



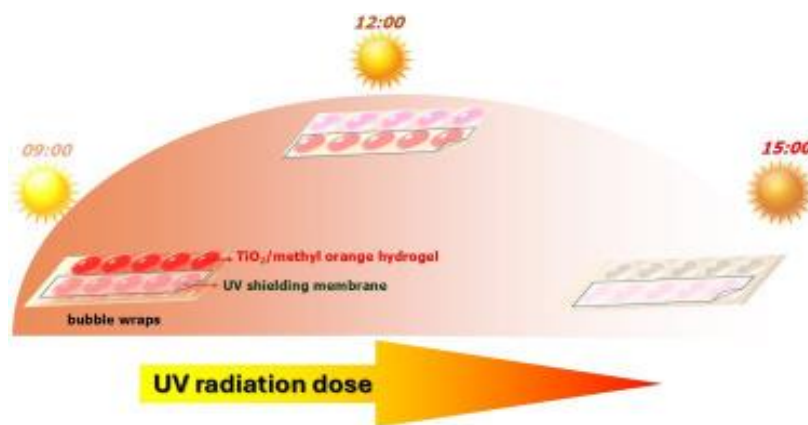
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης

**«Έξυπνα Υλικά Συσκευασίας με Ενσωματωμένη Φωτοκαταλυτική
Υδρογέλη Διοξειδίου του Τιτανίου για την Παρακολούθηση της
Έκθεσης σε Υπεριώδη Ακτινοβολία και Ηλιακό Φως»**



ΚΩΣΤΟΠΟΥΛΟΥ ΕΛΕΝΗ

Χημικός

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2026

Ευχαριστίες

Αυτή η μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Ερευνητικό Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Δημοσθένη Γκιώκα. Με την ολοκλήρωση της, θα ήθελα να εκφράσω ένα ειλικρινές ευχαριστώ προς όλους όσοι συνέβαλαν με τον δικό τους τρόπο στην επιτυχή ολοκλήρωσή της.

Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη προς τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Δημοσθένη Γκιώκα, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου αυτό το θέμα. Η πολύτιμη καθοδήγησή του, οι καίριες παρατηρήσεις του και η διαρκής υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας υπήρξαν καθοριστικές για το τελικό αποτέλεσμα.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Αθανάσιο Βλεσσίδα και τον Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Μάνος για την αποδοχή της συμμετοχής τους στην επιτροπή, για τις πολύτιμες συμβουλές, για τον χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση αυτής της εργασίας και τις εποικοδομητικές τους επισημάνσεις.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στις, για την καθημερινή συνεργασία, την τεχνική υποστήριξη και την προθυμία της να με βοηθήσει σε κάθε δυσκολία που προέκυψε κατά την πειραματική/ερευνητική διαδικασία στην μεταδιδάκτορα Τατιάνα Χολέβα και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Ιωάννα Τζεμπετζή.

Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τους συμφοιτητές και φίλους μου, οι οποίοι μοιράστηκαν μαζί μου τις ανησυχίες αυτών των χρόνων και με την παρουσία τους έκαναν την ακαδημαϊκή αυτή διαδρομή πιο όμορφη και δημιουργική.

Τέλος, το μεγαλύτερο και βαθύτερο «ευχαριστώ» ανήκει στην οικογένειά μου. Η αμέριστη συμπαράσταση, η υπομονή και η σταθερή πίστη στις δυνατότητές μου αποτέλεσαν το θεμέλιο και τη μεγαλύτερη πηγή δύναμης, όχι μόνο για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας, αλλά και για το σύνολο των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract	6
1.Θεωρητικό Υπόβαθρο	7
1.1 Υπεριώδης Ακτινοβολία.....	7
1.1.1 Υπεριώδης Ακτινοβολία A-UVA	7
1.1.2 Υπεριώδης Ακτινοβολία B-UVB	8
1.1.3 Υπεριώδης Ακτινοβολία C-UVC	9
1.1.4 Ορατό Φως (Visible Light).....	9
1.1.5 Ακτίνες X	10
1.2 Μονάδες Μέτρησης Ακτινοβολίας.....	12
1.3 Δοσιμέτρα ακτινοβολίας. Ορισμοί και γενικές έννοιες.	12
1.4 Γενικές αρχές δοσιμετρών ακτινοβολίας	14
1.4.1 Απόκριση Δόσης	15
1.4.2 Εύρος Δόσης.....	16
1.4.3 Ευαισθησία.....	17
1.4.4 Εξασθένιση (fading)	17
1.4.5 Επαναληψιμότητα (reproducibility)	18
1.4.6 Επαναχρησιμοποιησιμότητα (reusability)	18
1.4.7 Επίδραση της έντασης ακτινοβολήσης.....	18
1.4.8 Επίδραση της ενέργειας ακτινοβολήσης	19
1.4.9 Επίδραση των Περιβαλλοντικών Συνθηκών	21
1.4.10. Άλλες Απαιτήσεις.....	21
1.5 Συστήματα Δοσιμετρίας.....	22
1.5.1 Συστήματα Δοσιμετρίας Βασισμένα σε Ηλεκτρικά Σήματα	22
1.5.2 Δοσιμέτρα Ημιαγωγών για Δοσιμετρία Υπεριώδους (UV) και Ορατού Φωτός	22
1.5.3 Δοσιμέτρα Βασισμένα στη Φωτοαντίσταση	25
1.5.4. Δοσιμέτρα Βασισμένα σε Οπτικό Σήμα.....	27
1.5.5 Φωτοχρωμική Δοσιμετρία.....	36

