procesů.



Obr. 2. Pro kalibraci kinetiky vizuálních změn dozimetrů a rutinní kontrolu jejich funkčnosti se při výrobě používají tzv. solární simulátory (xenonové nebo dopované metal-halidové výbojky, případně LED). Obrázek ukazuje porovnání emisních spekter standardního slunečního záření (model¹⁸ ASTM G173-03) a xenonového umělého světla. Oba zdroje mají stejný zářivý výkon při 340 nm

V odborné literatuře se pro tento jev¹⁶ používá termín „blue light hazard“.

Zůstává tedy otázkou, zda dozimetry sloužící k monitorování osvitů v galerijních podmínkách kalibrovat ve fotometrických ($\text{lux} = \text{lumen m}^{-2}$) či radiometrických ($\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$) jednotkách. Fotometrický přístup je všeobecně rozšířen a odbornou „galerijní a archivářskou“ komunitou akceptován. Radiometrický přístup je podle názoru autorů tohoto sdělení jednoznačně vhodnější, avšak jeho prosazení jistě nebude ani rychlé, ani snadné.

4.2. Dermatologický dozimetr

Jak již bylo uvedeno, v případě dermatologického dozimetru¹¹ je nutné monitorovat expozici spektrálnímu rozmezí 290 až 400 nm (UV/B plus UV/A). Připomeňme nejprve, jaké složky UV záření a v jakém poměru na zemský povrch dopadají. Zemská atmosféra (a v hraničních oblastech UV/C-UV/B spektra její stratosferická ozónová vrstva) je přirozeným filtrem extraterestriálního záření. Proto na zemský povrch dopadají pouze paprsky s delší vlnovou délkou než je 280–290 nm: tedy UV/B + UV/A (290–400 nm, viditelné záření 400–760 nm) a dále záření z infračervené oblasti. Energetický podíl UV záření v terestriálním slunečním záření nepřesahuje 5 %, přičemž podíl UV/B je asi 1 %. (To se však mění s denní dobou, nejvyšší je v poledne, kdy je průchod slunečního záření atmosférou nejkratší).

Nejběžnější klinicky patrnou časnou reakcí kůže na oslunění je zarudnutí (erytém), které může přejít až do puchýřů. Pozdější odpovědí je pigmentace, která je však značně závislá na vrozené schopnosti tvorby melaninu, hnědého pigmentu v pokožce (a souvisí s fototypem kůže). Hraniční dávka UV záření, která je schopna na kůži vyvolat právě patrný erytém (odečítaný za 18 až 24 hodin po ozáření), se nazývá minimální erytemová dávka (MED). Jde o vysoce individuální hodnotu lišící se také podle zařazení do fototypu. Pro praktický vývoj tenkovrstvého chemického dermatologického dozimetru byla proto použita tzv. standardní erytemová dávka (SED), odpovídající ozáření 100 J m^{-2} erytemálně účinným ozářením. Podíl erytemálně účinného ozáření z celkového ozáření je dán spektrálním produktem spektrální intenzity ozáření a tzv. erytemální funkce, čili spektrální citlivosti lidské pokožky¹⁷.

Pro střední Evropu doporučovaná ekvivalence 1 SED = 17 minut pobytu na slunci v právě poledne při letním slunovratu (za jasné oblohy) byla potvrzena exaktními spektrálními měřeními pomocí spektrálních radiometrů a certifikovaných emisních standardů. Z toho vyplývá, že při hodinovém slunění v poledním období bude průměrný jedinec exponován dávkou 3 až 4 SED. Pokud by se slunil celý den, kumulativní denní dávka dosáhne úrovně až 30 SED. Dozimetr indikuje dva varovné stupně: a) 1 SED (varování pro první pobyt na slunci), b) hodnota dle fototypu a dosavadní historie slunění v roce. Oba stupně lze korigovat dle ochranného faktoru případně použitého slunečního krému.

Dozimetr musí dále umožňovat spolehlivé měření za všech běžných okolností, kterými prochází jeho uživatel. Měl by vykazovat mechanickou odolnost (tzn. vydržet i náraz, který normálně nezraní kůži), musí být voděodolný (včetně vody slané), nutností je určitá odolnost mýdla a saponátům, a samozřejmě musí plnit svou funkci v širokém rozmezí teplot $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ až $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Nezbytnou podmínkou je použití netoxických složek při jeho konstrukci.

