

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2017

Zuzana Petříčková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**OPTIMALIZACE TISKOVÝCH INKOUSTŮ PRO OZONOVÝ
DOZIMETR**

PRINTING INKS OPTIMIZATION FOR OZONE DOSIMETER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Zuzana Petříčková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1157/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Zuzana Petříčková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Michal Veselý, CSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Optimalizace tiskových inkoustů pro ozonový dozimetr

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání v oblasti ozonových dozimetrů.
2. Na základě předchozích laboratorních výsledků optimalizujte složení dozimetru k tisku sítotiskovou technikou.
3. Testujte připravené dozimetry.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Zuzana Petříčková
student(ka)

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce pojednává o možných metodách měření ozonu a specializuje se zejména na současný stav poznání opto-chemických senzorů. Detekce ozonu pomocí těchto senzorů je založená na změně jejich barvy odpovídající dávce ozonu.

Předmětem experimentální části práce je optimalizace kompozic pro přípravu ozonového dozimetru. Cílem optimalizace bylo dosáhnout výraznější barevné změny mezi jednotlivými dávkami, lepší mechanické odolnosti vrstev a regulace citlivosti kompozic vůči ozonu. Toho se docílilo změnou poměru látek v kompozicích nebo přidavkem dalších látek. Takto připravované kompozice byly testovány a výsledná kompozice byla vytištěna metodou síťotisku.

Klíčová slova

Ozonový dozimetr, ozon, optimalizace, Oranž I, stanovení ozonu

ABSTRACT

In the study various methods to measure concentration of ozone were investigated. Emphasis was placed on opto-chemical sensors, which change their colour when exposed to augmented dose of the substance.

Numerous solutions have been prepared by changing ratios of substances and were used to make ozone dosimeter. The goal was to produce highly sensitive composition which would change colour noticeably when exposed to ozone, with good mechanical properties when dried up. When the solution with required properties had been discovered, it is suitably for silk-screen printing was tested.

Key words

Ozone dosimeter, optimization, ozone, Orange I, determination of ozone

PETŘÍČKOVÁ, Z. *Optimalizace tiskových inkoustů pro ozonový dozimetr*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 49 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

Poděkování:

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Michalu Veselému, CSc., za jeho čas, odborné vedení, cenné rady a vstřícnost. Poděkování také patří celému kolektivu laboratoře 3078.

1	ÚVOD.....	7
2	CÍL PRÁCE	7
3	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
3.1	Vznik ozonu.....	8
3.2	Škodlivost přízemního ozonu	8
3.2.1	Vliv na člověka a vegetaci.....	9
3.3	Vlastnosti ozonu.....	9
3.4	Metody stanovení ozonu.....	9
3.4.1	Chemické metody.....	10
3.4.1.1	Jodometrická titrace	10
3.4.2	Fotochemické metody	10
3.4.2.1	Absorpční spektrofotometrie.....	10
3.4.2.2	Fluorescence.....	11
3.4.2.3	Chemiluminiscence	12
3.4.3	Bioindikátory.....	12
3.4.4	Elektrochemické metody	13
3.4.4.1	Amperometrické senzory	13
3.4.4.2	Konduktometrické senzory.....	13
3.4.4.3	Měření pomocí pH	14
3.5	Mechanická stabilita vrstev	14
4	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	15
4.1	Opto-chemické senzory na detekci ozonu.....	15
4.1.1	Kolorimetrické metody.....	15
4.1.1.1	Indigoidní barviva	15
4.1.1.2	Azobarviva	16
4.1.2	Ozonový detekční proužek s barvivem Indigo trisulfonát	16
4.1.3	Ozonový detekční proužek s barvivem Indigo karmín.....	17
4.1.4	Ozonový detekční proužek s barvivem Oranž I	18
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	20
	Použitá zařízení.....	20
	Použité chemikálie	20
	Použitý software.....	20
5.1	Příprava kompozic	21
5.1.1	Příprava kompozic s barvivem Oranž I	21
5.1.1.1	Příprava zásobních roztoků kalibračních činidel C a F	21
5.1.2	Příprava kompozic s Oranž I a dalšími barvivy	21
5.1.3	Nanesení vrstev a sušení.....	23
5.1.4	Měření spekter vzorku.....	23
5.1.5	Expozice ozonem	23
5.1.5.1	Aparatura na vyvíjení ozonu	23
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	25
6.1	Zpracování výsledků	25
6.2	Výpočet dávky ozonu.....	25

6.3	Optimalizace dozimetřů pro výraznější barevnou změnu mezi dávkami.....	26
6.3.1	Kompozice K1.....	26
6.3.2	Kompozice K2.....	28
6.3.3	Kompozice K3.....	29
6.3.4	Kompozice K7.....	29
6.3.5	Kompozice K8.....	30
6.3.6	Kompozice K9.....	31
6.3.7	Kompozice K10.....	32
6.4	Optimalizace vrstvy z hlediska mechanické odolnosti suché vrstvy.....	33
6.4.1	Kompozice číslo K4	33
6.4.2	Kompozice K5.....	34
6.4.3	Kompozice K6.....	35
6.5	Optimalizace reakce mezi ozonem a kompozicí suché vrstvy	37
6.5.1	Kompozice K11 až K15	37
6.5.2	Kompozice K16.....	40
6.5.3	Kompozice K17.....	42
7	ZÁVĚR	46
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	47
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	49

1 ÚVOD

Ozon je unikátní molekulou, jehož chemie má hluboký dopad v mnoha oblastech naší společnosti. Tento dopad může být jak pozitivní, tak i negativní [1].

Je jedním z plynů vyskytujícím se přirozeně v atmosféře. Rozděluje se na ozon stratosférický, který se vyskytuje v horní části atmosféry, a troposférický, který je blízko povrchu země, tedy ve spodní části atmosféry. Ve stratosféře je jeho přítomnost velice důležitá, jelikož slouží jako přirozená ochrana proti škodlivému ultrafialovému záření, kde tvoří ochrannou ozonovou vrstvu. Ozon se ve spodní části atmosféry nachází ve formě fotochemického smogu, který má účinky již škodlivé. V troposféře může vznikat spalováním fosilních paliv například z automobilového provozu nebo díky průmyslu, ale i používáním laserových tiskáren. Velké koncentraci přízemního ozonu čelí zejména oblasti v závětrí velkých průmyslových aglomerací díky rozrůstajícímu se průmyslu. V posledních letech dochází k velkému nárůstu koncentrace troposférického ozonu, a proto přitahuje stále větší pozornost odborníků [1], [2], [3].

Ozon je to toxický, reaktivní plyn s oxidačními účinky a jeho nadměrná expozice může způsobit celou řadu problémů. Má nepříznivý dopad na lidské zdraví, plodiny, přírodní vegetaci a venkovní materiály. Proto je jeho detekce velice důležitá. Ozon je obvykle sledován pomocí přístrojů, které jsou velmi drahé, běžně nepřístupné a jejich vyhodnocení je časově náročné. Alternativním řešením může být zhotovení jednoduchého, levného, malého a přenosného opto-chemického senzoru. Expozice senzoru, takzvaného ozonového dozimetru, ozonem způsobí změnu barvy, která pak odpovídá dávce ozonu. Barevná změna je poté vyhodnocena pomocí přiloženého etalonu.

Experimentální práce vedoucí k vytvoření tištěných dozimetrů byly součástí projektu COST a s ohledem na závazky řešitelů projektu není možné uvést klíčové složky těchto dozimetrů.

2 CÍL PRÁCE

Cílem této práce je vypracovat literární rešerši shrnující současný stav poznání v oblasti ozonových dozimetrů. Dalším úkolem je na základě předchozích laboratorních výsledků optimalizovat složení dozimetru k tisku sítotiskovou technikou a testovat připravené dozimetry.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Vznik ozonu

Fotolýzou oxidu dusičitého (NO_2) vzniká oxid dusnatý (NO) a reaktivní kyslík (O), který reaguje s molekulou kyslíku (O_2) za tvorby ozonu (O_3). Pokud zároveň dochází k oxidaci NO ozonem, je výsledkem rozklad O_3 a v takovém případě nastává rovnovážný stav. Jeho tvorba je také iniciovaná v atmosféře ultrafialovým (UV) zářením, při ozáření O_2 . UV záření dodá energii molekule kyslíku, čímž ji dostane do excitovaného stavu. V excitovaném stavu se molekula rozpadá na jednotlivé atomy reagující s O_2 za vzniku tříatomového kyslíku [4], [2].

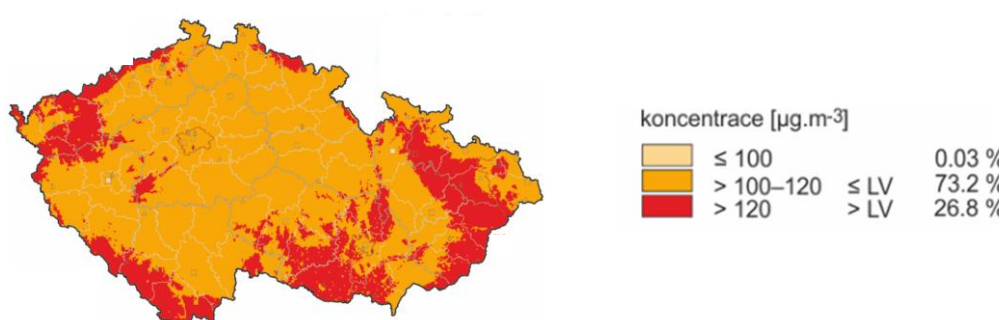


Ke zvýšené koncentraci O_3 dojde tehdy, pokud je NO oxidován na NO_2 jinou látkou, která reaguje s NO rychleji než ozon. Mezi tyto látky patří například těkavé organické sloučeniny (VOCs) [4]. Uhlovodíky s výjimkou methanu (NMHCs) a karbonylové sloučeniny jsou hlavním zdrojem VOCs v atmosféře. NMHCs a karbonylové sloučeniny jsou vylučovány z průmyslových procesů, motorových vozidel a mnoha dalších zdrojů [5].

Ozon je označován za sekundární znečišťující látku, jelikož nemá vlastní emisní zdroj. Nevzniká tedy přímo, ale fotochemickou reakcí těkavých organických látek (VOCs) a oxidů dusíku (NO_x) [2].

3.2 Škodlivost přízemního ozonu

Mezinárodní standardy v oblasti bezpečnosti a ochrany zdraví doporučují, aby průměrná hodnota koncentrace ozonu ve vzduchu nepřekročila 0,05–0,10 ppm. Nadměrná expozice ozonu může totiž způsobit celou řadu nepříznivých dopadů na rostliny a zdraví člověka [6]. Jak lze vidět z Obr. 1, je běžné, že dochází k překročení povolené koncentrace ozonu i na území České republiky.



Obr. 1 *Denní 8 hodinový klouzavý průměr (průměry pro daný typ stanice) koncentrace přízemního ozonu v průměru za 3 roky (2013-2015), kde LV (Limit Value) – limitní hodnota, daná legislativně, jejíž překročení způsobuje prokazatelné negativní účinky na lidské zdraví [7].*

3.2.1 Vliv na člověka a vegetaci

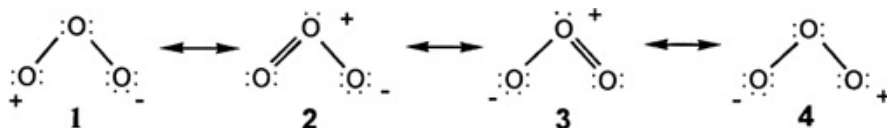
Ozon se vyznačuje vysokým toxickým účinkem při překročení povolených hodnot. Jeho inhalace může vyvolat chronické poškození plic a při vysokých koncentracích může způsobit plicní edém až smrt. Při kontaktu s kůží, očima nebo sliznicemi v kapalně fázi může dojít k popáleninám a v krajních případech i ke smrti.

Rostliny vystavené nadměrné expozici přízemního ozonu trpí hnědnutím až nekrotickým černáním listů. U jehličnanů se projevuje žloutnutím jehlic. Do rostliny proniká přes průduchy, kde působí jako oxidační činidlo, poruší membrány a sníží obsah chlorofylu. Vlivem vznikajících radikálů v důsledku jeho rozpadu dojde k destrukci buňky. Může inhibovat fotosyntézu, respiraci nebo růst, což snižuje výnos při sklizni [2].

3.3 Vlastnosti ozonu

Ozon je nestabilní tříatomová alotropická modifikace kyslíku. Za běžných podmínek je bezbarvý až namodralý plyn, kondenzuje do tmavě modré tekutiny nebo modro-černých krystalů. Má charakteristický zápach už při nízkých koncentracích. Jeho molekulová hmotnost je 47,997 g/mol. Bod varu má při teplotě $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$ a bod tání při $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Vyznačuje se lomenou strukturou s úhlem $116^{\circ}49'$. Rezonanční strukturu ozonu můžeme vidět na Obr. 2. Má strukturu dipólu a může se tedy chovat jako elektrofil i nukleofil. Ve většině případů se však v reakcích vystupuje jako elektrofilní činidlo.



Obr. 2 Rezonanční struktura ozonu [1].

Je tepelně nestabilní, reaktivní a chová se jako silný oxidant. Díky těmto vlastnostem se dá využít při dezinfekci a sterilizaci. Využívá se k dezinfekci vody, kdy se rozkládá na kyslík, bez vzniku dalších vedlejších produktů. Využití má i v čištění vzduchu, kde ničí mikroorganismy a pachy kvůli svým baktericidním účinkům. V průmyslu se používá při oxidaci, v textilním a papírenském průmyslu k bělení. Při teplotním šoku hrozí nebezpečí výbuchu [1], [8], [9].

3.4 Metody stanovení ozonu

Ozon je běžně monitorován pomocí spektroskopických metod a polovodičových senzorů. Metody stanovení jsou stabilní a spolehlivé, jejich použitelnost má však jisté nevýhody. Přístroje mohou být drahé a rozměrné se složitým a časově náročným vyhodnocením. Polovodičové senzory mají omezený rozsah pro stanovení vzorků a měření je rušeno dalšími plyny. S výjimkou přímé elektrochemické spektroskopické nebo UV absorpční techniky

je rozvoj analytických metod omezen. Omezení je způsobeno jeho vysokou reaktivitou, kvůli které nemůže být shromážděn a uchován. V současnosti dochází k rozvoji pasivních detektorů pro detekci ozonu [10], [11].

3.4.1 Chemické metody

Chemické stanovení ozonu je dvou krokové. Prvním krokem je reakce ozonu se specifickým činidlem ve vhodném prostředí. Poté se stanoví produkty reakce vhodnou technikou. Chemické metody jsou alternativou pro nízkonákladové monitorování ozonu. Jejich nedostatkem je absolutní stanovení, rušení dalšími oxidanty a malá detekční citlivost. Další nevýhodou může být pracná příprava vzorků, což zvyšuje možnost kontaminace [11], [12].

3.4.1.1 Jodometrická titrace

Jodometrická titrace je nejstarší metodou stanovení ozonu. Její výhoda spočívá v přesném a absolutním stanovení ozonu, neumožňuje však průběžné měření. Stanovení je založeno na reakci ozonu s alkalickým roztokem jodidu draselného (KI).



Z jodidu se uvolní jód (I_2), který zbarví roztok žlutohnědě. Jodid se pak stanoví titrací thiosíranu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) v kyselém prostředí.



Při redukci jodu na jodid (I^-) dojde k odbarvení žlutohnědého roztoku. Pro větší přesnost určení bodu ekvivalence se do reakce přidává těsně ke konci titrace škrobový maz, který zbarví roztok do modra, odbarvení je pak výraznější [13].

3.4.2 Fotochemické metody

Fotochemické metody využívají absorpci záření v UV oblasti. Oproti chemickým metodám mají tu výhodu, že umožňují kontinuální stanovení ozonu. Kromě absorpce UV záření ozonem dochází i k absorpci dalších látek [13].

3.4.2.1 Absorpční spektrofotometrie

Ozon silně absorbuje záření v UV oblasti, proto je absorpční spektrofotometrie nejpoužívanější fotochemickou metodou k jeho stanovení. Absorpční maximum ozonu je při vlnové délce 254 nm. Stanovení probíhá kontinuálně, toho se dá využít při regulaci ozonu ozonizátorem. Kromě absorpce UV záření ozonem dochází i k absorpci dusíku a jeho oxidů [13].