1.5.6 Σημειακά Δοσίμετρα	38
1.5.7 Φωτοκαταλυτικοί Μηχανισμοί στη Φωτοχρωμική Δοσιμετρία.....	43
2.Πειραματικό Μέρος.....	47
Εισαγωγή.....	47
2.1. Αντιδραστήρια και υλικά	50
2.2. Παρασκευή του φωτοευαίσθητου ανιχνευτή.....	50
2.3. Παρασκευή μεμβρανών αποκλεισμού υπεριώδους ακτινοβολίας.....	51
2.4. Λήψη και κατεργασία αναλυτικού σήματος.....	51
3. Αποτελέσματα-Συζήτηση	52
3.1 Παρασκευή του ανιχνευτή.....	52
3.2. Βελτιστοποίηση της φωτοευαισθησίας	53
3.3. Εκλεκτικότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία	56
3.4. Κατασκευή φορητών συσκευών.....	57
3.5. Εφαρμογή	60
3.5.1. Διαλείπουσα έκθεση.....	62
3.5.2. Υποβρύχια εφαρμογή	62
3.5.3. Περαιτέρω ανάπτυξη και αξιολόγηση.....	64
3.6. Αποθήκευση και σταθερότητα	65
3.7 Σύγκριση με άλλους δοσιμετρητές ηλιακού φωτός.....	67
4. Συμπεράσματα.....	70
5.Βιβλιογραφία	71

Περίληψη

Η παρούσα εργασία παρουσιάζει την κατασκευή διατάξεων που αποκρίνονται στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV), κατασκευασμένων από κοινά υλικά συσκευασίας και φωτοκαταλυτικά ενεργές υδρογέλες. Χρησιμοποιώντας Αεροπλάστ, ένα κοινό υλικό συσκευασίας, ως περίβλημα ενός φωτοκαταλυτικού ανιχνευτή ευαίσθητου στην υπεριώδη ακτινοβολία, δημιουργήθηκε μια άμεσα αξιοποιήσιμη διάταξη για την οπτικοποίηση χρωματικών αλλαγών εξαρτώμενων από την έκθεση, σε μεταβαλλόμενες υπεριώδους ακτινοβολίας. Το αναλυτικό σήμα προήλθε από τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση μιας έγχρωμης χρωστικής (πορτοκαλί του μεθυλίου) από TiO_2 , παγιδευμένο σε υδρογέλη αгарόζης, η οποία είναι αποθηκευμένη μέσα στις φυσαλίδες του Αεροπλάστ. Η ευαισθησία των διατάξεων στην ακτινοβολία μπορούσε να ρυθμιστεί μεταβάλλοντας την ποσότητα του καταλύτη (από 8.3-50 mg/L) και τη συγκέντρωση της χρωστικής (από 0.02-0.04% w/v) ή χρησιμοποιώντας φωτοπροστατευτικές επικαλύψεις που αποτελούνται από μεμβράνες PVA εμπλουτισμένες με έναν υδρόφιλο αντιηλιακό παράγοντα (1.25-3.75 mg αντιηλιακού ανά g PVA). Ο ανιχνευτής ήταν ευαίσθητος σε ένα ευρύ φάσμα υπεριώδους ακτινοβολίας που εκτείνεται από την UVC (254 nm) έως την UVA (365 nm), επιτρέποντας την εφαρμογή του σε μια ποικιλία εφαρμογών που περιλαμβάνουν έκθεση σε UV ακτινοβολία. Ως εφαρμογή, οι διατάξεις χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση της έκθεσης στο ηλιακό φως υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες που περιλαμβάνουν άμεση ηλιακή έκθεση, διακοπτόμενη έκθεση και σε υδάτινα περιβάλλοντα. Η ευαισθησία του ανιχνευτή μπορούσε να ρυθμιστεί από $1.8 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$, τιμή η οποία επαρκεί για να υποδείξει ποιοτικά τις δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας για τη σύνθεση της βιταμίνης D και την πρόκληση ερυθρήματος σε ανοιχτόχρωμους τύπους δέρματος, έως $7.2 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$ με μια μεμβράνη PVA εμπλουτισμένη με αντιηλιακό παράγοντα. Τέτοιες υψηλές δόσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προειδοποίηση πιθανού ηλιακού εγκαύματος σε σκουρόχρωμους και καστανούς τύπους δέρματος από παρατεταμένη έκθεση στο υπεριώδες φως και το ηλιακό φως.