5. Chemické principy konstrukce dozimetrů

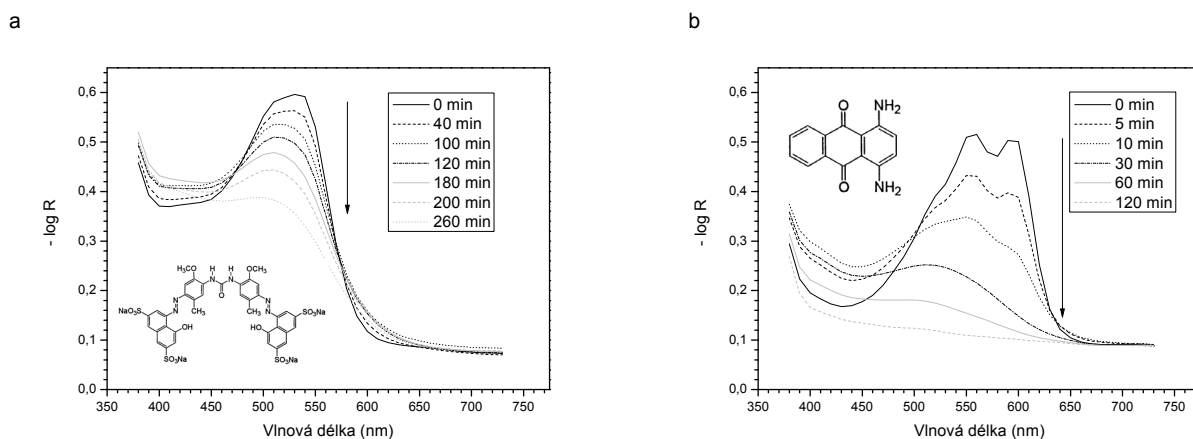
Z pohledu chemického principu, na kterém lze dozimetr s vizuální indikací konstruovat, připadají v úvahu čtyři varianty:

- Fotochemická reakce vedoucí k degradaci barviva spojená s jeho odbarvením.
- Fotochemická reakce generující reaktivní meziproduct, který způsobí následnou reakci doprovázenou barevnou změnou.
- Fotochemická reakce vedoucí ke vzniku barevného produktu.
- Fotokatalytická reakce vedoucí k odbarvení nebo vzniku signalizujícího meziproductu.

V prvním, zdánlivě nejjednodušším případě, se jedná o cílené využití degradačních procesů. Generace organických syntetiků usilovaly o vytvoření stabilních barviv, která by nebledla a poskytovala vybarvení předmětů denní potřeby (papír, textil, dřevo, ...). Nabízí se zde především možnost využít některá tato dobře definovaná barviva s reprodukovatelnou kinetikou blednutí jako srovnávací etalony, ke kterým lze vztahovat světlostálost jiného posuzovaného materiálu. Primární fotochemický systém v podobě vrstvy nanosené na vhodnou podložku se odbarvuje v důsledku ozáření. Vizuálním porovnáním s barevným etalonem můžeme určit, jakou dávku systém absorboval. Použitím odlišně stabilních barviv je možné nastavit citlivost systému ve velmi širokém rozpětí, podle toho jak velké osvity je třeba monitorovat (obr. 3a, obr. 3b).

Barviva Saturnová červeň a Solventní violet' (obr. 3) byla rozptýlena do pojivového systému na bázi komerčního nitrocelulosového laku a pomocí ovrstvovacího pravítka byly nanoseny vrstvy o tloušťce $30 \mu\text{m}$.

Oba systémy byly ozařovány pouze viditelným světlem získaným z xenonové lampy (světlo filtrované UV filtrem s absorpční hranou 380 nm). Rozdílná fotolabilita porovnávaných barviv se projevuje rychlejší poklesem reflektance ($-\log R$) v případě Solventní violeti a pomalejší u Saturnové červeně. Další testy potvrdily očekávanou skutečnost, že fotolýza barviv při ozáření v celém rozsahu UV-Vis spektra xenonové lampy probíhala znatelně rychleji. Nicméně rychlost odbarvení i při expozici pouze viditelným světlem je dostatečná pro konstrukci odlišně citlivých inkrementálních dozimetrů pro monitorování světelných podmínek ve vnitřním prostředí při osvětlení umělými světelnými zdroji bez UV složky.