Měří se absorpce záření při vlnové délce 254 nm kyvetou o definované délce (l), obsahující vzorek plynu. Zdroj záření je obvykle nízkotlaká rtuťová UV lampy. Molární absorpční

koeficient (A) má hodnotu $3000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ při vlnové délce 254 nm, a tak můžeme z Lambert-Beerova zákona vypočítat koncentraci (c).

$$I = I_0 \cdot 10^{-Acl} \quad (6)$$

Musí se však brát v potaz vliv tlaku a teploty, kdy může dojít ke značně rozdílným výsledkům, proto se koncentrace ozonu řeší pomocí rovnice, která zahrnuje i hodnoty tlaku a plynu:

$$C = \log \frac{I_0}{I} \cdot G \cdot \frac{T}{T_N} \cdot \frac{P_N}{P}, \quad (7)$$

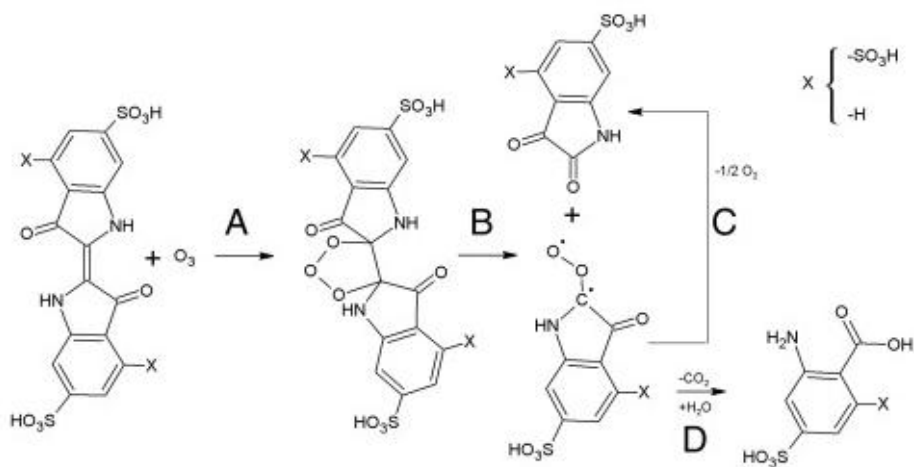
kde G je určeno při kalibraci a nastavení citlivosti analyzátoru, rovnice je normovaná na $T_N = 273,15 \text{ K}$ a $P_N = 1,0123 \text{ bar}$. Koncentrace se pak udává v hodnotách g/Nm^3 [14].

3.4.2.2 Fluorescence

Reakce je založena na ozonolýze barviva Indigo trisulfonát (ITS). ITS obsahuje dvojnou vazbu mezi uhlíky, se kterou reaguje ozon a tím dochází k blednutí barviva. Výsledkem reakce je isatinsulfonát a sulfonanthranilát, který vykazuje fluorescenci.

Roztok ITS obsahuje deionizovanou vodu, Indigo trisulfonát draselný a ethylen glykol. Roztok se impregnuje na celulózové filtry. Je potřeba provést dvě měření. Jedno měření z roztoku, ve kterém byl extrahován filtr použitý jako blank. V druhém se pak měří roztok extrahovaný ze vzorku

Samotné roztoky ITS nefluoreskují, ale fluoreskují až produkty reakce mezi ITS a ozonem. Maximální fluorescenční signál ve vlnové délce 400 nm je přímo úměrný množství ozonu, se kterým reaguje ITS. Mechanismus reakce alkenů a ozonu v plynné fázi není ještě zcela vysvětlen. Ví se však, že prvním krokem je navázání ozonu na dvojnou vazbu, čímž se získá nestabilní molozonid a dále vzniká karbonyl a biradikál (Criegeeův meziprodukt). Schéma degradace ITS je vidět na Obr. 3 [11].



Obr. 3 Reakční schéma ozonolýzy ITS. A: molozonid, B: vznik isatinu a Criegeova intermediátu, C: vznik isatinu, D: dekarboxylace, navázání vody a vznik anthranilu [11].

3.4.2.3 Chemiluminiscence

Chemiluminiscence je definovaná jako emise světla (ultrafialového, viditelného nebo infračerveného záření), která vznikla chemickou reakcí. Reakcí vznikne intermediát v excitovaném stavu a při návratu do základní energetické hladiny ztratí část své energie vyzářením světla. K reakci může dojít v plynné, kapalně i pevné fázi. Chemiluminiscence v kapalně fázi nachází využití v analytických aplikacích. V plynné fázi se využívá při sledování sloučenin v atmosféře, jako je ozon, sloučeniny síry nebo oxidy dusíku.

Stanovení ozonu pomocí organických barviv

Mechanismus chemiluminiscenční reakce s organickým barvivem a ozonem není zcela vysvětlen, je však citlivý a dobře stanovitelný. Při reakci vznikne reaktivní energeticky bohatý meziprodukt, který reaguje s ozonem.

Rhodamin B je jedním z možných barviv pro stanovení ozonu. Díky jeho špatné stabilitě závisující na teplotě, tlaku a vlhkosti se k němu přidává kyselina gallová. Kyselina zvýší stabilitu a zabrání oxidaci. Stejně tak můžeme použít Methylenovou violet, Safranin O, Eosin Y nebo Fluorescein. Pro měření nízkých koncentrací ozonu se využívá Indigo karmín.

Stanovení v plynné fázi

Ozon ve vzduchu může být měřen chemiluminiscenční reakcí ozonu s ethenem (C_2H_4) při vlnové délce 440 nm nebo oxidem dusnatým. Při reakci ozonu s C_2H_4 jsou vzniklé produkty v excitovaném stavu a vytváří chemiluminiscenci úměrnou koncentraci ozonu.



Jinou alternativou je chemiluminiscence emitovaná při reakci ozonu s oxidem dusnatým, kdy je měřena intenzita emitovaného světla při vlnové délce větší než 600 nm.



Tyto metody jsou velice citlivé s výhodou rychlé odezvy, kdy reakce proběhne za pár milisekund. Reakce je specifická [15].

3.4.3 Bioindikátory

Různé druhy cévnatých rostlin vykazují typické příznaky, a to zejména na listech v případě, když jsou vystaveny ozonu, čehož se dá využít jako relativních bioindikátorů kvality ovzduší v určité oblasti. Využívá se jich většinou v místech, kde není k dispozici mechanické monitorování ozonu. Jedním z příkladů takových rostlin může být *Nicotiana tabacum*. Je však důležité brát v potaz další příznaky, které mohou rostlinu ovlivnit, proto je vhodné výsledky dále porovnávat například s pasivními detektory. Dalšími indikujícími rostlinami může být svída krvavá, bez červený, olše šedá, vinné révy a mnoho dalších [16], [17].

3.4.4 Elektrochemické metody

Elektrochemická detekce ozonu přináší značné výhody v porovnání s ostatními analytickými metodami. Vyhodnocení je rychlé a díky miniaturizaci je možné provádět měření i venku [18]. Přímé stanovení ozonu v plynné fázi je možné pomocí senzorů na bázi filmů polovodivých oxidů. Příkladem jsou konduktometrické senzory nebo amperometrické detektory pro plynný ozon [19].

3.4.4.1 Amperometrické senzory

Pro amperometrické plynové senzory se používají elektrody ze zlata a platiny. Elektrody umožňují široký pracovní rozsah potenciálové škály s vysokou elektrokatalytickou aktivitou. Pracovní potenciál je limitován oxidací a redukcí elektrolytu. Pokud měření probíhá se vzduchem je limitován i oxidací kyslíku. Měření se provádí za amperometrických podmínek, kdy je aplikován stálý potenciál. Konvenční plynné amperometrické senzory jsou obvykle založeny na porézních polymerech (polytetrafluorethylen) s pracovní elektrodou na zadní straně, která je v kontaktu s inertním roztokem elektrolytu [19].

Byly popsány amperometrické senzory monitorující ozon v plynném médiu. Skládají se ze zlaté porézní pracovní elektrody zavedené do vzorku analytu. Pracovní elektroda je uložena na povrchu iontově výměnné membrány, která slouží jako polymerní elektrolyt. Druhá strana membrány čelí vnitřnímu roztoku elektrolytu obsahující pomocnou (protielektrodu) a referenční elektrodu. Při amperometrickém měření se aplikuje potenciál do cely, ve které protéká ozon s kyslíkem [20].

3.4.4.2 Konduktometrické senzory

Tenký film oxidu cínitého (SnO_2) a oxidu inditého (In_2O_3) je považován za materiál vhodný pro konduktometrické senzory. Hlavní nevýhodou těchto polovodivých senzorů je jejich špatná selektivita a potřeba zvýšené teploty. Výhodou je však jejich vysoká citlivost, malé rozměry a nízké výrobní náklady. Polovodičové senzory jsou vhodné pro dlouhodobé monitorování.

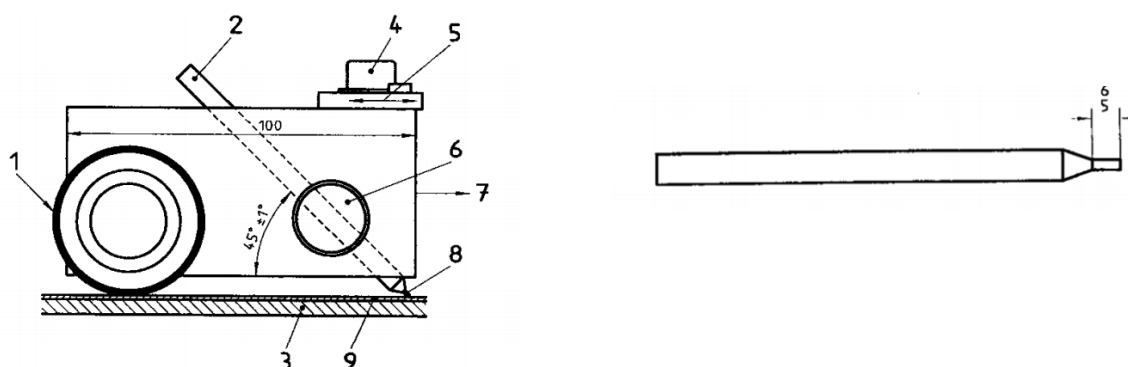
Principem je změna elektrofyzikálních charakteristik citlivé vrstvy v důsledku změny složení analyzovaného plynu. Charakteristickým rysem senzorů, který závisí na koncentraci nečistot plynu, je elektrická vodivost citlivé vrstvy. Citlivá vrstva se skládá z polykrystalického filmu polovodivého oxidu kovu. Výstupním signálem je buď odpor citlivé vrstvy, nebo její napětí. Odpor vrstvy se zvyšuje nebo snižuje v závislosti na typu znečištění (donor nebo akceptor elektronu) a typu polovodiče (n nebo p). V případě, že jsou akceptorové částice (O_2) adsorbovány na povrch polovodiče typu n , odpor vzroste (akceptorový signál). U adsorpce donorových částic (H_2) se signál naopak snižuje (donorový signál). U p -typu polovodičů je závislost reverzní. Polovodič obsahuje měřicí elektrody a zahřívač, který je potřebný, protože chemisorpce na povrchu je závislá na teplotě. Elektrody jsou potaženy citlivou vrstvou [21].

3.4.4.3 Měření pomocí pH

Tato metoda je založená na sledování zvýšení pH v důsledku reakce ozonu ve vodném nepufrovaném roztoku jodidu draselného. Během reakce vznikají hydroxylové ionty, kdy zvýšení pH o hodnotu 0,01 odpovídá koncentraci ozonu o hodnotě $2,3 \cdot 10^{-9}$ M. Nedostatkem metody je citlivost na přítomnost stopových množství kyselých nebo zásaditých plynů vzorku vzduchu, jako je kyselina chlorovodíková nebo amoniak [22].

3.5 Mechanická stabilita vrstev

Pro zjištění tvrdosti vrstev byl proveden tužkový test podle mezinárodního standardu ISO 15184:1998 (E). Zkouška je definovaná jako odolnost vrstvy proti vrypu tužky o definovaném tvaru a tvrdosti. Interval tvrdosti tužek je od 9B (nejměkčí) do 9H (nejtvrdší). Tužky jsou ořezány na úhel 90° (Obr. 4). Princip testu spočívá v uchycení tužky nad povrchem testovaného vzorku pod úhlem 45° a tužka je sunuta po vrstvě. Začíná se s měkkými tužkami a postupně se zvyšuje jejich tvrdost. Poslední tužka, která neudělá rýhu do vrstvy, odpovídá její tvrdosti. Zkouška se provádí zařízením z kovu opatřeným dvěma kolečky (Obr. 4). Uprostřed zařízení je otvor pro tužku. Po vložení tužky do otvoru se zařízení zaaretuje tak, aby bylo ve vodorovné poloze a tím bylo dosaženo zatížení na hrotu tužky 750 g [23].



Obr. 4 Schéma zařízení z kovu a ukázka správně ořezané tužky [23].

4 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

4.1 Opto-chemické senzory na detekci ozonu

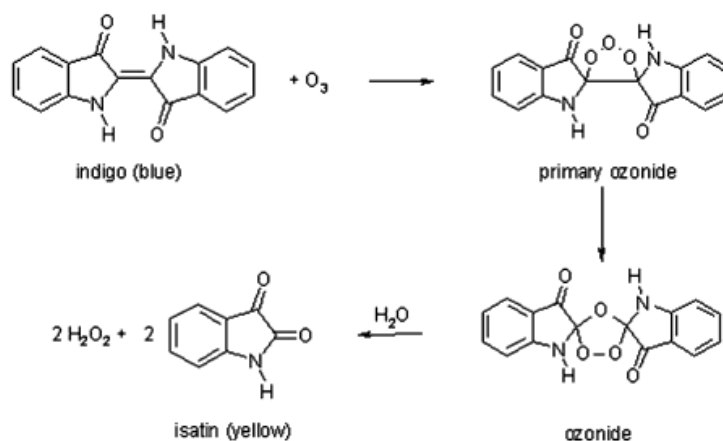
Opto-chemické senzory jsou vyrobeny z materiálů, které vykazují absorbanční nebo reflektanční změny po expozici ozonem. Tyto vlastnosti mají potenciál ve vyvinutí jednoduchého, nízkonákladového a kompaktního senzoru. V případě vysokých koncentrací je reverzibilita odezvy velice nízká, protože ozon je plyn se silnými oxidačními účinky. Princip těchto metod vychází z kolorimetrického stanovení ozonu [24].

4.1.1 Kolorimetrické metody

Detekce je založená na změně barvy vrstvy po expozici ozonem. Odstín barvy pak indikuje koncentraci ozonu. Rozvoj kolorimetrických metod je založen zejména na odbarvení derivátů Indiga a azobarviv. Citlivost vůči ozonu vykazují i antrachinonové nebo trifenylmethanové barviva [12].

4.1.1.1 Indigoidní barviva

Reakce Indiga s ozonem je užitečná pro kvantitativní analýzu ozonu. Ozon atakuje centrální dvojnou uhlíkovou vazbu Indiga za vytvoření nestabilního ozonidu, který vede k tvorbě dvou molekul isatinu (Obr. 5). Tato reakce způsobí, že původně modrá barva Indiga se změní na žlutou barvu isatinu. Příkladem indigoidních barviv může být Indigo karmín nebo Indigo trisulfonát [25].

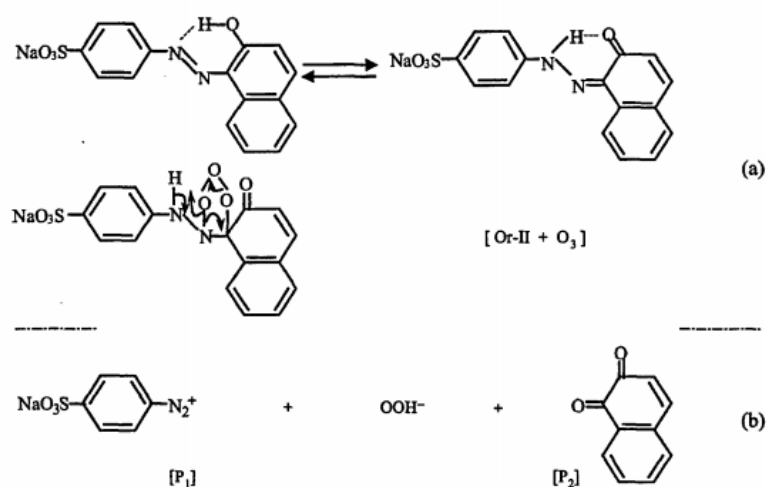


Obr. 5 Mechanismus ozonolýzy Indiga [25].

4.1.1.2 Azobarviva

Azobarviva jsou rozsáhlou skupinou barviv, které vznikají kopulační reakcí. Patří mezi nejčastěji používaná barviva v průmyslu a vykazují citlivost vůči ozonu. Řadí se mezi organické sloučeniny obsahující azo skupinu ($-N=N-$) nejčastěji vázanou k substituovanému benzenovému nebo naftalenovému kruhu [26].

Na ozonolyze barviva Oranž II můžeme vidět, že v prvním kroku ozon přímo atakuje dvojnou azo vazbu elektrofilní substitucí (Obr. 6). Druhým krokem je oxidace produktů z první reakce. První fázi oxidace Oranž II můžeme vidět v části (a), kdy jedna tautomerní forma azobarviva vystavuje nukleofilní centrum azoskupiny, které atakuje přímo ozon. Sloučeniny (P1) a (P2) jsou hlavními intermediáty [27].