Abstract

This work demonstrates the fabrication of UV-responsive devices made of common packaging materials and photocatalytically active hydrogels. Using bubble wraps, a common packaging material as enclosures of a UV-sensitive photocatalytic probe, a readily deployable device was created for visualizing exposure-dependent color changes induced by varying doses of UV exposure. The signal occurred from the photocatalytic decomposition of a colored dye (methyl orange) by TiO_2 , entrapped in agarose hydrogel, that is stored within the pouches of bubble cushion wrap. Sensitivity to UV radiation dose could be tuned by varying the amount of catalyst (from 8.3-50 mg L⁻¹) and the concentration of indicator dye (from 0.02-0.04% w/v) or by using photoprotective coatings composed of PVA membranes enriched with a hydrophilic sunscreen agent (1.25-3.75 mg sunscreen per g of PVA). The probe was sensitive to a wide range of UV radiation spanning from UVC (254 nm) to UVA (365 nm) enabling its application to a variety of applications involving UV exposure. As a demonstration the devices were used to monitor sunlight exposure under variable conditions involving direct solar exposure, intermittent exposure and in aquatic environments. The reactivity of the probe could be tuned from $1.8 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$, which is adequate to qualitatively indicate the UV radiation doses for the synthesis of vitamin D and the induction of erythema to fair skin types, to $7.2 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$ with a PVA membrane enriched with a sunscreen agent. Such high doses can be used to alert potential sunburn for darker and brown skin types from prolonged exposure to UV light and sunlight.

1.Θεωρητικό Υπόβαθρο

1.1 Υπεριώδης Ακτινοβολία

Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) εκτείνεται στο εύρος μηκών κύματος από 100 έως 400 nm και χαρακτηρίζεται από υψηλότερη συχνότητα και μικρότερα μήκη κύματος σε σύγκριση με το ορατό φως. Κατηγοριοποιείται σε τρεις θεμελιώδεις τύπους: UVA (320-400 nm), UVB (280-320 nm) και UVC (100-280 nm).¹ Το ορατό φως, το οποίο ονομάζεται ορατό φάσμα, είναι εκείνο το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που έχει μήκη κύματος από περίπου 380 nm έως 780 nm. Το φως διαφορετικών μηκών κύματος γίνεται αντιληπτό ως διαφορετικά χρώματα².

Οι ακτίνες UVA κατέχουν τα μεγαλύτερα μήκη κύματος, ακολουθούμενες από τις UVB και τις UVC. Οι ακτίνες UVC, οι οποίες έχουν τα μικρότερα μήκη κύματος, δεν φτάνουν στην επιφάνεια της Γης, καθώς απορροφώνται πλήρως από την ατμόσφαιρα. Η ατμόσφαιρα της Γης παρέχει προστασία από την πλειονότητα των ακτινών UVB, και ως αποτέλεσμα, οι ακτίνες UV οι οποίες φθάνουν στην επιφάνεια της γης αποτελούνται κυρίως από UVA και σε μικρότερο ποσοστό από UVB.³

1.1.1 Υπεριώδης Ακτινοβολία A-UVA

Η υπεριώδης ακτινοβολία UV-A (310-400 nm) αποτελεί περίπου το 95% της υπεριώδους ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης και, ως εκ τούτου, αντιπροσωπεύει την κύρια συνιστώσα της καθημερινής έκθεσης του ανθρώπου στην υπεριώδη ακτινοβολία.⁴

Η ακτινοβολία UVA μπορεί να εισχωρήσει στο δέρμα, φτάνοντας έως το χόριο (δερμίδα). Η ακτινοβολία UVA, τροποποιεί τη μεταβολική ομοιόσταση των δερματικών κυττάρων μέσω της υπερπαραγωγής δραστικών ριζών οξυγόνου και αζώτου (ROS και RNS) και της μείωσης των αντιοξειδωτικών αμυντικών μηχανισμών και έτσι προάγει την ανάπτυξη

οξειδωτικού στρες και οξειδωτικών τροποποιήσεων των μακρομορίων (DNA, πρωτεϊνών και λιπιδίων) στα μελανοκύτταρα.⁵

Το οξειδωτικό στρες που προκύπτει είναι ο κύριος τρόπος δράσης της UVA, υπεύθυνο για την υπεροξείδωση των λιπιδίων, την καρβονυλίωση των πρωτεϊνών, τις βλάβες του DNA και τις επακόλουθες ενδοκυτταρικές αλληλουχίες σηματοδότησης. Αυτές οι μοριακές αλλαγές οδηγούν σε μεταλλάξεις, απόπτωση, αναδιαμόρφωση του χορίου, φλεγμονώδεις αντιδράσεις και μη φυσιολογικές ανοσολογικές αποκρίσεις. Οι αλλοιωμένες βιολογικές λειτουργίες οδηγούν σε κλινικές συνέπειες, όπως η υπερμελάγχρωση, η φλεγμονή, η φωτοανοσοκαταστολή, οι ηλιακές αλλεργίες, η φωτογήρανση και οι φωτοκαρκινώσεις.⁶