Obr. 3. Změna reflektance vrstev nitrocelulosového laku probarvených dvěma různými barvivy. (3a) – Saturnová červec L4B 200 (C. I. Direct Red 79, C. I. 29065, CAS 1937-34-4). (3b) – Solventní violet 11 (C. I. Solvent Violet 11, C. I. 61100, CAS 128-95-0). Barviva byla použita ve shodné molární koncentraci, expozice provedena xenonovou výbojkou s UV absorpčním filtrem, integrální intenzita ozáření v oblasti 400–800 nm byla 15 mW cm^{-2} . Reflektance je vynášena jako záporný logaritmus, což umožňuje snadno sledovat koncentrační změny

(Jde tedy o systémy vhodné pro konstrukci dozimetru galerijního typu.)

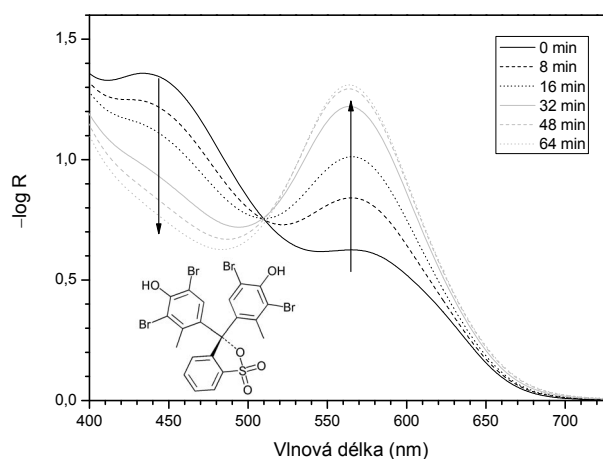
Druhý princip je založen na jevech v praxi méně častých, ale odborníkům dobře známých. Při studiu světlostállosti povrchových úprav a nátěrových systémů se běžně pozoruje jev, kdy určitý barevný systém vykazuje různé chování na různých površích. V praxi je známa např. problematika snížené trvanlivosti vrstev nanosených na PVC (např. barevného potisku) v důsledku působení chlorovodíku uvolňovaného při jeho fotochemické degradaci. Při studiu trvanlivosti tisků se často pozoruje tzv. katalytické blednutí¹⁹, tedy situace, kdy dvě tiskové barvy nanesené samostatně vykazují dobrou trvanlivost, ale jejich přetisková plocha nikoli, protože se navzájem destabilizují. Zatímco v praxi jsou tyto procesy nežádoucí, v případě konstrukce tenkovrstvých chemických dozimetrů přináší zajímavé možnosti pro konstrukci dozimetrů s „bohatšími“ barevnými přechody.

Dobře popsáným příkladem využívajícím tento princip jsou indikační kompozice obsahující acidobazický indikátor a fotolabilní sloučeninu odštěpující při své degradaci proton (obr. 4). Takový systém je na začátku expoziční doby zbarvený podle bazické formy indikátoru. V průběhu expozice dochází k oxyselování systému, po dosažení pH odpovídající barevnému přechodu dojde k výrazné barevné změně způsobené protonací indikátoru.

Práh odezvy je možné přizpůsobit přidáním silné zásady, která pohltí generované protony přednostně před jejich reakcí s indikátorem. Teprve když je zásada vyčerpána, dojde k protonaci indikátoru a barevné změně. Samozřejmě je také možné použít dva i více indikátorů s vhodně navazujícími přechody a postupně tak indikovat průběh expozice v důsledku postupné změny pH indikační vrstvy.

Tímto způsobem je tedy možné konstruovat binární dozimetr, který po dosažení prahové dávky rychle změní barvu. Spektrální citlivost je dána odezvou fotolabilních kyselin na ozáření a pokrývá celou UV a viditelnou oblast. Výhodou je, že fotolabilní kyseliny našly široké uplatnění v řadě polygrafických reprodukčních technik a jsou stále komerčně dostupné ve velmi široké paletě strukturálních typů a absorpčních charakteristik. Vzhledem k těmto vlastnostem získává systém téměř univerzální aplikační charakter.