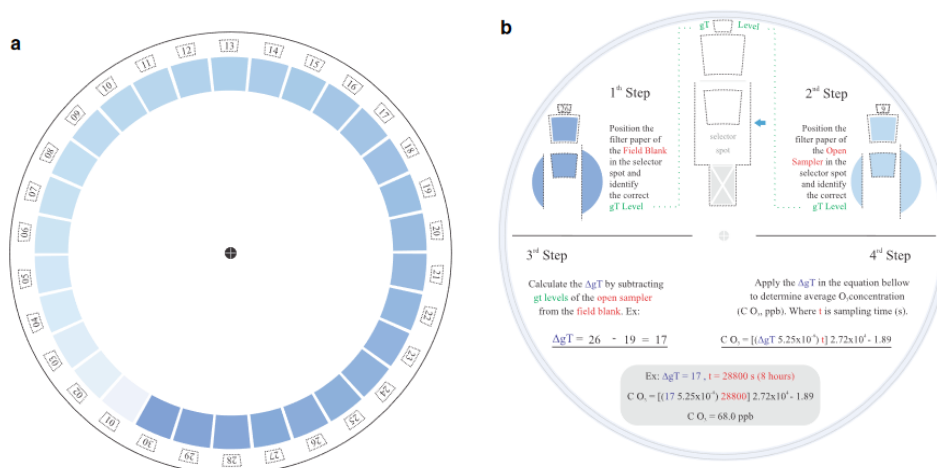
Obr. 6 Dvě tautomerní formy molekuly, (a) mechanismus první fáze oxidace ozonem, (b) meziprodukty získané z první fáze oxidace Oranž II [27].

Obecné schéma štěpení azobarviva ozonem [27]:



4.1.2 Ozonový detekční proužek s barvivem Indigo trisulfonát

Stanovení přízemního ozonu je založeno na odbarvení Indigo trisulfonátu. Ozon štěpí dvojnou vazbu uhlíku molekuly barviva a výsledkem štěpení je žlutý až bezbarvý produkt. Množství ozonu se dá určit vizuálně. Exponovaný proužek se přiloží ke standardní barevné škále (Obr. 7), kde každá barva odpovídá určité koncentraci ozonu. Je možné měřit koncentrace v rozsahu od 2 do 97 ppb s intervalem 3 ppb.



Obr. 7 Sada testovacího kolečka pro vizuální kontrolu stanovení ozonu, kde a: standardní barevná škála s 30 odstíny, b: návod k použití [12].

Jako podklad byl použit celulóзовý filtr. Roztok Indiga byl připravena z 12,4 mg Indigo trisulfonátu draselného, 5 ml ethylen glykolu a doplněn vodou na 10 ml. Do centra filtru byl po kapkách aplikován připravený roztok, který se šířil skrz filtr vztlínáním.

Indigo trisulfonát však může část své barvy ztratit vlivem světla nebo tepla, proto byla srovnávací škála pro porovnání s exponovanými vzorky vytištěna jako obrázek [12].

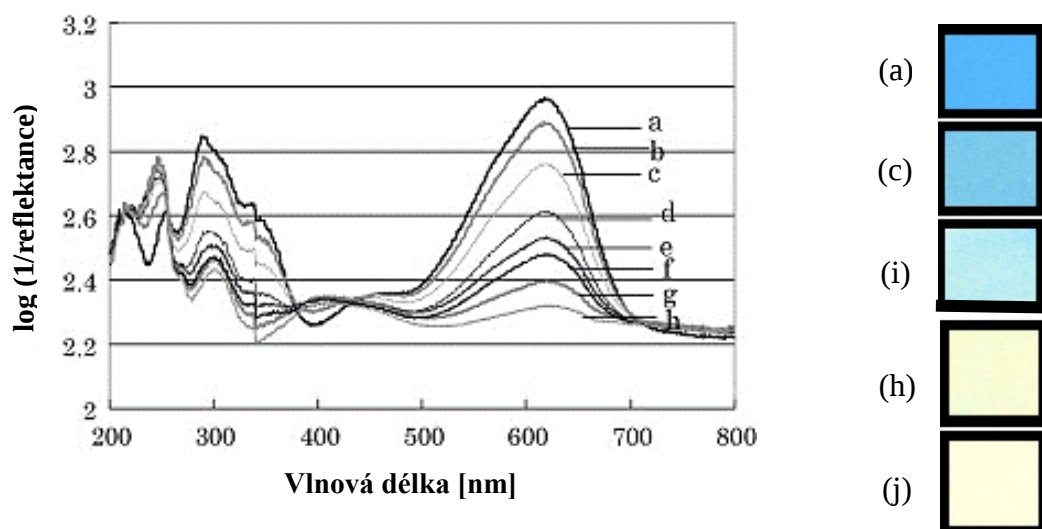
4.1.3 Ozonový detekční proužek s barvivem Indigo karmín

Pro detekci ozonu byl zhotoven vysoce citlivý proužek. Principem je reakce ozonu s Indigo karmínem. Výsledkem je vyblednutí modrého proužku, což se stanoví změřením reflektance. Stupeň odbarvení se zkoumal na přidavku zvlhčovačla a kyseliny v různých poměrech.

Nejprve se testoval stupeň odbarvení přidavkem jednotlivých zvlhčovačel (glycerol, propylen glykol a ethylen glykol). Vzorky obsahovaly zvlhčovačla v rozmezí obsahu od 0 do 60 % v roztoku spolu s Indigo karmínem a kyselinou octovou. Zvlhčovačla silně ovlivňovaly odezvu na ozon. Nejlepší odezvu vykazoval glycerol, s jehož rostoucím množstvím se zvyšovala citlivost proužku k ozonu, nejvyšší byla zaznamenána u 20 % obsahu glycerolu v roztoku a při dalším zvyšování jeho obsahu začala odezva klesat.

Testy s kyselinou octovou, propionovou, mléčnou a citronovou s různým obsahem dopadly téměř se stejnou odezvou. Zaměřilo se tedy na tenzi par kyselin. Vysoká tenze par způsobí vypařování a dojde ke změně složení roztoku. Nejnížší tenzi par měla kyselina citronová, proto byla vybrána jako vhodná kyselina

Nejvhodnější roztok obsahoval 0,045 g Indigo karmínu, 3,5 g kyseliny citronové, 12,5 g glycerolu a vše bylo doplněno vodou na 50 g. Zkoumal se stupeň odbarvení proužku po kontaktu s ozonem o průtoku 80–90 ppb po dobu 8 hodin. Změnu barvy během expozice znázorňuje Obr. 8. Graf ukazuje reflektanční změny ve spektrech. Pík byl při vlnové délce 618 nm, který klesal se zvyšující se dávkou ozonu v čase Obr. 8 [28].



Obr. 8 Změna barvy a reflektančních spekter proužku po vystavení ozonu s dávkou: (a) 0 ppb $\times$ h, (b) 64 ppb $\times$ h, (c) 129 ppb $\times$ h, (d) 193 ppb $\times$ h, (e) 238 ppb $\times$ h, (f) 287 ppb $\times$ h, (g) 350 ppb $\times$ h a (h) 416 ppb $\times$ h, (i) 268 ppb $\times$ h a (j) 640 ppb $\times$ h [28].

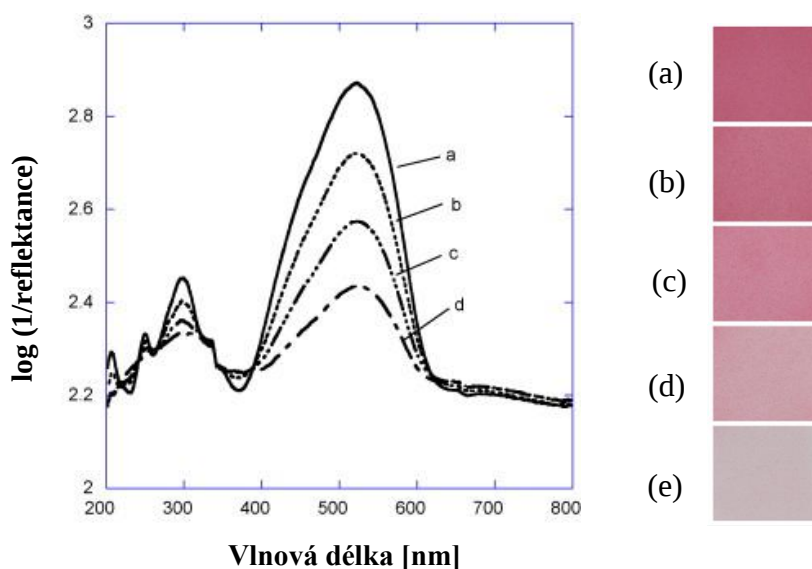
4.1.4 Ozonový detekční proužek s barvivem Oranž I

Tento detekční proužek využívá reakce ozonu s azobarvivem Oranž I. Odbarvení se testovalo na vlivu pH a zvlhčovadla. Stanovení bylo provedeno měřením reflektančního spektra proužku.

Pro zjištění stupně odbarvení vlivem zvlhčovadla byly připraveny roztoky s různým množstvím glycerolu (od 0 do 40 hm %), ke kterému se přidal Oranž I a hydroxid sodný. Pro odbarvení vlivem změny pH byly připraveny roztoky s Oranž I, glycerolem a činidly měnícími pH roztoku (hydroxid sodný, kyselina citronová a bez činidla).

Bylo zjištěno, že pH roztoku silně ovlivňuje citlivost k ozonu. Při pH větším než 11,5 byla citlivost k ozonu velice vysoká. Při pH menším než 10 měly proužky velice nízkou odezvu a při pH menším než 7 dokonce neměly odezvu žádnou. Barva zásaditých vzorků měla růžovou barvu s píkem při vlnové délce 520 nm. Kyselé a neutrální vzorky byly oranžové s píkem při 475 nm. Roztoky s glycerolem vykazovaly vysokou citlivost do 20 hm % a nad 30 hm % se začala odezva zhoršovat.

Výsledný roztok obsahoval 0,034 g Oranž I, 5 ml hydroxidu sodného a 10 g glycerolu, vše bylo doplněno vodou na 50 g. Vzorek byl exponován tři hodiny, s průtokem ozonu 95 ppb. Z grafu (Obr. 9) je vidět změna reflektančních spekter po vystavení proužku ozonem. Se zvyšující se dávkou ozonu s časem začaly píky ve vlnové délce 520 nm klesat. Na obrázku (Obr. 9) můžeme vidět, jak klesající píky změnily barvu detekčního proužku [10].



Obr. 9 Změna barvy a reflektančních spekter proužku po vystavení ozonu s dávkou: (a) 0 ppb x h, (b) 84 ppb x h, (c) 182 ppb x h, (d) 296 ppb x h, (e) 501 ppb x h [10].

V současné době dochází k rozvoji pasivních senzorů založených na kolorimetrickém stanovení ozonu. Chování senzorů vůči ozonu ovlivňuje zejména vliv pH připravovaných roztoků a přidavek zvlhčovadel. Dále je zapotřebí přidat látky ve správném poměru.

Oproti klasickým metodám se nabízí možnost rozšíření senzorů pro širokou škálu spotřebitelů díky jeho nízkým nákladům. Jsou vysoce citlivé a jednoduché. Nepotřebují zdroj energie jako některé přístrojové techniky. Nevýhodou však je, že koncentrace ozonu se dá určit jen jako průměrná dávka za určitou periodu. Některá barviva, která reagují s ozonem, mají nevýhodu v tom, že jsou citlivá i vůči světlu, tudíž může dojít k nepřesnému stanovení. Opto-chemické senzory mají díky svým vlastnostem potenciál pro další rozvoj.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Použitá zařízení

- Výbojový vyvíječ ozonu, Lifetech
- Spektrofotometr Maya 2000 PRO, Ocean Optics
- Spektrofotometr Eye One Extreme, X-Rite
- Kombinovaný zdroj záření DT-MINI-2-GS, Ocean Optics
- Analytické digitální váhy SPB 32, Scaltec
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology
- Ultrazvuková lázeň PS 02000A Ultrasonic
- Automatický aplikátor filmu TQC
- Natahovací pravítko dle Bakera Elcometer 3520/1, Gamin
- Sítotiskový poloautomat RokuPrint 05

Použité chemikálie

- Barviva: Oranž I (OI), Krystalová violet' (KV), měďnatý ftalocyanin (CuFTC), Methylenová modř (MM), Polymon blue (PB)
- Ethanol (Et)
- Práškové plnivo A (PP-A)
- Lak CH (L-CH)
- α -terpineol (α -Trp)
- Kalibrační činidlo C (KČ-C)
- Kalibrační činidlo D (KČ-D)
- Kalibrační činidlo F (KČ-F)
- Jodid sodný

Použitý software

- Microsoft Office Word
- Microsoft Office Excel
- GretagMacbeth KeyWizard V2.5-Eye-One
- Oceans OpticsSpectra Suite

5.1 Příprava kompozic

Bylo připraveno celkem 17 kompozic, které byly namíchány z barviva (Oranž I, Krystalová violet, Methylenová modř, Polymon blue a měďnatý ftalocyanin), rozpouštědla (ethanol a kalibrační činidlo D), práškového plniva A (PP-A), laku CH (L-CH), kalibračního činidla C (KČ-C), α -terpineolu (α -trp) a kalibračního činidla F (KČ-F).

5.1.1 Příprava kompozic s barvivem Oranž I

Kompozice obsahující jedno barvivo, a to Oranž I, byly připraveny podle stejného postupu. V prvním kroku bylo naváženo určené množství práškového barviva na analytických vahách do váženek. Z váženek bylo barvivo pomocí rozpouštědla kvantitativně převedeno do kádinky. Připravený roztok byl dán do ultrazvukové lázně, aby se barvivo rozpustilo. Poté bylo přidáno práškové plnivo A a nakonec se přidal lak CH. Kompozice byla opět vložena do ultrazvukové lázně. Tímto způsobem byly připraveny kompozice K1 až K6.

Do kompozice K11 až K15 byl přidán navíc α -terpineol. Kompozice K16 a K17 obsahovaly navíc roztok kalibračního činidla F a roztok kalibračního činidla C. Složení vytvořených inkoustů je popsáno v tabulce (Tabulka 1).

5.1.1.1 Příprava zásobních roztoků kalibračních činidel C a F

Navážené množství KČ-C (4,2 g) se rozpustilo v ethanolu (3 ml) a kalibračním činidlu D (3 ml). Pipetovaný objem 0,1 ml roztoku kalibračního C pak tedy obsahoval 0,07 g KČ-C.

Obdobně se postupovalo při přípravě zásobního roztoku kalibračního činidla F. KČ-F (0,75 g) se rozpustilo v ethanolu (5 ml). Objem 0,1 ml zásobního roztoku poté obsahoval 0,015 g KČ-F.

5.1.2 Příprava kompozic s Oranž I a dalšími barvivy

V případě, kdy kompozice obsahovala dvě barviva, se nejprve namíchala základní kompozice podle postupu uvedeného v kapitole 5.1.1 ze složení vycházejícího pro kompozici K4.

Druhé barvivo se rozpustilo v rozpouštědle a bylo smícháno s kompozicí K4. Krystalová violet se rozpustila v 5 ml ethanolu. Methylenová modř, měďnatý ftalocyanin a Polymon blue se rozpustily v 10 ml ethanolu. Složení inkoustů je popsáno v tabulce (Tabulka 2).

Tabulka 1 Poměry jednotlivých složek kompozic pro barvivo Oranž I.

Název kompozice		O I [g]	Et [ml]	KČ-D [ml]	PP -A [ml]	L-CH [ml]	α -trp [ml]	roztok	
								KČ-F [ml]	KČ-C [ml]
K1		0,010	7,5	7,5	22,5	6	-	-	-
K2		0,015	7,5	7,5	22,5	6	-	-	-
K3		0,025	7,5	7,5	22,5	6	-	-	-
K4		0,025	7,5	7,5	22,5	8	-	-	-
K5		0,025	7,5	7,5	22,5	10	-	-	-
K6		0,025	7,5	7,5	22,5	12	-	-	-
K11		0,025	7,5	7,5	27,0	20	2,5	-	-
K12		0,025	7,5	7,5	31,5	20	2,5	-	-
K13		0,025	7,5	7,5	36,0	20	2,5	-	-
K14		0,025	7,5	7,5	40,5	20	2,5	-	-
K15		0,025	7,5	7,5	45,0	20	2,5	-	-
K16	0,1 KČ-F	0,0083	2,5	2,5	13,5	5	-	0,1	-
	0,5 KČ-F	0,0083	2,5	2,5	13,5	5	-	0,5	-
	1,0 KČ-F	0,0083	2,5	2,5	13,5	5	-	1,0	-
	2,0 KČ-F	0,0083	2,5	2,5	13,5	5	-	2,0	-
K17	0,05 KČ-C	0,0083	2,5	2,5	13,5	5	-	-	0,05
	0,25 KČ-C	0,0083	2,5	2,5	13,5	5	-	-	0,25
	0,50 KČ-C	0,0083	2,5	2,5	13,5	5	-	-	0,50
	1,00 KČ-C	0,0083	2,5	2,5	13,5	5	-	-	1,00
	1,50 KČ-C	0,0083	2,5	2,5	13,5	5	-	-	1,50

Tabulka 2 Poměry jednotlivých složek pro kompozice s barvivy: Oranž I (OI), měďnatý ftalocyanin (CuFTC), Krystalová violet (KV), Methylenová modř (MM) a Polymon blue (PB).