1.1.2 Υπεριώδης Ακτινοβολία B-UVB

Η υπεριώδης ακτινοβολία B (UVB 290–320 nm) προκαλεί και προάγει τα καρκινώματα των κερατινοκυττάρων, τις πιο κοινές ανθρώπινες κακοήθειες⁷ ωστόσο ο ακριβής ρόλος των μακροφάγων στην προκαλούμενη από την UVB φλεγμονή παραμένει ατελώς κατανοητός⁸. Η χρόνια έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία B αποτελεί έναν παράγοντα πρόκλησης φωτογήρανσης, η οποία χαρακτηρίζεται από βλάβες στο DNA, αποδόμηση του κολλαγόνου και οξειδωτικό στρες⁹. Μηχανιστικά, η ακτινοβολία UVB προκαλεί τη δημιουργία δραστικών ριζών οξυγόνου (ROS), τα οποία διαταράσσουν την κυτταρική οξειδοαναγωγική ομοιόσταση προσβάλλοντας βιομόρια, όπως πρωτεΐνες και λιπίδια.¹⁰ Ακόμη πιο κρίσιμο είναι το γεγονός ότι η UVB προκαλεί άμεσα τον σχηματισμό διμερών πυριμιδίνης κυκλοβουτανίου (CPDs), παραμορφώνοντας τη διπλή έλικα του DNA και θέτοντας σε κίνδυνο τη γονιδωματική ακεραιότητα⁷. Αυτές οι μοριακές διαταραχές ενεργοποιούν μονοπάτια που αποκρίνονται στο οξειδωτικό στρες, καταλήγοντας σε επιδερμική υπερπλασία, φλεγμονώδεις αλληλουχίες και αποδόμηση της εξωκυττάριας ουσίας, χαρακτηριστικά γνωρίσματα της επιταχυνόμενης φωτογήρανσης¹¹. Η έκθεση στη UVB προκαλεί επίσης οξεία δερματική βλάβη από έγκαυμα. Κύριος παράγοντας του ηλιακού εγκαύματος που προκαλείται από τη UVB είναι το οξειδωτικό στρες, το οποίο διαταράσσει την κυτταρική οξειδοαναγωγική ισορροπία, πυροδοτεί τη φλεγμονή και εμποδίζει την επιδιόρθωση του DNA¹².

1.1.3 Υπεριώδης Ακτινοβολία C-UVC

Η ακτινοβολία UVC ορίζεται γενικά ως το εύρος μηκών κύματος μεταξύ 100 και 280 nm, με τη συμβατική ακτινοβολία UVC να εντοπίζεται περίπου στα 254 nm, μήκος κύματος που αντιστοιχεί στις ακτίνες UV που εκπέμπουν οι λαμπτήρες υδραργύρου. Η απώτερη υπεριώδης ακτινοβολία UVC (Far-UVC) αποτελεί ένα εύρος της UVC, αναφερόμενη συγκεκριμένα σε μήκη κύματος μεταξύ 200 και 230 nm. Έχουν αναπτυχθεί πηγές φωτός που εκπέμπουν ειδικά στο Far-UVC, όπως οι λαμπτήρες excimer με Kr-Cl (εκπομπή στα 222 nm) ή με Kr-Br (εκπομπή στα 207 nm). Επίσης, το λέιζερ He-Ag είναι ένα λέιζερ ατμών μετάλλου ικανό να παράγει Far-UVC στα 224 nm.¹³

Η ακτινοβολία UVC στοχεύει απευθείας στα μικροβιακά νουκλεϊκά οξέα (DNA και RNA), προκαλώντας τον σχηματισμό διμερών πυριμιδίνης εντός των βάσεων των νουκλεϊκών οξέων. Αυτή η δομική αλλοίωση παρεμποδίζει τις φυσιολογικές διαδικασίες αντιγραφής και μεταγραφής, αναστέλλοντας έτσι την αναπαραγωγή των μικροβίων και οδηγώντας δυνητικά στον κυτταρικό θάνατο. Επιπλέον, η ακτινοβολία UVC καταστρέφει τις μικροβιακές κυτταρικές μεμβράνες, αυξάνοντας τη διαπερατότητά τους και προκαλώντας διαρροή ενδοκυτταρικών συστατικών, γεγονός που θέτει σε κίνδυνο βασικές φυσιολογικές λειτουργίες. Κατά την έκθεση σε UVC, τα ενδοκυτταρικά μόρια νερού μπορεί να διεγερθούν παράγοντας δραστικά είδη οξυγόνου, όπως οι ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες επιτίθενται σε πρωτεΐνες και λιπίδια, προκαλώντας σοβαρή κυτταρική βλάβη¹⁴.

1.1.4 Ορατό Φως (Visible Light)

Η ορατή ακτινοβολία αναφέρεται στο κλάσμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που είναι ορατό στο ανθρώπινο μάτι, αντιστοιχώντας στο εύρος μηκών κύματος από 400 έως 780 nm¹⁵. Εκτός από την εφαρμογή του φωτισμού, το ορατό φως παίζει κρίσιμο ρόλο στους τομείς των επικοινωνιών, των οθονών, της γεωργίας ακριβείας, της φωτοδυναμικής θεραπείας κ.ο.κ.¹⁶⁻¹⁹

Ωστόσο, η επίδραση της ακτινοβολίας του ορατού φωτός είναι διττή στις περισσότερες εφαρμογές. Συγκεκριμένα, το μπλε και το κόκκινο φως χρησιμοποιούνται ευρέως στη