Analogii k třetímu principu můžeme opět nalézt mezi běžně pozorovanými jevy – fotochemická oxidace ligninu je odpovědná za tmavnutí dřeva a dřevitých papírů vystavených dennímu světlu. Pro praktické využití jako dozime-

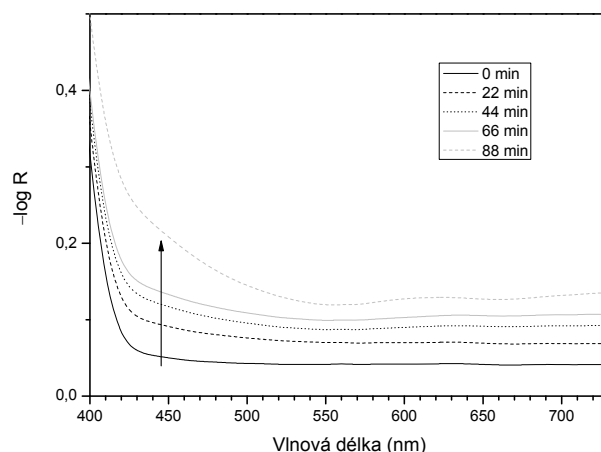


Obr. 4. Změna reflektance fotocitlivé vrstvy obsahující acidobazický indikátor bromkresolovou zeleň a systém fotodonoru H^+ . Při expozici se uvolňuje chlorovodík, který způsobí změnu původně azurového odstínu na žlutý

tru jsou ovšem k dispozici vhodnější reakce. Dobrým příkladem jsou halogenidostříbrné fotografie a zčernání fotografické vrstvy. Ta v principu funguje také jako vizuální dozimetr, jehož zčernání je úměrné absorbovanému záření. Podobných fotochemických reprodukčních systémů byla navržena celá řada. Ačkoli využití fotoreprodukčních systémů pro monitorování osvětlení je obecně možné, pro dozimetrické účely byly navrženy jiné chemické systémy. Jedním z nich je molybdenanový fotocitlivý systém, založený na fotoredukci bezbarvého molybdenanu amonného na hnědé oxidy molybdenu²⁰.

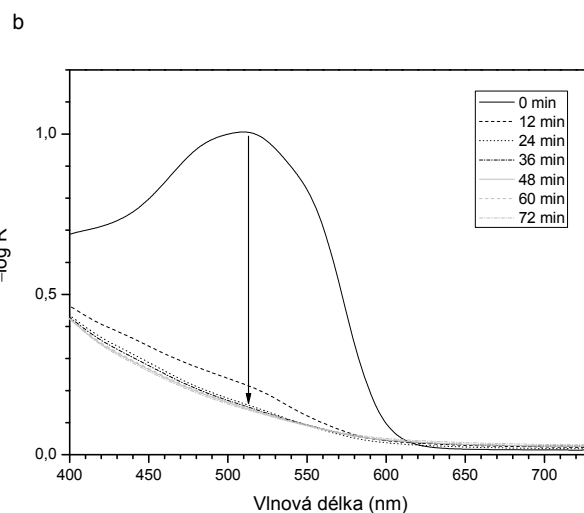
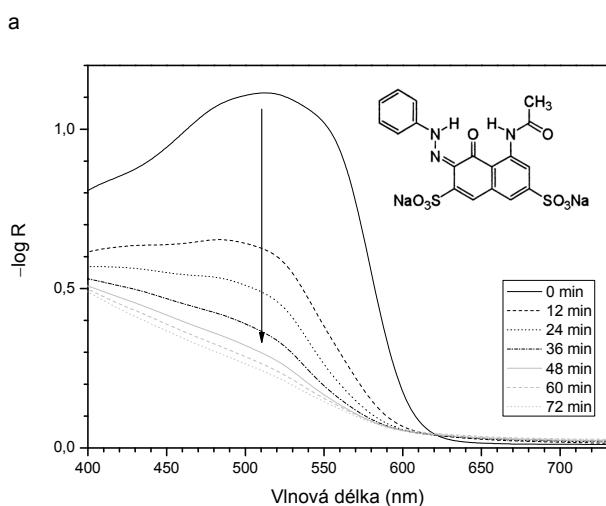
Tyto systémy pracují inkrementálně, jejich zbarvení se postupně mění. Spektrální citlivost je dána chemickou povahou reaktantu a obecně při ozáření UV zářením pozorujeme rychlejší změny než při použití pouze viditelného světla. Praktické užití je limitováno malými možnostmi ovlivnění kinetiky (obr. 5).