Číslo vzorku	OI [g]	CuFTC [g]	KV [g]	MM [g]	PB [g]	Et [ml]	KČ-D [ml]	PP-A [ml]	L-CH [ml]
K7	0,025	-	0,025	-	-	12,5	7,5	22,5	8
K8	0,025	0,025	-	-	-	12,5	7,5	22,5	8
K9	0,025	-	-	0,025	-	17,5	7,5	22,5	8
K10	0,025	-	-	-	0,025	22,5	7,5	22,5	8

5.1.3 Nanesení vrstev a sušení

Zhomogenizované kompozice byly Pasteurovou pipetou a pravítkem dle Bakera nanесeny motorizovaným automatickým aplikátorem TQC na bílou PET tiskovou fólii o tloušťce 50 μm. Natažené vrstvy mohly mít tloušťku 120, 90, 60 nebo 30 μm. Po nanесení byly vzorky sušeny v sušárně při teplotě 100 °C po dobu 2 minut.

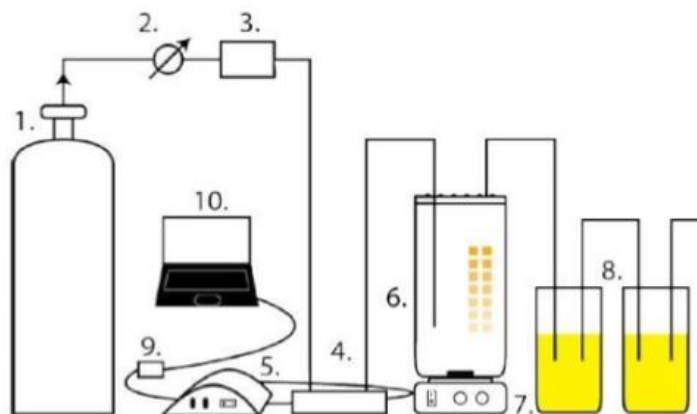
5.1.4 Měření spekter vzorku

Kompozice nanесené na tiskových fóliích byly vystřiženy na čtverečky 2 × 2 cm. U takto připravených vzorků byla před expozicí ozonem spektrofotometrem X-Rite Eye One Xtreme změřena reflektanční spektra a barvové souřadnice (CIE Lab). V softwaru Gretag Macbeth Key Wizard V2.5-Eye-One byl spektrofotometr nastaven pro 2° fotometrického pozorovatele a na osvětlení D50. Následně byl nakalibrován na bílý standard. Spektrum bylo měřeno od 380 do 730 nm s intervalem měření po 10 nm. Samotné měření probíhalo vždy na stejné bílé keramické ploše. Naměřená data byla zaznamenána a zpracována v programu MS Excel.

5.1.5 Expozice ozonem

5.1.5.1 Aparatura na vyvíjení ozonu

První částí aparatury na vyvíjení ozonu je tlaková láhev se stlačeným vzduchem. Vzduch proudí z tlakové láhve přes průtokoměr s regulátorem průtoku a je dále veden do ozonizátoru. Vzniklý ozon prochází křemennou 10 cm kyvetou. Ke kyvetě jsou přes kolimátor připojena dvě optická vlákna, jedno z deuteriového zdroje a druhé vede do vláknového USB spektrofotometru s diodovým polem. Absorbance ozonu se měří pomocí softwaru Spectra Suite. Ozonizátor a průtok vzduchu byl nastaven tak, aby absorbance byla 0,05. Z křemenné kyvety je vzduch s ozonem veden do reakční komory na magnetické míchačce a uvnitř je magnetické míchadlo, aby se ozon neshromažďoval na dně nádoby. Ozon vycházející z reakční komory je spotřebován v roztoku NaI ve dvou promývacích Drechslerových nádobách.



Obr. 11 Aparatura na vyvíjení ozonu: (1) tlaková láhev, (2) průtokoměr, (3) ozonizátor, (4) křemenná kyveta, (5) deuteriová UV lampa, (6) reakční komora, (7) magnetická míchačka, (8) Drechslerovy promývací nádoby, (9) Spektrometr, (10) počítač.

Vzorky nastříhané na čtverečky o velikosti 2×2 cm, u kterých bylo změřeno reflektanční spektrum, byly pomocí lepicí pásky nalepeny na průhlednou fólii, která byla vložena do reakční komory. Po vložení vzorků bylo víko reakční komory utěsněno šroubky. Doba expozice se lišila podle tloušťky vrstev a složení jednotlivých kompozic. Vzorky byly exponovány tak dlouho, dokud nedošlo k odbarvení nebo ke změně zbarvení.

Do reakční komory bylo vloženo většinou 5 nebo 6 čtverečků od jednoho vzorku. První vzorky byly vyjmuty po 30 nebo 15 minutách podle toho, kdy začala být viditelná změna barvy. Následně se změřila reflektance. Další vzorek byl odebrán po dalších 60, respektive 30 minutách. Tímto způsobem se proměřily zbývající vzorky, které byly odebírány opět po 30 nebo 15 minutách expozice. Tím byla zajištěna postupná degradace barviva při různých dávkách ozonu a rychlé exponování vzorků.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro posouzení kvality dozimetru bylo potřebné sledovat vybrané znaky:

- dobře rozeznatelnou barevnou změnu mezi jednotlivými dávkami,
- stabilitu vrstvy z hlediska mechanické odolnosti,
- přiměřenost viskozity namíchané kompozice z důvodu dobré aplikovatelnosti na tiskovou fólii,
- reakci mezi ozonem a kompozicí suché vrstvy,
- vyhovující viskozitu pro sítotisk.

6.1 Zpracování výsledků

Z naměřené reflektance (R) vzorků spektrofotometrem byly sestaveny grafy. Grafy pro spektra dozimetru během expozice ozonem měly závislost $-\log R$ na vlnové délce v rozsahu 400–730 nm. Grafy pro změnu relativní optické hustoty kompozic měly závislost $D_{\text{rel}} = -\log(R/R_0)$ na vlnové délce (400–730 nm), kde $-\log R_0$ bylo měřeno před expozicí.

6.2 Výpočet dávky ozonu

Ozonizátor byl nastaven tak, aby se jeho absorbance rovnala hodnotě 0,05, což byla trvale udržitelná hodnota měřená spektrofotometrem Maya (Ocean Optics). Dále víme, že absorpční maximum ozonu je při vlnové délce 254 nm, hodnota absorpčního molárního koeficientu pro tuto vlnovou délku je rovna $3000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a délka křemenné kyvety je 10 cm. Z těchto hodnot pak můžeme vypočítat koncentraci ozonu přes Lambert-Beerův zákon.

$$\begin{aligned}c &= \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \\c &= \frac{0,05}{3000 \cdot 10} \\c &= 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\end{aligned}\tag{13}$$

Pro výpočet dávky ozonu v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ byly použity vztahy:

$$\begin{aligned}H_1 &= c \cdot t \\H_1 &= \frac{A \cdot 10^6 \cdot M_r}{\varepsilon \cdot l} \cdot t\end{aligned}\tag{14}$$

a pro expoziční čas 15 minut:

$$\begin{aligned}H_1 &= \frac{0,05 \cdot 10^6 \cdot 48}{3000 \cdot 10} \cdot \frac{15}{60} \\H_1 &= 20 \text{ mg} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}\end{aligned}\tag{15}$$

Pro výpočet dávky ozonu v jednotkách ppm · h byly použity vztahy:

$$H_2 = \frac{H_1}{\rho_{(\text{hustota vzduchu při } 25^\circ\text{C})}} \quad (16)$$

a pro expoziční čas 15 minut:

$$H_2 = \frac{20}{1,1845} \quad (17)$$

$$H_2 = 16,88 \text{ ppm (w)}$$

Tabulka 3 Hodnoty dávek ozonu při různých časech expozice.

t [min]	H ₁ [mg · h · m ⁻³]	H ₂ [ppm · h (w)]
0	0	0
15	20	17
30	40	34
45	60	51
60	80	68
75	100	84
90	120	101
105	140	118
120	160	135
150	200	169

6.3 Optimalizace dozimetru pro výraznější barevnou změnu mezi dávkami

Při této optimalizaci bylo zvyšováno množství barviva za účelem lepší viditelné barevné změny mezi jednotlivými dávkami. Testovalo se i přidání dalšího barviva. Složení kompozic je uvedeno v kapitole 5.1.1.

6.3.1 Kompozice K1

Tato kompozice byla připravena na základě předchozích laboratorních výsledků. Na automatickém aplikátoru TQC byly nanесeny vrstvy o tloušťkách 120, 90, 60 a 30 μm. Kompozice suchých vrstev z tiskových fólií snadno opadávaly.

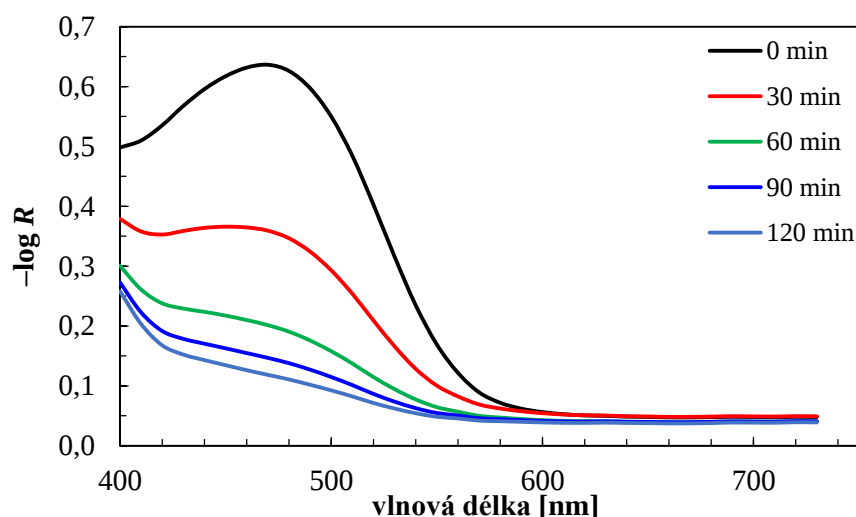
Exponovaným vzorkům s tloušťkou vrstvy 120 a 90 μm byla proměřena reflektance každých 30 minut. Vynesená reflektanční spektra pro 120 μm jsou zobrazena na Obr. 13. U vrstev 120 i 90 μm došlo k odbarvení asi po 90 minutách, při dávce ozonu 101 $\text{ppm} \cdot \text{h}$ (w).

Vzorkům s tloušťkou vrstvy 60 μm byla měřena reflektance každých 15 minut, předpokládalo se rychlejší odbarvení. Na Obr. 14 můžeme vidět spektra blednutí pro 60 μm . Vzorek se odbarvil asi po hodině, při dávce 68 $\text{ppm} \cdot \text{h}$ (w). Při 30 μm byla kompozice příliš světlá, proto nebyla exponována.

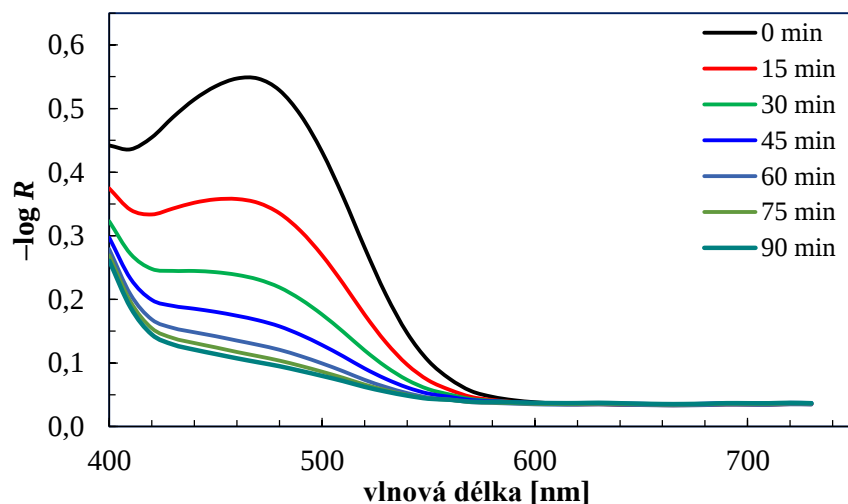
Píky neexponovaných kompozic byly ve vlnové délce 470 nm, odpovídající oranžové barvě. Píky začaly klesat se zvyšující se dávkou ozonu v čase, což způsobilo blednutí barvy (Obr. 12). Změna relativní optické hustoty pro exponované vzorky je na Obr. 15. Nejrychleji degradovala kompozice s 60 μm a nejpomaleji se 120 μm .



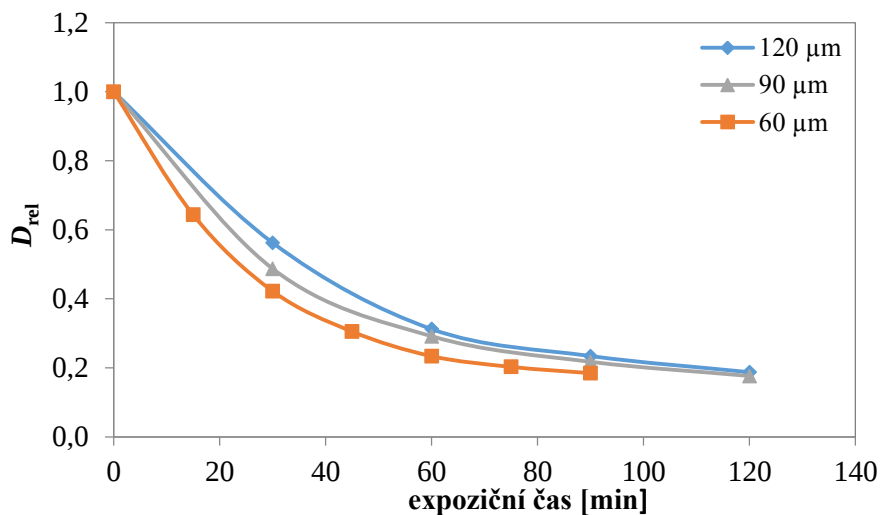
Obr. 12 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K1-120, 90 a 60 μm .



Obr. 13 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K1-120 μm .



Obr. 14 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K1-60 μm .



Obr. 15 Změna relativní optické hustoty kompozice K1 pro 120, 90 a 60 μm .

6.3.2 Kompozice K2

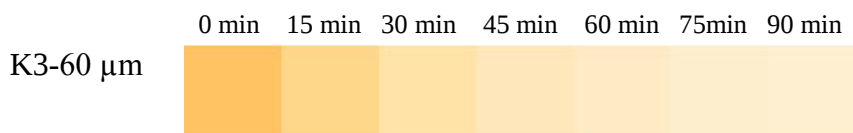
Kompozice K2 obsahovala o polovinu více barviva oproti původnímu množství. Byly nataženy opět vrstvy s tloušťkou 120, 90, 60 a 30 μm . Suché kompozice opadávaly z tiskových fólií.

Při tloušťce vrstvy 120 a 90 μm došlo k odbarvení při stejné dávce jako u kompozice K1, tedy po 90 minutách. Výsledky pro kompozici s 60 μm byly znovu obdobné s kompozicí K1, kdy došlo k odbarvení kolem 60 minuty. Spektra i barva dozimetru byla téměř shodná jako u kompozice K1.

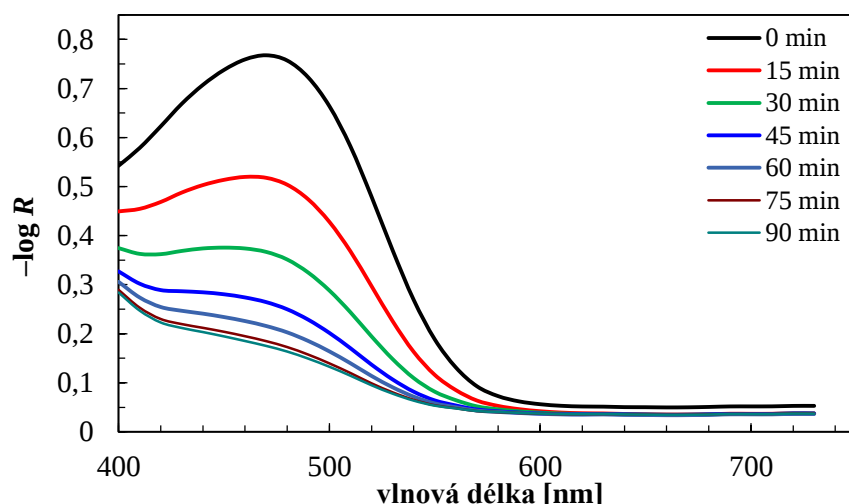
6.3.3 Kompozice K3

U této kompozice bylo přidáno dvaapůlkrát více barviva, než bylo v původní kompozici K1. Vrstvy byly sytější a degradace mezi dávkami výraznější, ale docházelo k většímu drolení.