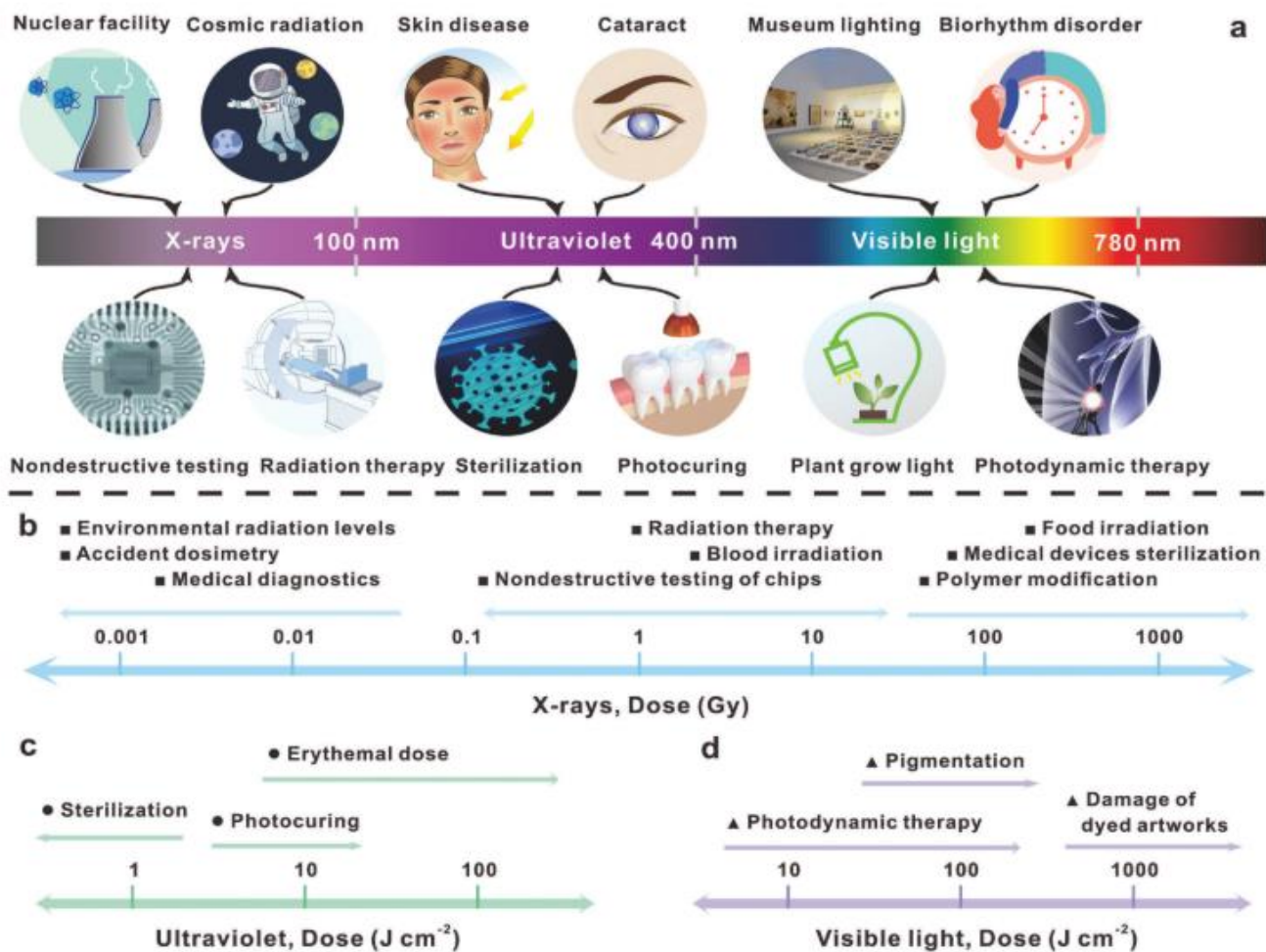
γεωργία ακριβείας για την αύξηση της σοδειάς μέσω της ανάπτυξης των φυτών, ενώ η φωτοσύνθεση ή η ανάπτυξη των φυτών μπορεί να κατασταλεί σε περίπτωση υπερέκθεσης λόγω φωτοαναστολής ή του «συνδρόμου του κόκκινου φωτός»^{20,21}. Μια παρόμοια περίπτωση συναντάται επίσης στον φωτισμό μουσείων, όπου η υπερέκθεση στο ορατό φως μπορεί να προκαλέσει μόνιμη βλάβη σε έργα τέχνης, ειδικά σε πίνακες με χρωστικές ουσίες, με το φαινόμενο αυτό να εξαρτάται σημαντικά από το μήκος κύματος^{22,23}. Παράλληλα, η συνεχής έκθεση σε ορατό φως μπορεί να έχει επιπτώσεις σε φωτοευαίσθητα προϊόντα όπως η μπύρα και τα φάρμακα.²⁴⁻²⁷ Επιπλέον, πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι η υπερέκθεση σε τεχνητό φως τη νύχτα μπορεί να προκαλέσει διαταραχή του βιορυθμού και μπορεί ακόμη και να αυξήσει τον κίνδυνο καρκίνου.^{28 29}

1.1.5 Ακτίνες X

Η εφαρμογή των ακτίνων-X ξεκινά από τον εφευρέτη τους, Wilhelm Röntgen. Ο ίδιος δημιούργησε την πρώτη ακτινογραφία λίγο μετά την ανακάλυψη των ακτίνων-X το 1895³⁰, αναδεικνύοντας τις δυνατότητές τους για ιατρικές εφαρμογές. Έκτοτε, η χρήση των ακτίνων-X επεκτάθηκε όχι μόνο στην ιατρική, αλλά και στη βιομηχανία, τη γεωργία και την επιστημονική έρευνα, όπως στην τομογραφία ακτίνων-X, την ακτινοβολήση τροφίμων και την κρυσταλλογραφία ακτίνων-X (βλ. Εικόνα 1α)^{29,31-34}.