Čtvrtou možností je přímé využití fotokatalytického jevu. Jeho podstata je vzhledem k velkému praktickému rozšíření heterogenních fotokatalytických reakcí s kovovými oxidy všeobecně známa²¹. V tuhé látce (polovodiči) jsou energetické hladiny elektronů seskupené do energetických pásů. Absorbované záření (foton) s energií vyšší či rovnou energii zakázaného pásu fotokatalyzátoru je absorbováno polovodičovou částicí. Elektron z valenčního pásu přejde do vodivostního pásu, zároveň se ve valenčním pásu generuje díra h^+ a dochází k separaci náboje. Elektron e^-_{cb} a díra h^+_{vb} mohou rekombinovat na povrchu nebo v objemu částice během několika nanosekund za uvolnění energie ve formě tepla. Pokud je přítomen akceptor, donor nebo povrchový defekt, který by zachytil elektron nebo díru, rekombinaci se zabrání a může proběhnout redoxní reakce.



Obr. 5. Změna reflektance v závislosti na době osvětlení v solárním simulátoru Q-sun nastaveném na spektrální intenzitu ozáření $0,47 \text{ W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ pro vrstvu obsahující molybdenan v pojivovém systému z polyvinylalkoholu

Redukce bude probíhat jen tehdy, bude-li energie na spodním okraji valenčního pásu větší než redukční potenciál redukovaných částic (A/A^+), zatímco oxidace proběhne jen tehdy, bude-li horní okraj valenčního pásu nižší²², nežli energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic (D/D^+). Fotokatalytický systém je možné formulovat i jako viskózní, téměř tuhou, tenkou vrstvu a probíhající procesy opět použít k monitorování absorbované dávky. Základem dozimetru je tenká vrstva kovového oxidu, zpravidla oxidu titaničitého, na kterém je adsorbován vhodný barevný indikátor (organická sloučenina). Generované vakance, jejichž vznik je indukovan UV zářením, reagují



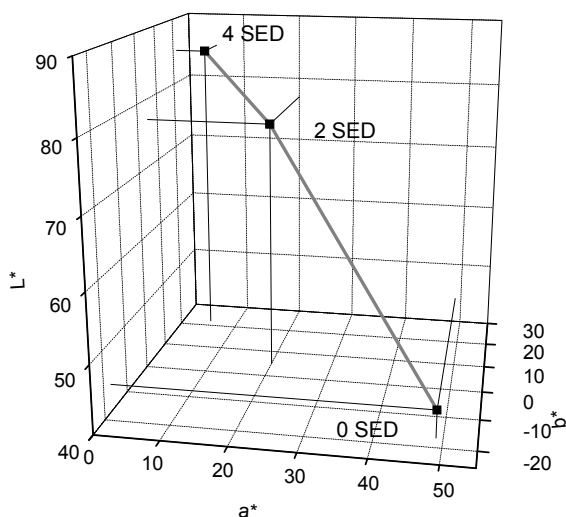
Obr. 6. Změna reflektance v závislosti na době expozice v solárním simulátoru nastaveném na intenzitu ozáření na spektrální intenzitu ozáření $0,47 \text{ W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ pro vrstvu obsahující fotokatalytický systém (6a) založený na TiO_2 a barvivo Acid Red 1 (C. I. Acid Red 1, C. I. 118050, CAS 3734-67-6). Varianta (6b) vykazuje rapidní změnu a je schopná indikovat již dávky od 0,5 SED

s těmito látkami. Dochází k jejich rozkladu a tedy i změně barevnosti. K vizuální indikaci je možné využít jak odbarvení oxidovaného substrátu, tak případně vznikající meziprodukt. Ve druhém případě se často využívá fluorescenčních sond. Celá řada aromatických struktur (kyselina tereftalová, benzoová, kumarin) poskytuje při oxidaci silně fluoreskující produkt²³. Tyto sondy jsou využívány při studiu fotokatalytické aktivity různých katalyzátorů, jejich použití pro dozimetrické aplikace je však velmi příhodné. Jde samozřejmě o systémy velmi vhodné pro konstrukci dermatologických dozimetrů.