Naměřená spektra pro tloušťku 60 μm zobrazuje Obr. 17 s píkem při vlnové délce 470 nm. Kompozice vybledla asi za 60 minut. Blednutí mělo výraznější průběh než u předešlých vzorků (Obr. 16).



Obr. 16 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K3-60 μm .



Obr. 17 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K3-60 μm .

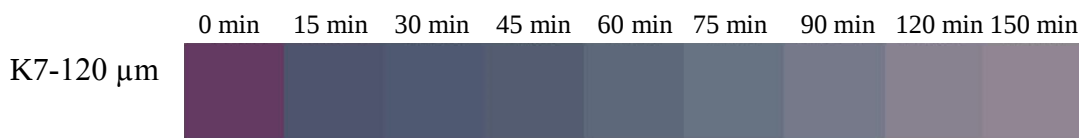
6.3.4 Kompozice K7

Fialová kompozice K7 je složena ze dvou barviv, a to z Oranž I a Krystalové violeti. Kompozice suché vrstvy nedržela stabilně na fólii. Exponovány byly vrstvy 120, 90 a 60 μm .

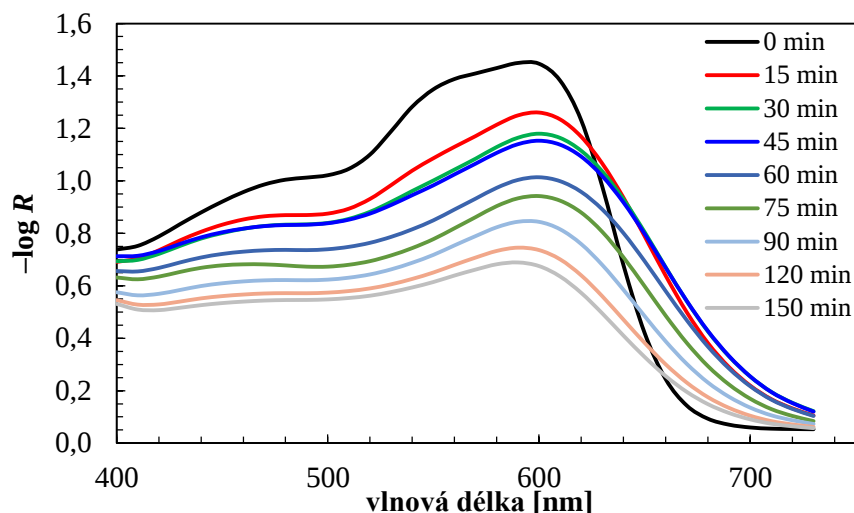
Nejviditelnější barevný přechod byl po prvním měření (15 minutách), kdy fialová barva přešla do modrých odstínů. Modrá barva dále bledla asi do 60 minuty a pak začala kompozice přecházet do fialovo-šedých odstínů (Obr. 18). Délka expozice byla 150 minut s dávkou ozonu

169 $\text{ppm} \cdot \text{h}$ (w). Spektra dozimetru znázorňující degradaci kompozice pro 120 μm ilustruje Obr. 19. Pík neexponované kompozice byl ve vlnové délce 600 nm, který klesal se zvyšující se dávkou ozonu v čase. Z grafu je vidět, že nejvíce se změnila reflektance mezi

neexponovaným vzorkem a vzorkem měřeným po 15 minutách expozice, což odpovídá nejvýraznějšímu barevnému přechodu.



Obr. 18 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K7-120 μm.

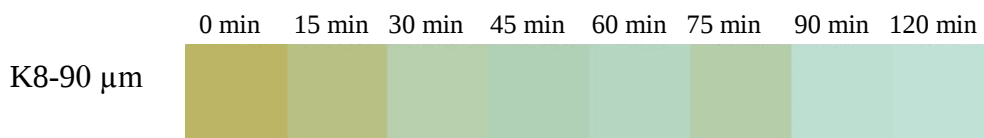


Obr. 19 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K7-120 μm.

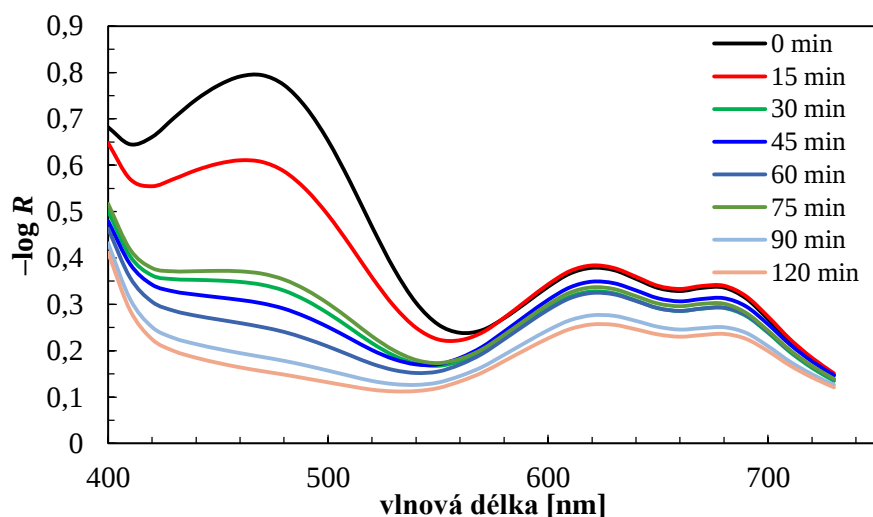
6.3.5 Kompozice K8

Kompozice K8 obsahovala Oranž I a modré barvivo CuFTC. Výsledná barva byla zeleno-hnědá blednoucí do tyrkysových odstínů (Obr. 20). Namíchaná kompozice byla velice řídká a špatně se aplikovala na fólii. Po vysušení se vytvořily na vrstvách různé barevné odstíny a bylo obtížné vybrat vzorky se stejnou barvou. Vrstva byla náchylná k otěru.

Při expozici docházelo k nerovnoměrné degradaci a vznikaly různá barevná místa na vzorcích. To se projevilo i ve spektrech, kdy reflektance vrstvy 90 μm změřená při 75 minutě má vyšší pík než při reflektanci změřené při 30, 45 a 60 minutě (Obr. 21). Tomu odpovídá i barevná škála dozimetru. Z grafu dále vidíme, že se objevil pík při vlnové délce 470 nm odpovídající oranžovému barvivu a další píky se vytvořily při vlnové délce 620 a 680 nm odpovídající zelené a modré barvě.



Obr. 20 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K8-90 μm.



Obr. 21 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K8-90 μm .

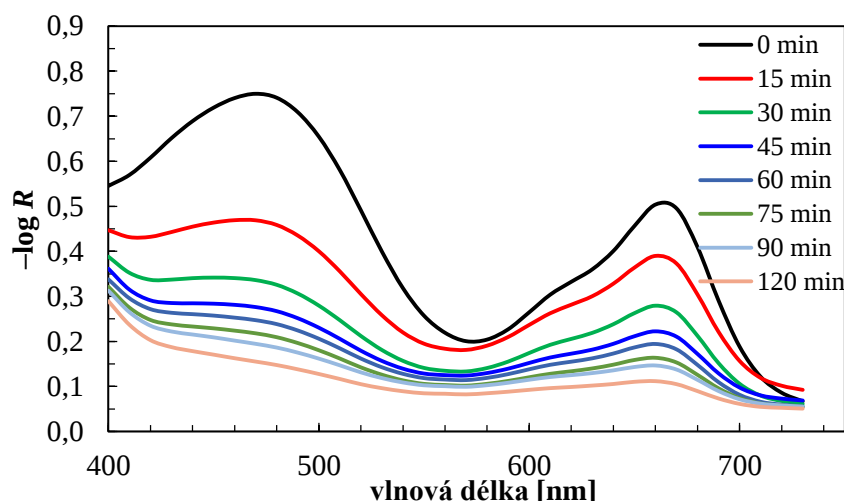
6.3.6 Kompozice K9

Methylenová modř a Oranž I byla barviva použitá pro kompozici K9. Kompozice suché vrstvy byla hnědo-zelná a po expozici začala přecházet do světle zelených až šedých odstínů (Obr. 22). Nejviditelnější přechod byl v 15 minutě, poté byla degradace nevýrazná. Kompozice byla řídká, docházelo k problémům s nanášením na fólii. Vznikla nejednotná barevná vrstva.

K vyblednutí vzorků došlo přibližně ve 45 minutě s dávkou 51 ppm · h (w). V grafu (Obr. 23) jsou zobrazena spektra dozimetru během expozice pro tloušťku 120 μm . Jsou zde dva píky, jeden ve vlnové délce 470 nm pro oranžovou, druhý při vlnové délce 670 nm pro zelenou barvu.



Obr. 22 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K9-120 μm .

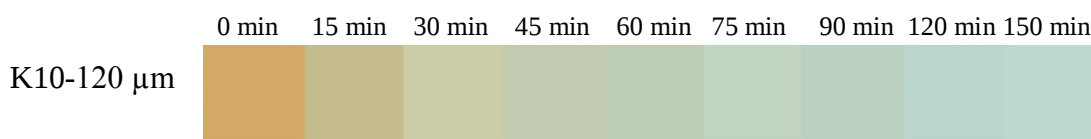


Obr. 23 *Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K9-120 μm*

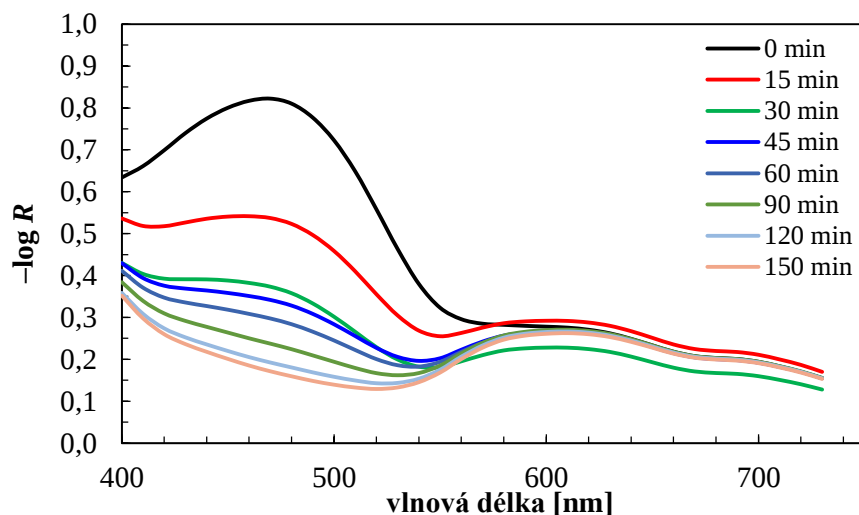
6.3.7 Kompozice K10

Tato kompozice se skládala z barviva Polymon blue a Oranž I. Kompozice měla okrovou barvu, která po expozici začala nejprve přecházet do hnědo-zelena a pak do svých modrých odstínů (Obr. 24). Kompozice suché vrstvy byla opět s různými barevnými místy.

Vynesená reflektanční spektra pro tloušťku vrstvy 120 μm jsou na Obr. 25. Dávka ozonu potřebná ke změně z okrové na světle modrou barvu byla 135 ppm · h (w) s expozičním časem 120 minut. Vzorek nevystavený ozonu měl pík při vlnové délce 470 nm odpovídající oranžové barvě. Reflektance měřená při 150 minutách vykazuje pík při 600 nm odpovídající barvě tyrkysové.



Obr. 24 *Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K10-120 μm.*



Obr. 25 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K10-120 μm .

Pro výraznější změnu mezi dávkami se zvyšovalo množství barviva Oranž I. Při zvýšení barviva o polovinu původního množství nedošlo k výrazným změnám, proto se navýšilo barvivo dvaapůlkrát oproti původnímu množství, což způsobilo výraznější barvu i viditelnější změnu mezi dávkami. Dalším faktorem ovlivňujícím barevnou změnu byla tloušťka vrstvy kompozice, čím větší tloušťka tím výraznější barva byla. Jako nejlepší kompozice byla vyhodnocena kompozice K3, která obsahovala nejvyšší množství testovaného barviva Oranž I. S tímto množstvím se pracovalo u dalších kompozic.

Další experimenty se zaměřily na přidavek dalšího barviva k Oranž I. Vznikly kompozice s fialovou a zeleno-hnědou barvou. Zajímavá kompozice vznikla s barvivem Polymon blue, kdy po expozici okrová barva přešla přes zelenou do modré barvy. Kompozice neměly vhodnou viskozitu jednotnou barvu vrstvy a nedržely na fólii, proto nebyly použity.

6.4 Optimalizace vrstvy z hlediska mechanické odolnosti suché vrstvy

Pro lepší mechanickou stabilitu vrstev se zvyšovalo množství laku CH. Přidávání bylo postupné, protože nadměrné množství laku by mohlo zabránit reakci mezi kompozicí a ozonem. Vycházelo se z kompozice K3 optimalizované na barevnou změnu. Složení kompozic je uvedeno v kapitole 5.1.1.

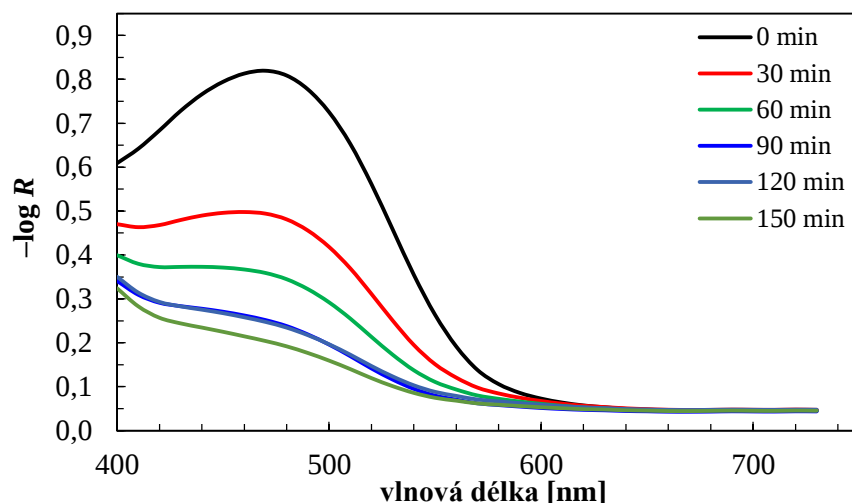
6.4.1 Kompozice číslo K4

Vytvořená kompozice K4 obsahovala o 33 % větší množství laku CH, než bylo původní množství, aby se zamezilo opadávání suché vrstvy z tiskové fólie.

Vrstvy držely nepatrně lépe, ale i přesto opadávaly. Průběh degradace pro vrstvu 120 μm lze vidět na Obr. 27, kdy je zřejmé, že nedošlo k zamezení reakce mezi ozonem a kompozicí. K odbarvení dozimetru došlo asi po 90 minutách expozice. Obr. 26 znázorňuje barvu dozimetru.



Obr. 26 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K4-120 μm .

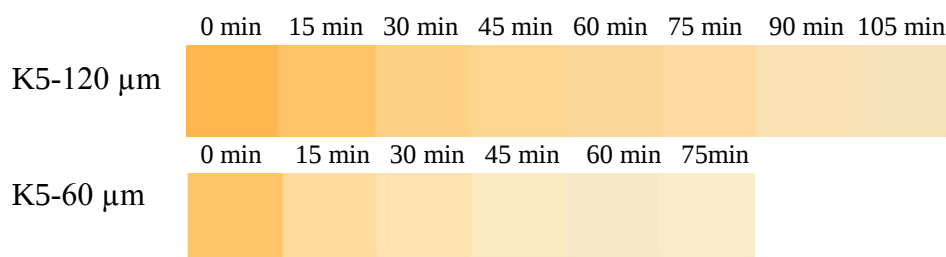


Obr. 27 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K4-120 μm .