Για αυτές τις εφαρμογές, η κατάλληλη ακτινοβολήση μπορεί να αποφέρει ορισμένα οφέλη, ενώ η υπερβολική έκθεση μπορεί επίσης να προκαλέσει σοβαρές παρενέργειες (βλ. Εικόνα 1β). Για παράδειγμα, η ακτινοθεραπεία, ως ένα αποτελεσματικό μέσο εξόντωσης των καρκινικών κυττάρων, έχει γίνει μία από τις σημαντικότερες μεθόδους θεραπείας για πολλούς τύπους καρκίνου³⁵. Η αρχή αυτής της τεχνικής είναι η παροχή κατάλληλων δόσεων στον όγκο για τη θανάτωση των νοσούντων κυττάρων, ενώ ταυτόχρονα ελαχιστοποιείται η δόση στους υγιείς ιστούς που περιβάλλουν τον όγκο.

Στην Εικόνα 1 παρουσιάζονται οι κυριότερες επιπτώσεις της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καθώς και μερικές από τις εφαρμογές τους.



Εικόνα 1: Επιπτώσεις και εφαρμογές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.²⁹

1.2 Μονάδες Μέτρησης Ακτινοβολίας

Στο πλαίσιο μέτρησης των επιπέδων έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία, είναι απαραίτητο να διακρίνουμε την έννοια της έντασης από εκείνη της δόσης, καθώς περιγράφουν διαφορετικές πτυχές της έκθεσης ενός υλικού ή του δέρματος στην ακτινοβολία.

Η ένταση (Irradiance), η οποία μετράται σε W/m^2 , ορίζει τον ρυθμό με τον οποίο η ακτινοβολία προσπίπτει σε μια επιφάνεια ανά μονάδα χρόνου. Ουσιαστικά, περιγράφει την «ισχύ» της πηγής και την πυκνότητα της ενέργειας τη συγκεκριμένη στιγμή της έκθεσης. Αντιθέτως, η δόση (Radiant Exposure / Dose), η οποία μετράται σε J/m^2 , αντιπροσωπεύει τη συνολική ποσότητα ενέργειας που απορροφήθηκε από την επιφάνεια κατά τη διάρκεια ολόκληρης της περιόδου έκθεσης.³⁶

Επιπλέον, προκειμένου να παρέχονται εύκολα κατανοητές και χρήσιμες πληροφορίες για την ηλιοπροστασία, επινοήθηκε ένας αδιάστατος δείκτης UV (UVI) ο οποίος ορίστηκε το 1995 υπό την αιγίδα των WHO, WMO και ICNIRP. Συγκεκριμένα, ο UVI υπολογίζεται ολοκληρώνοντας το μετρούμενο ηλιακό φάσμα της ολικής ακτινοβολίας από τα 250 έως τα 400 nm και διαιρώντας το αποτέλεσμα με τη σταθερά $0,025 \text{ W/m}^2$. Η διαδικασία αυτή καταλήγει σε μια αδιάστατη ποσότητα, η οποία για τις περισσότερες περιοχές της Ευρώπης λαμβάνει τιμές μικρότερες του 10³⁷.

1.3 Δοσιμέτρα ακτινοβολίας. Ορισμοί και γενικές έννοιες.

Τα δοσιμέτρα υπεριώδους ακτινοβολίας (UV dosimeters) ορίζονται ως συσκευές ή υλικά που μετρούν τη συσσωρευμένη δόση υπεριώδους ακτινοβολίας καταγράφοντας μια φυσική, χημική, βιολογική ή ηλεκτρονική αλλαγή ανάλογη με την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Έχουν αναπτυχθεί τρεις κύριες κατηγορίες —χημικά, βιολογικά και ηλεκτρονικά— καθεμία με χαρακτηριστικές αρχές λειτουργίας και πεδία εφαρμογής.