Příklad ilustrovaný na obr. 6 popisuje chování fotokatalytických dozimetrů – ty fungují jako inkrementální, postupně se odbarvující. Vrstvy jsou velmi citlivé, již při běžných venkovních intenzitách ozáření je odbarvení velmi rychlé. Velká citlivost umožňuje i konstrukci UV dozimetrů pro vnitřní prostředí pro sledování sekundární UV emise světelných zdrojů (fluorescenční zářivky). Výhodou je spolehlivost pramenící z nevratnosti chemické reakce. Spektrální citlivost je daná strukturou použitého polovodiče, v případě TiO₂ je tedy právě pokrytá celá UV-A/B oblast a pozice absorpční hrany je ideální. Kinetiku je možné ovlivnit v širokém rozmezí přidávkem konkurenčního oxidovatelného substrátu, neaktivních pigmentů a/nebo akceptorů fotogerovaných elektronů.

6. Příklady provedení

V kapitole 4 byly zmíněny dvě aplikační oblasti – ochrana galerijních a muzejních exponátů a bezpečnější pobyt na slunci. Následující odstavce dokumentují praktickou implementaci tenkovrstvých dozimetrů s vizuální indikací právě v těchto dvou oblastech.



Obr. 7. Barevná změna dozimetrů pro bezpečnější opalování vynesena v barvovém prostoru L*a*b*

Tabulka II

Barvové souřadnice odpovídající jednotlivým indikačním stupňům dozimetrů pro bezpečnější opalování

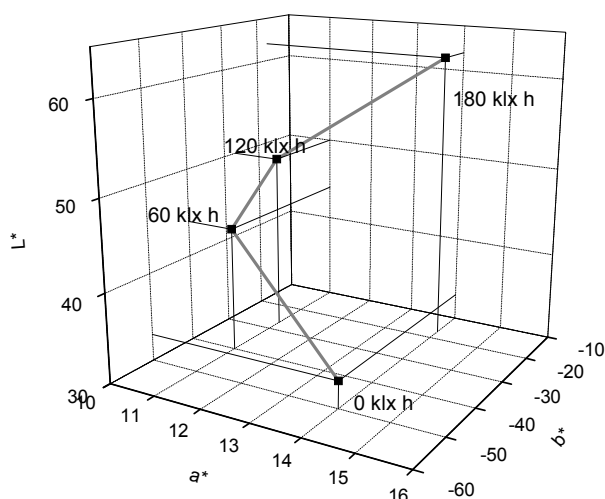
Expoziční dávka SED	Barvové souřadnice			ΔE od 0 SED
	L*	a*	b*	
0	44	49	-17	0
2	77	20	5	49
4	85	5	22	72

Na obr. 7 a v tab. II jsou popsány kolorimetrické změny UV citlivé kompozice založené na principu fotokatalytického odbourání barviva a jejich kalibrace pro dva expoziční stupně. Klíčovou vlastností této kompozice je spolehlivá a vizuálně dobře identifikovatelná barevná změna při expoziční dávkami 1 a 2 SED. Určení dávky probíhá pomocí porovnání s barevným etalonem. Barva dozimetrů se mění od sytě fialové přes růžovou do světle žluté. V tab. II jsou shrnuty typické hodnoty barvových souřadnic tohoto systému a barvová odchylka²⁴ ΔE . Přes četné výhrady a pokusy o zpřesnění je barvový prostor CIE L*a*b* akceptovaný jako standard v kolorimetrii a barvové komunikaci. Barvová odchylka ΔE vyjadřuje²⁴ rozdíl barvy mezi referencí (barva dozimetrů na začátku, tj. 0 SED a hodnoceným odstínem (1 resp. 2 SED) jako geometrickou vzdálenost mezi těmito body v prostoru L*a*b*.