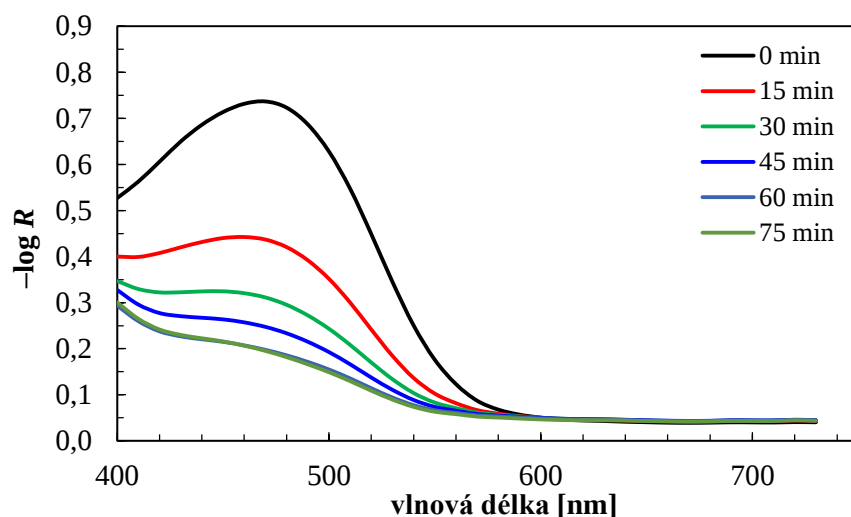
6.4.2 Kompozice K5

Pro ještě lepší stabilitu kompozic proti opadávání byl znovu navýšen obsah laku tentokrát o 66 % původního množství. Kompozice byly o něco odolnější proti opadu z fólie než u předchozích vzorků. Rekce mezi ozonem a kompozicí stále probíhala.

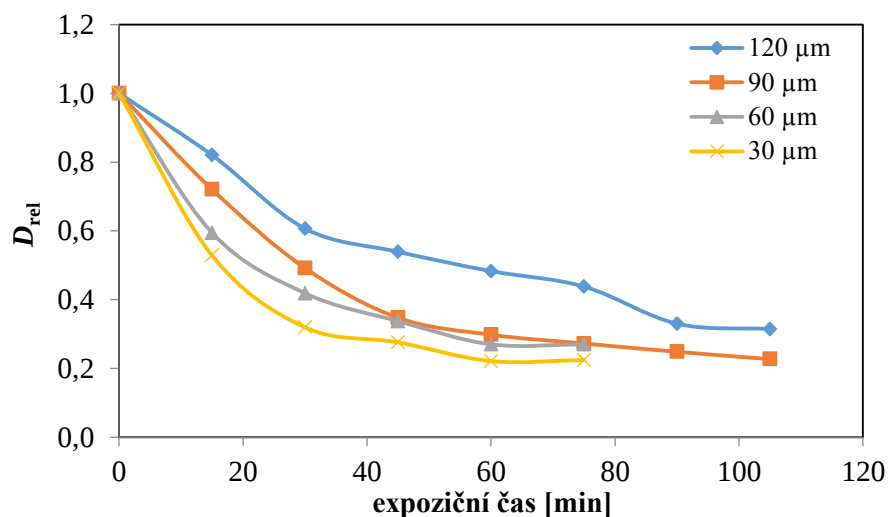
Reflektanční spektra dozimetru s tloušťkou vrstvy 60 μm jsou zobrazena v grafu na Obr. 29. U exponovaných dozimetrů je na obrázku (Obr. 28) vidět, že u 120 μm bylo blednutí pomalejší a přecházelo do tmavších odstínů než u zbylých kompozic. V grafu pro změnu relativní optické hustoty pro všechny tloušťky (Obr. 30) vidíme, že nejsilnější vrstva degradovala pomaleji oproti ostatním tloušťkám.



Obr. 28 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K5-120 a 60 μm .



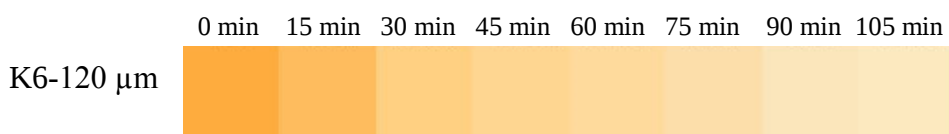
Obr. 29 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K5-60 μm .



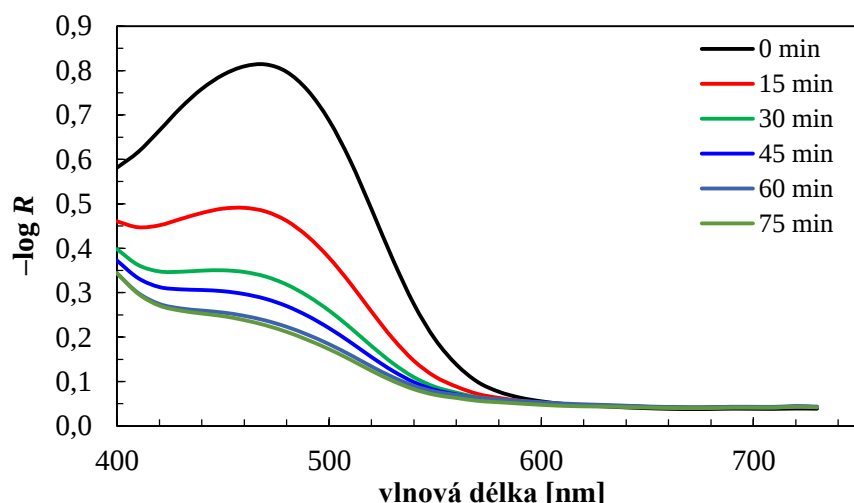
Obr. 30 Změna relativní optické hustoty pro kompozici K5-120, 90, 60 a 30 μm .

6.4.3 Kompozice K6

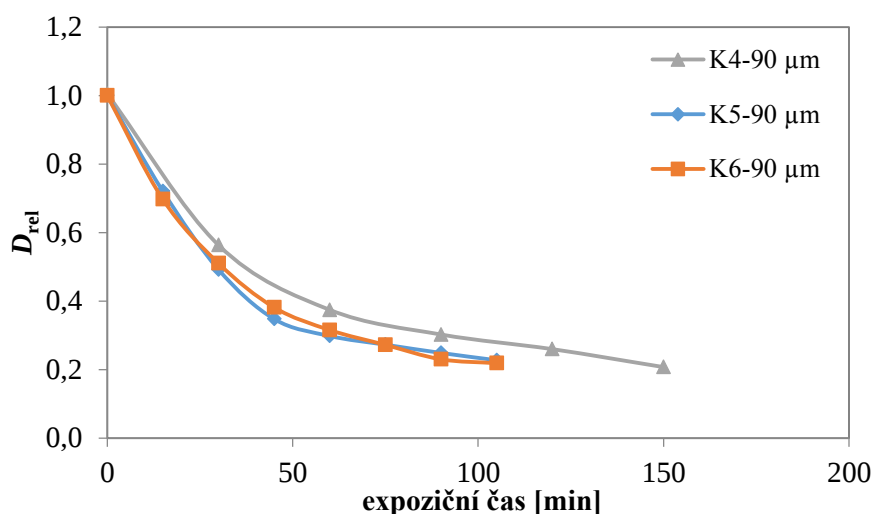
I v této kompozici bylo zvýšeno množství laku CH, tentokrát o dvojnásobek původního množství. Kompozice byla stále vůči ozonu citlivá, degradace mezi jednotlivými dávkami byla viditelná (Obr. 31). Vrstva se jevila stabilně proti otěru i při tloušťce 120 μm . Degradaci barvy pro 60 μm lze vidět na Obr. 32. U tloušťky 120 μm došlo k odbarvení asi po 90 minutách expozice. Při tloušťce 30 a 60 μm došlo k odbarvení asi po hodině.



Obr. 31 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K6-120 μm .



Obr. 32 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K6-60 μm .



Obr. 33 Změna relativní optické hustoty pro kompozici K4, K5 a K6-90 μm .

S přidavkem laku o 33 % větším než v původním množství, došlo k nevýraznému zlepšení stability vrstvy. Nejstabilnější z těchto kompozic byla kompozice s dvojnásobným přidavkem oproti původnímu množství. Obr. 33 znázorňující změnu relativní optické hustoty ukazuje, že k výraznému zpomalení reakce u těchto množství nedošlo, naopak nejpomaleji degradovala vrstva s nejmenším množstvím laku, což bylo pravděpodobně způsobeno menší dávkou ozonu.

Experimenty pro zlepšení reakce mezi kompozicí a ozonem obsahovaly přidavek další látky. Krom přidavku dalších látek se však měnilo i množství laku. Nejvyšší množství laku obsahovaly kompozice K11 až K15, kdy byl oproti původnímu množství navýšen lak více jak 3 krát. Vrstvy měly výbornou mechanickou stabilitu, vzorky však zcela nevybledly. Množství laku se tedy snížilo a kompozice K16 a K17 obsahovaly 2,5 více laku oproti

původnímu množství. Vrstvy měly stále kvalitní mechanickou odolnost a blednutí probíhalo lépe, proto bylo toto množství laku považováno za nejvhodnější.

6.5 Optimalizace reakce mezi ozonem a kompozicí suché vrstvy

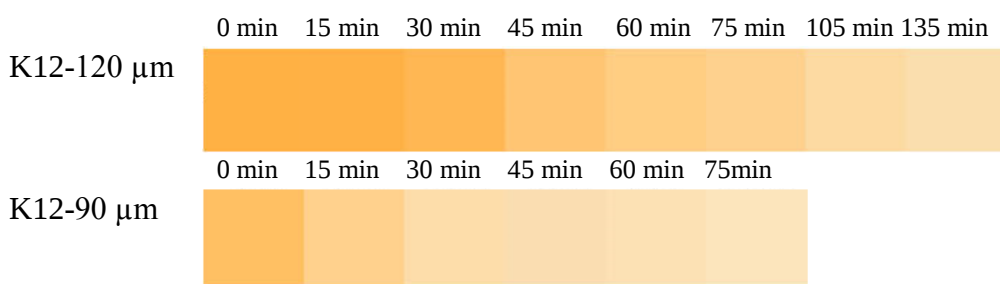
U kompozic K11-K15 bylo pro citlivější reakci mezi ozonem a kompozicí suché vrstvy přidáváno práškové plnivo A a pro lepší tiskové vlastnosti α -terpineol. Kompozice K16 obsahovala kalibrační činidlo F a ke kompozice K17 se přidávalo kalibrační činidlo C. Složení kompozic je pospáno v kapitole 5.1.1.

6.5.1 Kompozice K11 až K15

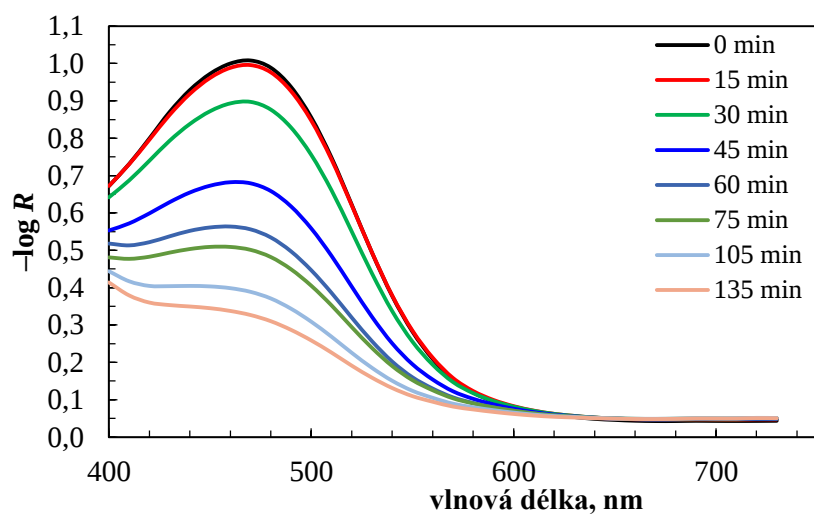
Do kompozic K11 až K15 bylo postupně přidáváno o 20, 40, 60, 80 a o 100 % více práškového plniva A oproti předchozím kompozicím. Tyto vrstvy měly vysoký obsah laku CH a vykazovaly výbornou mechanickou stabilitu.

Reakce se stejnou tloušťkou vrstvy probíhaly u všech testovaných kompozic téměř stejně. Značný rozdíl odezvy na ozon byl tedy při různých tloušťkách. Při 120 μm začaly vrstvy blednout po expozici ozonem až po 15 minutách a bledly do tmavších odstínů, což bylo způsobeno nadměrným množstvím laku. U vrstvy s tloušťkou 90 μm byl dobře viditelný barevný rozdíl mezi dávkami do 30 minuty, poté vzorek vybledl (Obr. 34). Vynesená reflektanční spektra s tloušťku 120 μm jsou zobrazena v grafu (Obr. 35), pro 90 μm na Obr. 36.

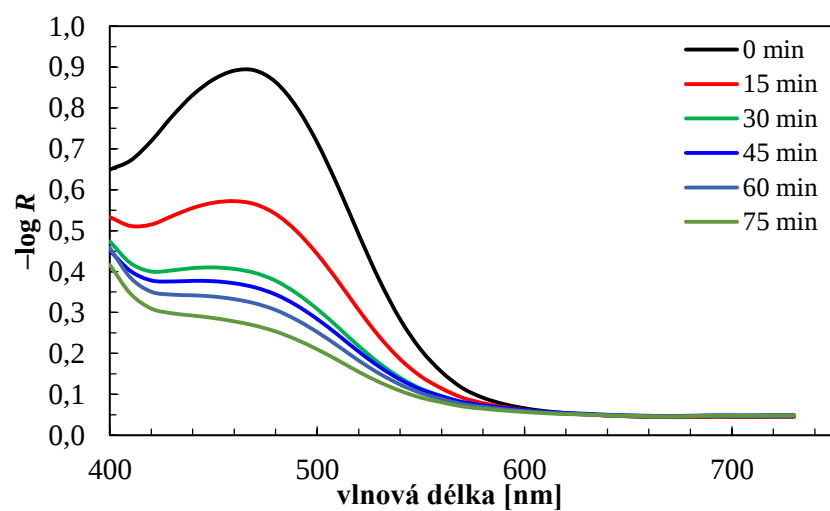
Změnu relativní optické hustoty kompozice K12 pro 120 a 90 μm zachycuje Obr. 37. Z grafu lze konstatovat, že rychlost degradace mezi oběma tloušťkami je výrazně odlišná. 120 μm bledlo o dost pomaleji než při 90 μm . Z Obr. 38 je zřejmé, že i po různém přidavku PP-A, vrstvy s 90 μm degradovaly téměř bez rozdílů. Z Obr. 39 vidíme, že rychlost degradace kompozic s různým množstvím PP-A se i pro 120 μm výrazně nezměnila.



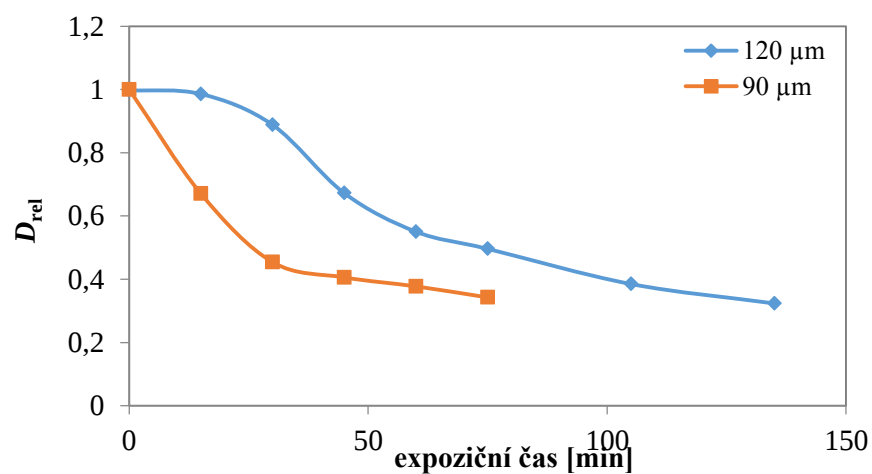
Obr. 34 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K12-120 a 90 μm .