Η χρήση των δοσιμέτρων εκτείνεται σε μια μεγάλη γκάμα εφαρμογών όπως:

1. Παρακολούθηση Προσωπικής Έκθεσης σε Υπεριώδη Ακτινοβολία (UV)

Χημικά και ηλεκτρονικά φορητά δοσίμετρα για την ποσοτικοποίηση της προσωπικής έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV) για την εργασία στη δημόσια υγεία, την επιδημιολογία και την έρευνα γύρω από τη βιταμίνη D.³⁸⁻⁴⁰

2. Μέτρηση της Βιολογικά Δραστηκής Ηλιακής UV Ακτινοβολίας

Βιολογικά δοσίμετρα, όπως οι σπόροι και οι βακτηριοφάγοι, μετρούν βιολογικά σταθμισμένες δόσεις που σχετίζονται με τις βλάβες στο DNA και το ερύθημα.⁴¹⁻

⁴³

3. Περιβαλλοντική και Κλιματική Παρακολούθηση της Υπεριώδους Ακτινοβολίας (UV)

Δίκτυα μακροχρόνιας παρακολούθησης για την αξιολόγηση των γεωγραφικών και εποχικών διακυμάνσεων της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV).^{44,45}

4. Ιατρική Δοσιμετρία και Δοσιμετρία Φωτοθεραπείας^{46,47}

5. Βιομηχανικές Εφαρμογές και Εφαρμογές Απολύμανσης (UV-C)

για την επεξεργασία τροφίμων, την επεξεργασία νερού και την απολύμανση επιφανειών.^{48,49}

6. Παρακολούθηση της Υπεριώδους Ακτινοβολίας (UV) σε Θαλάσσιο και Υδάτινο Περιβάλλον

Για υποβρύχιες μελέτες.⁵⁰

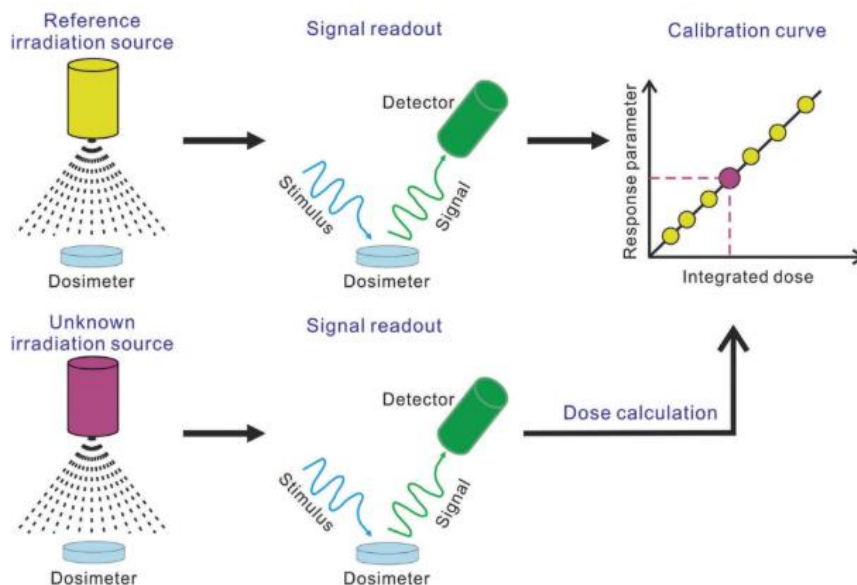
7. Φορητές Συσκευές και Έξυπνοι Αισθητήρες^{51,52}

1.4 Γενικές αρχές δοσιμετρών ακτινοβολίας

Οι γενικές διαδικασίες εφαρμογής και χρήσης των δοσιμέτρων ακτινοβολίας περιλαμβάνουν κυρίως δύο στάδια, δηλαδή τη βαθμονόμηση και τη μέτρηση της δόσης (βλ. Σχήμα 2). Για τη διαδικασία της βαθμονόμησης, το δοσίμετρο αρχικά ακτινοβολείται από μια πηγή αναφοράς με γνωστή δόση και ακολουθεί η ανάγνωση του σήματος κατόπιν συγκεκριμένου εξωτερικού ερεθίσματος. Το σήμα ανάγνωσης μπορεί να υιοθετηθεί απευθείας ως παράμετρος απόκρισης, ή μπορεί πρώτα να υποστεί επεξεργασία και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ως παράμετρος απόκρισης.

Επαναλαμβάνοντας τα παραπάνω βήματα μετά την ακτινοβολήση του δοσιμέτρου με διαφορετικές δόσεις, μπορεί να κατασκευαστεί η καμπύλη βαθμονόμησης της παραμέτρου απόκρισης ως συνάρτηση της ολοκληρωμένης δόσης. Η δόση μιας πηγής ακτινοβολήσης αναφοράς μπορεί να επιβεβαιωθεί με απόλυτα δοσίμετρα, όπως θαλάμους ιονισμού ελεύθερου αέρα, θερμιδόμετρα ή δοσίμετρα Fricke-gel, καθώς η απόκριση δόσης τους μπορεί να συσχετιστεί απευθείας με την εναποτιθέμενη ενέργεια χωρίς προηγούμενη γνώση της συμπεριφοράς απόκρισης δόσης τους.^{53,54} Κανονικά, η βαθμονόμηση θα πρέπει να εκτελείται για κάθε δοσίμετρο ή τουλάχιστον για ορισμένα δείγματα από κάθε παρτίδα.