Empirické pokusy s velkými vzorky zdravých pozorovatelů ukazují, že barvová odchylka $\Delta E \approx 2$ odpovídá právě postřehnutelnému rozdílu při přímém porovnání vzorku a referencie vedle sebe, pokud $\Delta E > 4$ je rozdíl zjevný i při nepřímém porovnání. Její velikost tedy objektivně potvrzuje snadnou vizuální rozlišitelnost jednotlivých expozičních stupňů. Spektrální citlivost a vysoká citlivost odezvy předurčuje tuto formulaci pro využití jako „opalovací“ dozimetr pro první pobyty na jarním slunci nebo celoroční použití osobami s velmi citlivou pletí



Obr. 8. Spotřebitelský formát dozimetrů pro bezpečnější opalování. Zprava – etalon pro kvantifikaci barevné změny, vlastní dozimetry nanosené na fólii opatřené lepicí vrstvou na rubové straně a dále návod na použití



Obr. 9. Barevná změna dozimetru pro monitorování galerijního prostředí vynesena v barvovém prostoru $L^*a^*b^*$

(fototyp 1 a 2). Kapalná formulace je optimalizována pro nanášení hladkým válcem na koronovanou bílou PET fólii a následnou adjustaci řezáním do spotřebitelského formátu (obr. 8). Robustní a inertní podložka zaručuje dobrou odolnost dozimetru ve venkovních podmínkách.

Na obr. 9 a v tab. III jsou popsány kolorimetrické změny kompozice citlivé na viditelné světlo, které způsobí blednutí dvou relativně labilních azobarviv. Klíčovou vlastností této kompozice je relativně vysoká citlivost na viditelné světlo a z ní pramenící velká rychlost odbarvení. Určení dávky i v tomto případě probíhá pomocí porovnání s barevným etalonem, přičemž barva dozimetru se z důvodu přítomnosti dvou různých barviv mění v průběhu osvitů od středně modré přes světle purpurovou, k narůžovělé. V tab. III jsou opět shrnuty typické hodnoty barvových souřadnic tohoto systému a barvová odchylka ΔE . Její absolutní velikost objektivně dokumentuje skutečnost, že barevná změna není zde tak výrazná jako v předešlém případě. To však není na závadu, protože lze předpokládat, že porovnání s etalonem bude prováděno v kontrolovaných světelných podmínkách poučeným odborným uživatelem. Jde o systém velmi vhodný pro dlouhodobé monitorování

Tabulka III

Barvové souřadnice odpovídající jednotlivým indikačním stupňům dozimetru pro monitorování galerijního prostředí

Osvit klx.h	Barvové souřadnice			ΔE od počátku
	L*	a*	b*	
0	33	14	-50	0
60	44	11	-40	15
120	50	11	-27	29
180	62	14	-17	44



Obr. 10. Balení galerijního dozimetru (maximální osvit 180 klx h) v konečné uživatelské podobě

expozičních dávek u galerijních a muzejních předmětů. Balení dozimetru v konečné uživatelské podobě představuje obr. 10.

7. Závěr

Světlocitlivé expoziční dozimetry představují mimořádně jednoduchý a laciný nástroj pro monitorování dávek dopadajícího záření pro různé oblasti použití. V této práci byly podrobněji představeny dvě z nich – dermatologické dozimetry pro varování osob před UV zářením a galerijní dozimetry pro ochranu vzácných historických nebo uměleckých artefaktů. Obecný princip jejich technického řešení je založen na využití barevné změny fotochemického reakčního systému k vizuální indikaci absorbované expoziční dávky. Základem je světlocitlivá vrstva, obsahující barviva a fotosenzibilizátory, jimiž se nastavuje citlivost detekčního systému. Vyhodnocovacím parametrem je kinetika (rychlost) barevné změny a formy barevných přechodů. Tyto parametry souvisejí s optickým charakterem barevného systému, se strukturálními, chemickými, morfologickými a fyzikálními vlastnostmi fotochemicky aktivní tenké vrstvy a s celkovou optimalizací detekčního systému. Dozimetr je navržen buď jako inkrementální dozimetr (postupná změna), nebo binární (náhlá/skoková změna). Dozimetr indikuje různé dávky na základě vizuálního porovnání s barevným etalonem přiloženým do bezprostřední blízkosti exponované fotoaktivní plochy.