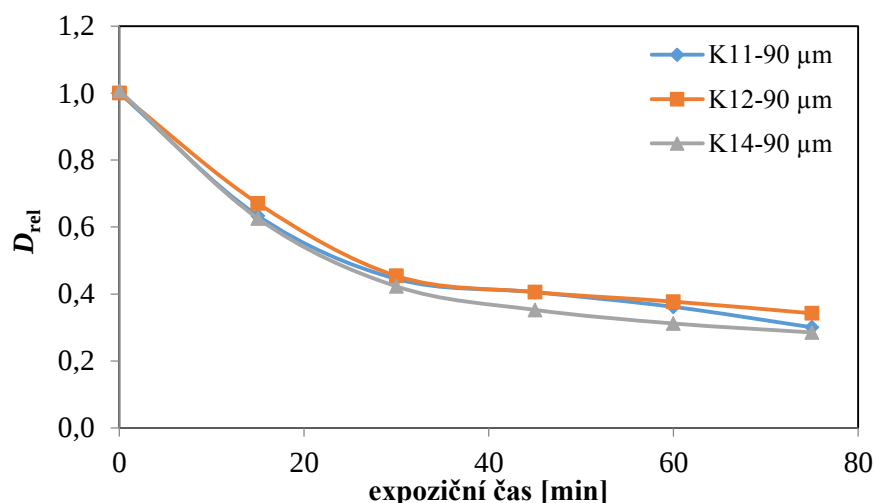
Obr. 35 *Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K12-120 μm .*



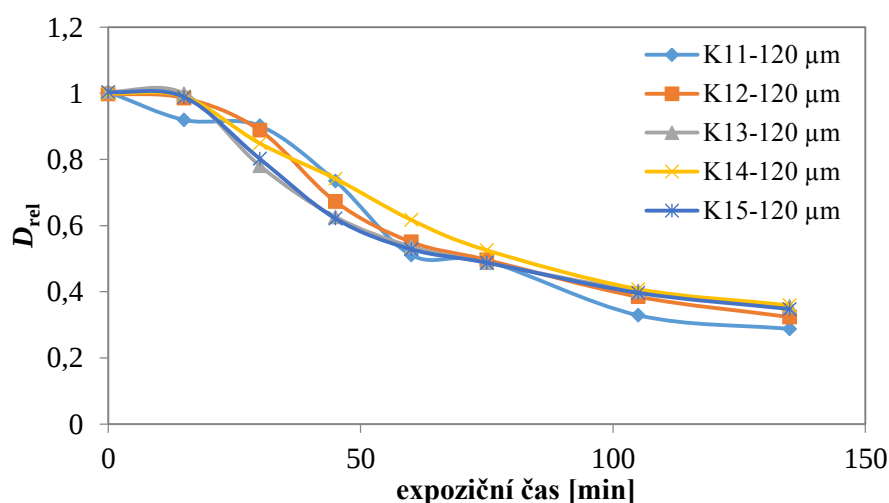
Obr. 36 *Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K12-90 μm .*



Obr. 37 *Změna relativní optické hustoty pro kompozici K12-90 a 120 μm .*



Obr. 38 Změna relativní optické hustoty pro 90 μm u kompozic K11, 12 a 14



Obr. 39 Změna relativní optické hustoty pro 120 μm u kompozic K11 až K15

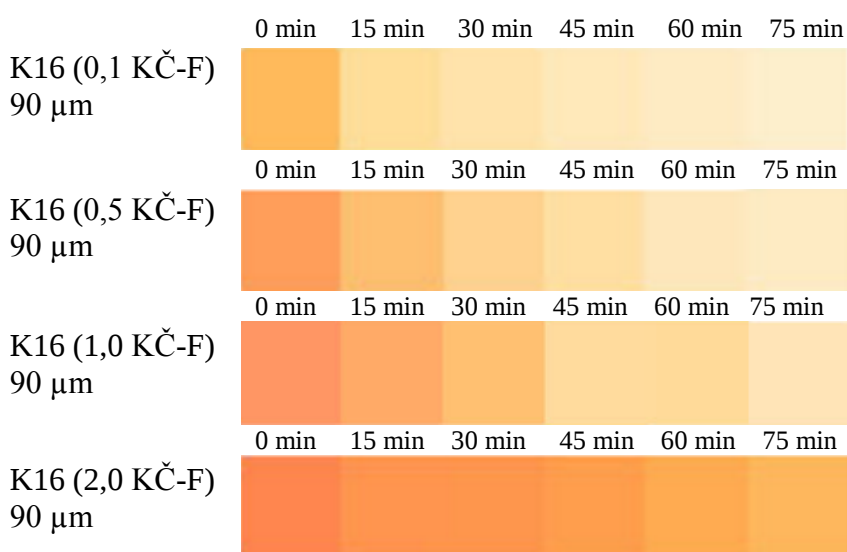
Vliv na rychlost reakce silně ovlivňovala tloušťka vrstvy. Jako nejlepší z těchto kompozic byla vybrána K14-90 μm s 80 % navýšením PP-A oproti původnímu množství. Vybrána byla z důvodu, že toto množství PP-A zahustilo kompozici a měla přiměřenou viskozitu pro aplikovatelnost na tiskovou fólii. Tloušťka 90 μm byla vybrána z důvodu větší citlivosti vůči ozonu. Blednutí při větších tloušťkách bylo zhoršeno kvůli nadměrnému množství laku CH.

Podle mezinárodního standardu byla provedena tužková zkouška na zjištění tvrdosti vrstvy. Škála tvrdosti je od 9B (nejměkčí) do 9H (nejtvrdší). Tvrdost vrstvy odpovídala hodnotě B, což je uprostřed stupnice.

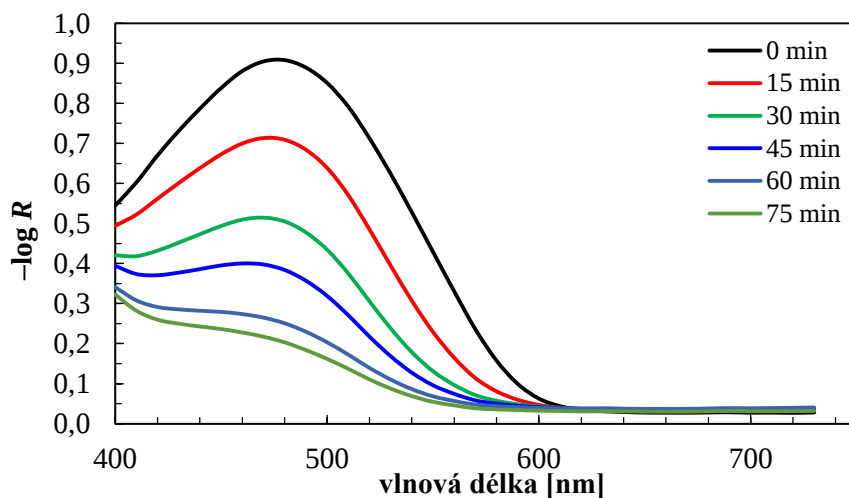
6.5.2 Kompozice K16

Kompozice K16 vycházely z kompozice K14-90 μm (bez α -terpineolu a se sníženým množstvím laku CH) a navíc k nim byl přidáván roztok kalibračního činidla F od 0,1 do 2 ml.

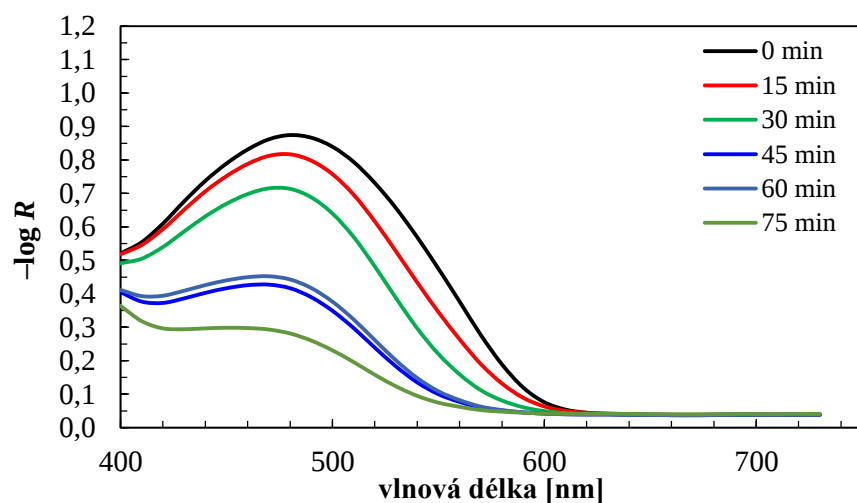
Po přidání 0,1 ml roztoku KČ-F byla reakce téměř stejná jako bez přídavku a k vyblednutí došlo asi po 60 minutách. Viditelnější změna mezi dávkami nastala po přidání 0,5 ml tohoto roztoku (Obr. 41). Reflektanční spektra znázorňující přidání 1 ml roztoku KČ-F můžeme vidět na Obr. 42. Průběh degradace exponované kompozice pro 2 ml ilustruje graf (Obr. 43), ze kterého je zřejmé, že kompozice degradovala velice pomalu a expoziční čas 75 minut nestačil k vyblednutí. Změna relativní optické hustoty pro všechny testované kompozice K16 je zachycena na Obr. 44. Nejrychleji degradovala kompozice s nejmenším množstvím a nejpomaleji s největším přídavkem KČ-F, kdy se reakce téměř zastavila.



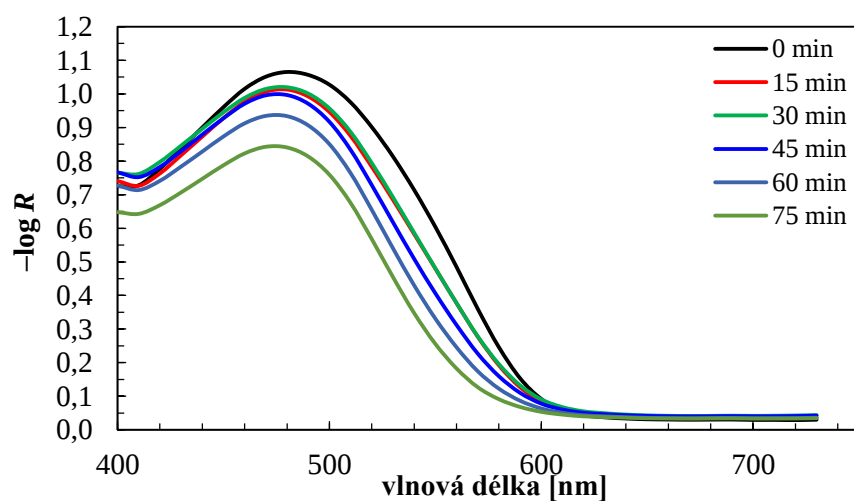
Obr. 40 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K16 (0,1 KČ-F), (0,5 KČ-F), (1,0 KČ-F) a (2,0 KČ-F)-90 μm .



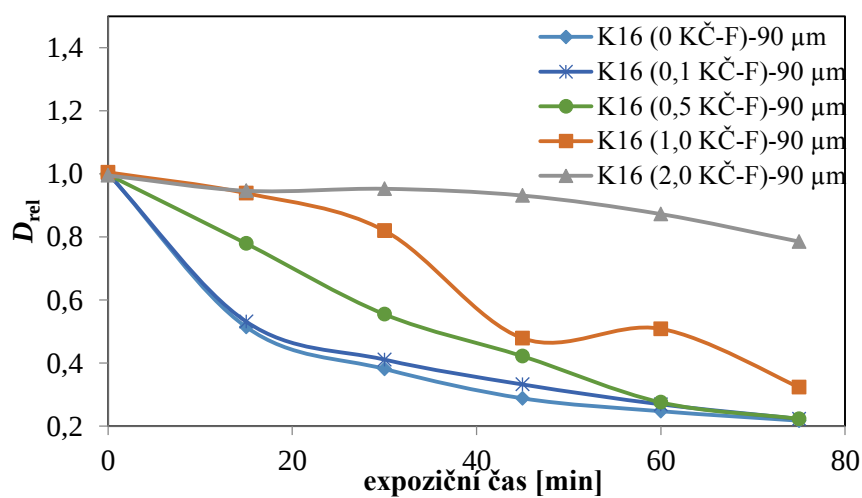
Obr. 41 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K16 (0,5 KČ-F)-90 μm .



Obr. 42 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K16 (1,0 KČ-F)-90 μm .



Obr. 43 Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K16 (2,0 KČ-F)-90 μm .



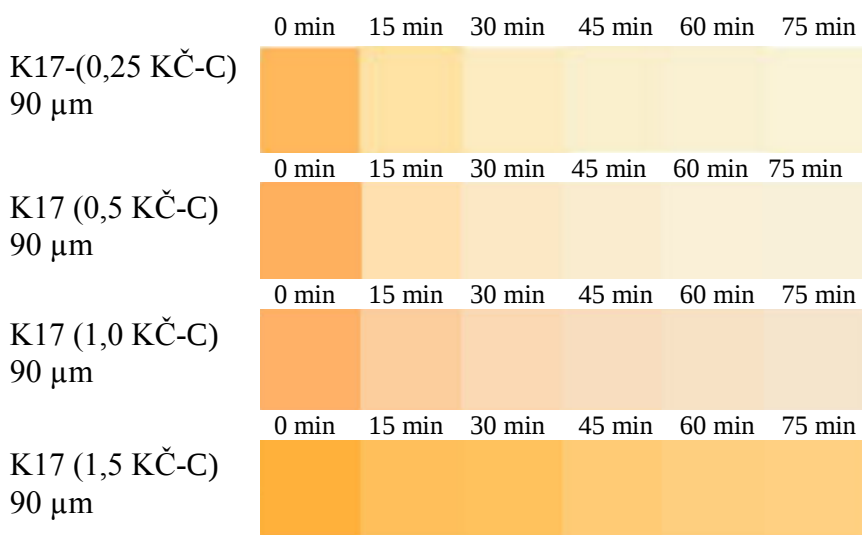
Obr. 44 Změna relativní optické hustoty pro kompozici K16 (0 KČ-F), (0,1 KČ-F), (0,5 KČ-F), (1,0 KČ-F) a (2,0 KČ-F)-90 μm .

Přídavek roztoku kalibračního činidla F měl vliv jak na barvu dozimetru, tak na jeho citlivost vůči ozonu. Čím větší přídavek roztoku byl, tím bylo blednutí zpomalené, ale zároveň došlo k výraznějším barevným změnám mezi jednotlivými dávkami. Jako nejvhodnější kompozice pro ozonový dozimetr z těchto vzorků byla vybrána K16 (0,5 KČ-F), kdy reakce nebyla výrazným způsobem zpomalena a vykazovala dobře viditelné barevné rozdíly mezi expozičními dávkami.

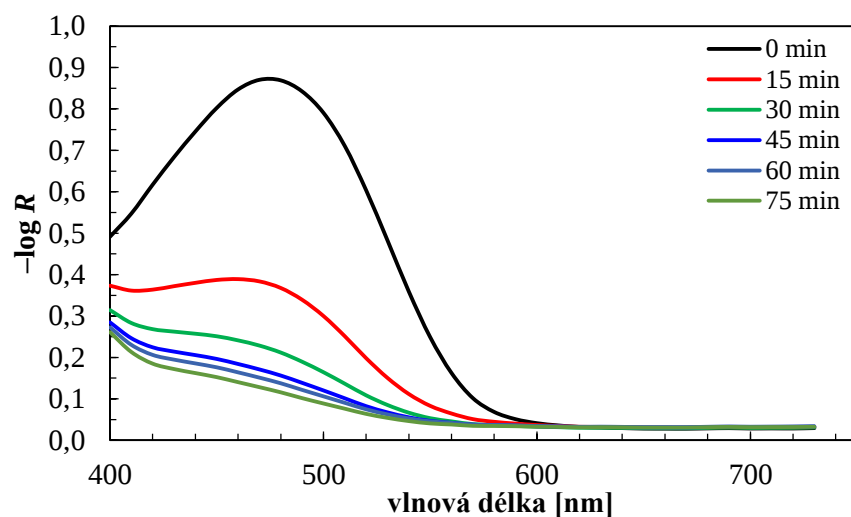
6.5.3 Kompozice K17

Kompozice K17 opět vycházela z kompozice K14-90 μm (bez α -terpineolu a se sníženým množstvím laku CH). V tomto případě byl ke kompozici přidáván roztok kalibračního činidla C od 0,05 do 1,5 ml. Barvy kompozic lze vidět na Obr. 45.

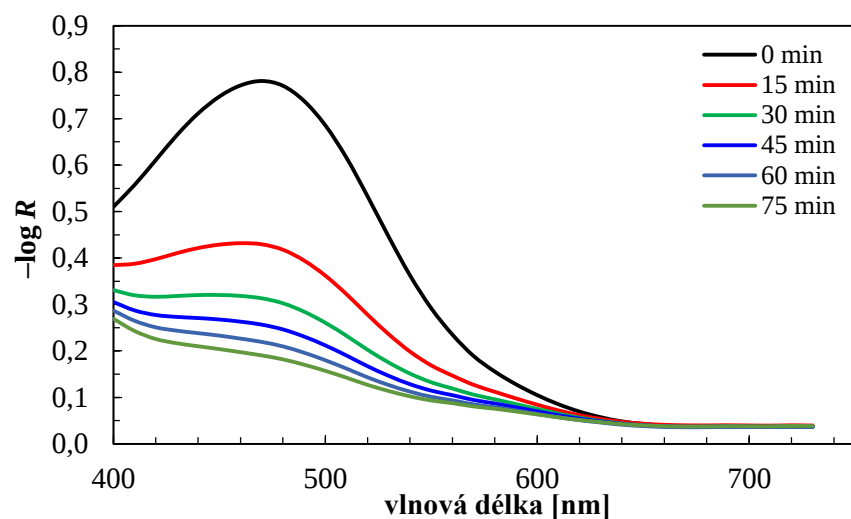
Po přídavku 0,05 ml byla reakce téměř stejná jako bez přídavku KČ-C. Reakce se zrychlila s množstvím roztoku 0,25 ml (Obr. 46), kdy vzorek vybledl asi po 45 minutách expozice. Obdobně se choval vzorek s přídavkem 0,5 ml. Kompozice s 1 ml roztoku vybledla asi po hodině, tedy pomaleji (Obr. 47), ještě větší zpomalení nastalo po přídavku 1,5 ml KČ-F (Obr. 48). Změnu relativní optické hustoty pro všechny vzorky kompozice jsou na Obr. 49. Je patrné, že rychlost degradace pro 0,05 ml roztoku je podobná jako bez přídavku, zrychlení degradace nastalo s přídavkem 0,25 a 0,5 ml KČ-C. S množstvím roztoku 1 ml došlo ke zpomalení reakce a s 1,5 ml ještě k většímu zpomalení.