Tato práce vznikla s podporou Technologické agentury České republiky v rámci 3. výzvy programu Alfa, projekt č. TA03010548.

LITERATURA

1. Bronowski J.: *Vzestup člověka*. Klub čtenářů – Odeon, Praha 1985.

2. Kohák E.: *P.S: Psové*. ISV nakladatelství, Praha 2002.
3. Mills A., Grosshans P.: *Analyst* 134, 845 (2009).
4. O'Rourke Ch., Mills A.: *J. Photochem. Photobiol. A* 216, 261 (2010).
5. Mills A., Wells N.: *Chem. Commun.* 51, 4161 (2015).
6. Whitmore P. M., Colaluca V. G., Morris H. R.: *Stud. Conserv.* 47, 228 (2002).
7. Mills A., Wells N.: *J. Photochem. Photobiol. A* 298, 64 (2015).
8. Cernigoj U., Kete M., Stagar U. L.: *Catal. Today* 151, 46 (2010).
9. Dupont A. L., Cucci C., Loisel C., Bacci M., Lavedrine B.: *Stud. Conservat.* 53, 49 (2008).
10. Bacci M., Cucci C., Dupont A. L., Lavedrine B., Piccolo M., Porcinai S.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 5687 (2003).
11. Mills A., McDiarmid K., McFarlane M., Grosshans P.: *Chem. Commun.* 11, 1356 (2009).
12. Zhang Y., Zhang J.: *Plast., Rubber Compos.* 44, 368 (2015).
13. Smith W. F., Herkstroeter W. G., Eddy K. L.: *Photo-gr. Sci. Eng.* 20, 140 (1976).
14. Launer H. F.: *Text. Res. J.* 35, 813 (1965).
15. Lennox F. G., Inglis A. S., Holt L. A.: *Text. Res. J.* 36, 837 (1966).
16. Turnbull D. J., Parisi A. V.: *Radiat. Prot. Dosim.* 149, 245 (2012).
17. CIE S 007/E-1998 (ISO 17166:1999), Erythema reference action spectrum and standard erythema dose, standard by Commission Internationale de L'Eclairage, 01/01/1999. http://www.techstreet.com/cie/standards/cie-s-007-e-1998-iso-17166-1999?product_id=121, staženo 23.5.2016.
18. ASTM G173-03(2012), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org.
19. Doll P., Shi F., Kelly S., Wnek W.: IS&T'S IP14: International Conference on Digital Printing Technologies, *Proceedings 1998*, 118.
20. Ostroushko A. A., Vilkovala N. V., Mogilnikov U. V.: *Russ. J. Gen. Chem.* 72, 1 (2002).
21. Ohtani B.: *Chem. Lett.* 37, 217 (2008).
22. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A.: *Surf. Sci. Rep.* 63, 515 (2008).
23. Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K.: *Electrochem. Commun.* 2, 207 (2000).
24. McDonald R.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 65, 93 (1982).

P. Klusoň^{a,b}, P. Dzik^c, M. Veselý^e, L. Kubáč^d, J. Akrman^d, V. Wertzová^e, K. Ettler^e, and T. Obr^f
^a*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic;* ^b*Institute for Environment, Faculty of Nature Science, Charles University in Prague;* ^c*Faculty of Chemistry, Technical University in Brno;* ^d*COC Pardubice;* ^e*Faculty of Medicine of Charles University in Hradec Králové;* ^f*Invos Svárov, Svárov):* **The Colour Clocks – Light Exposition Dosimeter Using Chemical Principles**

The primary intention of this work was to bring information on the research, development, and construction of advanced thin film light sensitive elements. They are designed to be used for direct monitoring of the time variable with the help of precisely calibrated color change induced by irradiation in variable ranges of the light spectrum. Protection of many objects of cultural heritage includes also their protection against light. The protection would not be possible without measuring the dosage of radiance, to which every such object has been exposed. Another important application area comprises the warning of users that their exposure to the UV light upon outdoor activities has passed. It was shown that the proposed principles are ideally suited for such purposes.