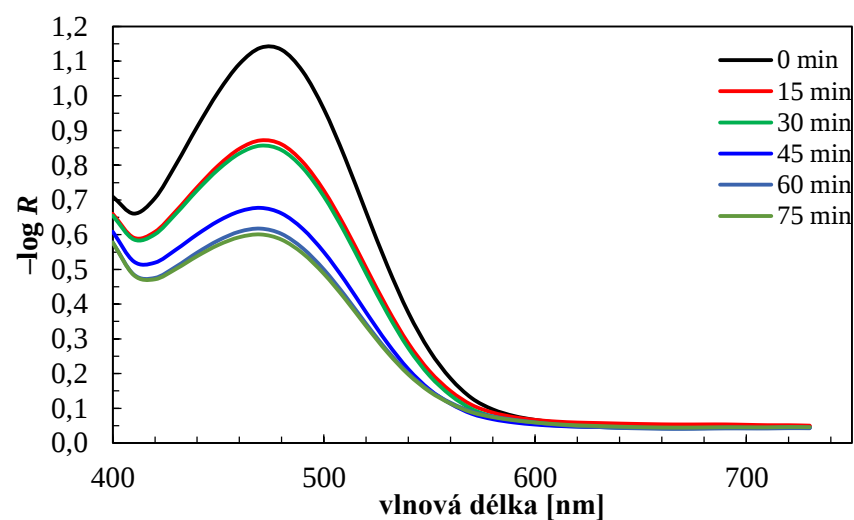
Obr. 45 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K17 (0,25 KČ-C), (0,50 KČ-C), (1,0 KČ-C) a (1,5 KČ-C)- 90 μm .



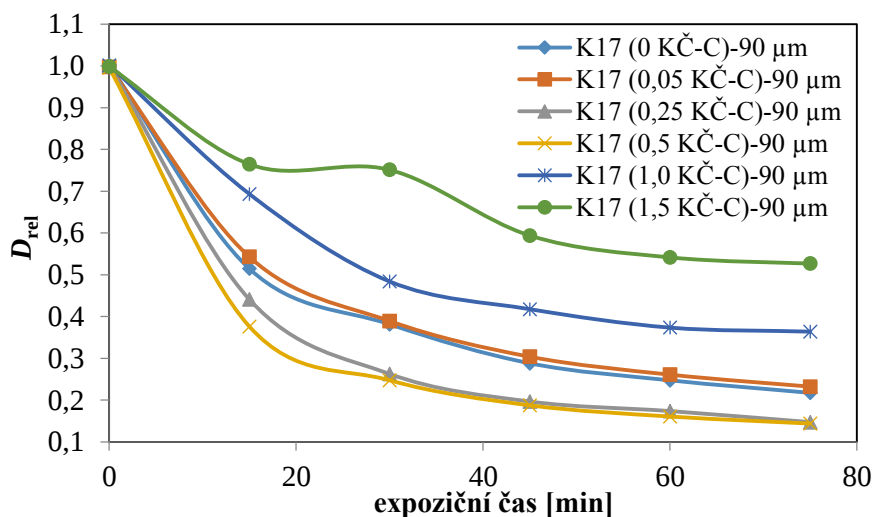
Obr. 46 *Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K17 (0,25 KČ-C)-90 μm .*



Obr. 47 *Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K17 (1,0 KČ-C)-90 μm .*



Obr. 48 *Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K17 (1,5 KČ-C)-90 μm .*



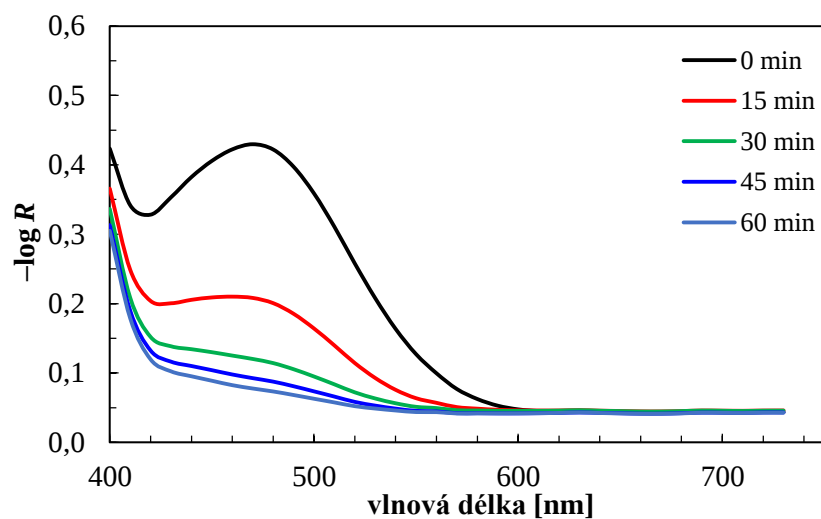
Obr. 49 Změna relativní optické hustoty pro kompozici K17 (0 KČ-C), (0,05 KČ-C), (0,25 KČ-C), (0,50 KČ-C), (1,0 KČ-C) a (1,5 KČ-C) - 90 μm.

Ze získaných výsledků je možno říci, že kalibrační činidlo C reguluje degradaci, tedy citlivost kompozice k ozonu. Jako nejvhodnější pro urychlení reakce a zvýšení citlivost kompozice k ozonu se se jevíly kompozice K17 (0,25 KČ-C) a K17 (0,5 KČ-C).

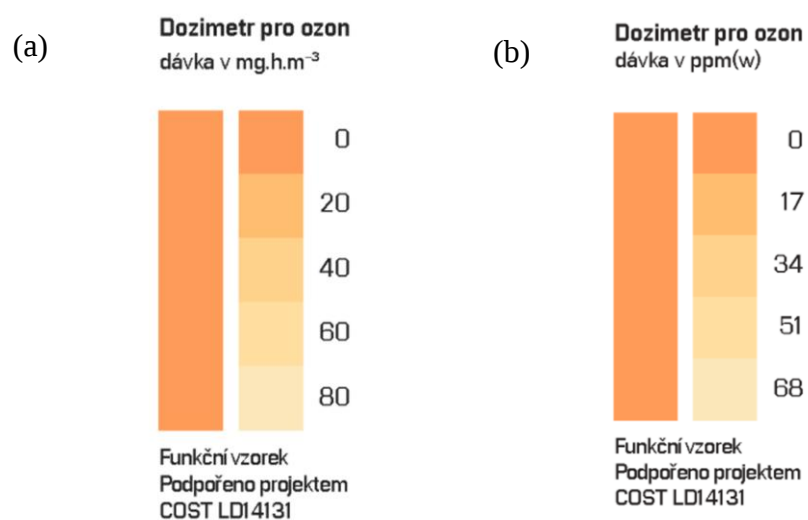
Jako nejvhodnější kompozice pro ozonový dozimetr byla vybrána kompozice K16 (0,5 KČ-F) s nejvyšším množstvím testovaného barviva, množstvím laku, který nezabránil reakci, ale přesto stabilizoval vrstvu z hlediska opadování a drobení z fólie. Práškovým plnivem, které zahustilo kompozici tak, aby byla dobře aplikovatelná na tiskovou fólii a umožnila reakci s ozonem. K ještě lepší barevné změně a možnosti upravovat citlivost k ozonu sloužilo kalibrační činidlo F. Takto optimalizovaná vrstva byla vytištěna sítotiskovou metodou, jejíž spektrum můžeme vidět v grafu (Obr. 51). Barva je oproti nanesené vrstvě na automatické aplikátoru TQC světlejší, jelikož tloušťka vrstvy byla výrazně tenčí (Obr. 50), z toho důvodu probíhalo i blednutí rychleji. Vytvořený etalon je vyfocen na obrázku (Obr. 52).



Obr. 50 Barevné změny dozimetru podle délky expozice ozonem pro K16-(0,5 KČ-F), sítotisk.



Obr. 51 *Spektra dozimetru během expozice ozonem pro K16 (0,5 KČ-F), sítotisk.*



Obr. 52 *Vytvořený etalon pro K16 (0,5 KČ-F) - 90 μm , (a) dávka ozonu v $\text{mg} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$, (b) dávka ozonu v $\text{ppm} \cdot \text{h} (\text{w})$.*

7 ZÁVĚR

Cílem práce bylo na základě předchozích laboratorních výsledků optimalizovat složení dozimetru k tisku a testovat připravené dozimetry.

Nejprve se optimalizovaly dozimetry za dosažením výraznější barevné změny mezi dávkami. Zvyšovalo se množství barviva, nebo se přidávalo další barvivo. Vznikaly kompozice se zajímavými barevnými přechody mezi dávkami. Kvůli špatným vlastnostem dvoubarevných kompozic byla jako nejlepší vyhodnocena kompozice pouze s barvivem Oranž I, s přídavkem nejvyššího testovaného množství.

Barevně upravené kompozice byla potřeba optimalizovat z hlediska mechanické odolnosti. Toho bylo docíleno přidáváním laku. Čím více laku bylo přidáno, tím lepší mechanickou stabilitu vrstvy vykazovaly. Nejvyšší testované množství laku způsobilo, že vzorky zcela nevybledly. Tvrdost vrstev byla stanovena na B podle tužkového testu ISO 15184:1998 (E).

Poslední optimalizace byla založena na reakci mezi ozonem a kompozicí suché vrstvy. Testovalo se zvyšování obsahu PP-A, kdy výrazný vliv na rychlost reakce měla tloušťka vrstvy. Nejvhodnější množství PP-A bylo to, které zahustilo kompozici na přiměřenou viskozitu pro aplikovatelnost na tiskovou fólii. Roztok KČ-F měl vliv jak na barvu dozimetru, tak na jeho citlivost vůči ozonu. Čím větší přídavek roztoku byl, tím bylo blednutí zpomalené, ale zároveň došlo k výraznějším barevným změnám mezi dávkami. Poslední test proběhl s přidáním KČ-C, které do určitého množství urychlovalo degradaci barviva k ozonu a umožnilo tak regulovat citlivost připraveného dozimetru. Nejlepší kompozice byla vytištěna metodou sítotisku.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] S.T. Oyama, Chemical and catalytic properties of ozone, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 42 (2000) 279-322.
- [2] Ozón jako imisní činitel. Fle.czu.cz [online]. 2007 [cit. 2017-03-28]. Dostupné z: http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta_HIO/kapitoly/Skodliviny/Ozonuvod.htm
- [3] E.P. Felix, A.A. Cardoso, Colorimetric determination of ambient ozone using indigo blue droplet, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 (2006) 296-301.
- [4] CENIA, Česká informační agentura životního prostředí. Resort životního prostředí [online]. [cit. 2017-05-13]. Dostupné z: [http://www.cenia.cz/web/www/cenia-akttema.nsf/\\$pid/MZPEBFL8NIS5](http://www.cenia.cz/web/www/cenia-akttema.nsf/$pid/MZPEBFL8NIS5)
- [5] J.C. Duan, J.H. Tan, L. Yang, S. Wu, J.M. Hao, Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing, *Atmospheric Research*, 88 (2008) 25-35.
- [6] S. Vallejos, V. Khatko, K. Aguir, K.A. Ngo, J. Calderer, I. Gracia, C. Cane, E. Llobet, X. Correig, Ozone monitoring by micro-machined sensors with WO₃ sensing films, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 126 (2007) 573-578.
- [7] Pole 26. nejvyššího maximálního denního 8hod. klouzavého průměru koncentrace přízemního ozonu v průměru za 3 roky, 2013–2015. In: Český hydrometeorologický ústav [online]. 2015 [cit. 2017-03-28]. Dostupné z: <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/15groc/gr15cz/png/oIV4-1.png>
- [8] M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environmental Pollution*, 151 (2008) 362-367.
- [9] Compound Summary for CID 24823 (ozone). PubChem: open chemistry database [online]. USA: National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, 2005 [cit. 2017-03-29]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24823#section=Top>
- [10] Y.Y. Maruo, K. Akaoka, J. Nakamura, Development and performance evaluation of ozone detection paper using azo dye orange I: Effect of pH, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 143 (2010) 487-493.
- [11] E.P. Felix, J.P. Filho, G. Garcia, A.A. Cardoso, A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air, *Microchemical Journal*, 99 (2011) 530-534.
- [12] G. Garcia, A.G. Allen, A.A. Cardoso, A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air, *Water Air and Soil Pollution*, 225 (2014).
- [13] Studium generace ozonu. Informační systém [online]. 2013 [cit. 2017-03-29]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/jaro2015/F8720/um/Studium_generace_ozonu.pdf
- [14] R. Christopher, Accuracy of High Concentration Ozone Photometry, IOA IUVA World Congress a ExhibitoParis, France, 2011.
- [15] A.M. Jiménez, M.J. Navas, G. Galán, Air Analysis: Determination of Ozone by Chemiluminescence, *Applied Spectroscopy Reviews*, 32 (1997) 141-149.

- [16] W.J. Manning, B. Godzik, Bioindicator plants for ambient ozone in Central and Eastern Europe, *Environmental Pollution*, 130 (2004) 33-39.
- [17] W.J. Manning, The use of plants as bioindicators of ozone, (1998).
- [18] I. Cesarino, F.C. Moraes, S.A.S. Machado, J. PassarettiFilho, A.A. Cardoso, A New Indirect Electrochemical Method for Determination of Ozone in Water Using Multiwalled Carbon Nanotubes, *Electroanalysis*, 23 (2011) 1512-1517.
- [19] R. Knake, P.C. Hauser, Sensitive electrochemical detection of ozone, *Analytica Chimica Acta*, 459 (2002) 199-207.
- [20] G. Schiavon, G. Zotti, G. Bontempelli, G. Farnia, G. Sandona, AMPEROMETRIC MONITORING OF OZONE IN GASEOUS MEDIA BY GOLD ELECTRODES SUPPORTED ON ION-EXCHANGE MEMBRANES (SOLID POLYMER ELECTROLYTES), *Analytical Chemistry*, 62 (1990) 293-298.
- [21] L.A. Obvintseva, Metal oxide semiconductor sensors for determination of reactive gas impurities in air, *Russian Journal of General Chemistry*, 78 (2008) 2545-2555.
- [22] D.V. Stergiou, M.I. Prodromidis, C.E. Efstathiou, On the possibility of a pH-metric determination of ozone, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 262-265.
- [23] I.O.f. Standardization, ISO 15184:1998 (E): Paints and varnishes - Determination of film hardness by pencil test, Geneve, Switzerland, 1998.
- [24] M. Ando, Recent advances in optochemical sensors for the detection of H₂, O₂, O₃, CO, CO₂ and H₂O in air, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 25 (2006) 937-948.
- [25] M. Alexy, J. Voss G Fau - Heinze, J. Heinze, Optochemical sensor for determining ozone based on novel soluble indigo dyes immobilised in a highly permeable polymeric film.
- [26] A. López-López, J.S. Pic, H. Debellefontaine, Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: A determination of the molecular and radical contributions, *Chemosphere*, 66 (2007) 2120-2126.
- [27] A. Lopez, H. Benbelkacem, J.S. Pic, H. Debellefontaine, Oxidation pathways for ozonation of azo dyes in a semi-batch reactor: A kinetic parameters approach, *Environmental Technology*, 25 (2004) 311-321.
- [28] Y.Y. Maruo, T. Kunioka, K. Akaoka, J. Nakamura, Development and evaluation of ozone detection paper, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135 (2009) 575-580.

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

UV	Ultrafialové
$h\nu$	Záření
VOCs	Těkavé organické látky (Volatile organic compounds)
NMHCs	Uhlovodíky s výjimkou methanu (Non-methane hydrocarbons)
NO _x	Oxidy dusíku
l	Délka
I_0	Světlo bez prošlého vzorku
I	Světlo prošlé vzorkem
A	Absorpční molární koeficient
c	Koncentrace
T/T_N	Teplota, teplota za standardních podmínek (273,15 K)
P/P_N	Tlak, tlak za standardních podmínek (1,0123 bar)
ITS	Indigo trisulfonát
OI	Oranž I
KV	Krystalová violet
CuFTC	Měďnatý ftalocyanin
MM	Methylenová modř
PB	Polymon blue
Et	Ethanol
PP-A	Práškové plnivo A
L-CH	Lak CH
α -Trp	α -terpineol
KČ-C	Kalibrační činidlo C
KČ-D	Kalibrační činidlo D
KČ-F	Kalibračního činidlo F