Μετά τη λήψη της καμπύλης βαθμονόμησης, το δοσίμετρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της δόσης ακτινοβολήσης μιας άγνωστης πηγής ακτινοβολήσης. Μετά την έκθεση, το σήμα διαβάζεται υπό το ίδιο εξωτερικό ερέθισμα. Είναι σημαντικό να έχουμε κατά νου ότι η ίδια διαδικασία ανάγνωσης (παράμετροι ανάγνωσης και όργανο) που χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία βαθμονόμησης θα πρέπει να χρησιμοποιείται και για την αξιολόγηση της δόσης, επειδή η απόκριση ή η καμπύλη βαθμονόμησης του δοσιμέτρου εξαρτάται συχνά από τη διαδικασία και το όργανο ανάγνωσης. Σε αντίθετη περίπτωση, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί επαναβαθμονόμηση του αποτελέσματος της μέτρησης, αλλά αυτό εισάγει επιπλέον αβεβαιότητες. Τέλος, η πληροφορία της δόσης μπορεί να ληφθεί συγκρίνοντας το σήμα που προκλήθηκε από την άγνωστη πηγή ακτινοβολήσης με την καμπύλη βαθμονόμησης.²⁹



Εικόνα 2. Σχηματικό διάγραμμα γενικών διαδικασιών δοσιμετρίας.²⁹

1.4.1 Απόκριση Δόσης

Η απόκριση δόσης ορίζεται ως η απόκριση μιας επιλεγμένης παραμέτρου ως συνάρτηση της δόσης ακτινοβολήσης. Ιδανικά, η απόκριση θα πρέπει να είναι γραμμική ως προς τη δόση ακτινοβολήσης. Αν όχι, η καμπύλη δόσης-απόκρισης θα πρέπει τουλάχιστον να είναι μονοτονική, ώστε να εξασφαλίζεται μια αντιστοιχία μεταξύ των τιμών απόκρισης και των τιμών δόσης. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι μόνο το εύρος με γραμμική απόκριση είναι σημαντικό για τη δοσιμετρία ιονίζουσας ακτινοβολίας. Στις μη γραμμικές περιοχές, μπορεί να προκύψουν μεγάλες αποκλίσεις κατά τη διαδικασία εκτίμησης της δόσης και μια μικρή απόκλιση στο σήμα του δοσιμέτρου μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά σφάλματα.²⁹

1.4.2 Εύρος Δόσης

Κατά τον σχεδιασμό ή την επιλογή δοσιμέτρων, το εύρος δόσης είναι μια κρίσιμη παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Το εύρος δόσης αναφέρεται στο διάστημα μεταξύ της ελάχιστης και της μέγιστης δόσης που μπορεί να μετρηθεί με αποδεκτό σφάλμα μέτρησης. Η ελάχιστη ανιχνεύσιμη απορροφούμενη δόση είναι επίσης γνωστή ως κατώτερο όριο ανίχνευσης, το οποίο ορίζεται ως το σήμα που είναι μεγαλύτερο από την τυπική απόκλιση του θορύβου του οργάνου, πολλαπλασιασμένη με έναν συμβατικά επιλεγμένο συντελεστή (συνήθως 3).^{55,56}

Είναι προφανές από αυτόν τον ορισμό ότι το κατώτερο όριο ανίχνευσης εξαρτάται τόσο από το δοσίμετρο όσο και από το όργανο ανάγνωσης. Ανάλογα με την εφαρμογή, η απαίτηση για το κατώτερο όριο ανίχνευσης διαφέρει σημαντικά, από μερικά microgrey (περιβαλλοντική δοσιμετρία)⁵⁷, έως grey (ακτινοθεραπεία)⁵⁸, ή από μερικά joule ανά τετραγωνικό εκατοστό (φωτοδυναμική θεραπεία)⁵⁹ έως kilojoule ανά τετραγωνικό εκατοστό (δοσιμετρία φωτισμού μουσείων).^{22,23} (βλ. Εικόνα 1β-δ)

Αν και η μέγιστη ανιχνεύσιμη δόση εξαρτάται συνήθως μόνο από το ίδιο το δοσίμετρο, το ανώτερο όριο μπορεί να επεκταθεί σε υψηλότερες τιμές με τη χρήση ενός φίλτρου ακτινοβολίας (π.χ. φίλτρο ουδέτερης πυκνότητας, Natural Density Filter-ND), εφόσον η απόκριση του δοσιμέτρου είναι ανεξάρτητη από την ένταση της ακτινοβολήσης και η εισαγωγή του φίλτρου δεν μεταβάλλει την ενεργειακή απόκριση του δοσιμέτρου^{60,61}. Ωστόσο, η χρήση ενός φίλτρου ακτινοβολίας καθιστά το σύστημα δοσιμετρίας πιο πολύπλοκο και πιο δαπανηρό. Συνεπώς, προτιμάται η αξιοποίηση του εγγενούς εύρους δοσιμετρίας του δοσιμέτρου, ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις των επιδιωκόμενων εφαρμογών.²⁹

1.4.3 Ευαισθησία

Η ευαισθησία ενός δοσιμέτρου ορίζεται ως η τιμή απόκρισης του δοσιμέτρου ανά μονάδα έκθεσης σε ακτινοβολία. Υψηλή ευαισθησία απαιτείται ιδιαίτερα σε εφαρμογές όπου εμπλέκονται χαμηλές δόσεις^{62,63}. Η ευαισθησία ενός δοσιμέτρου μπορεί να εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως οι εγγενείς ιδιότητες του δοσιμέτρου, η επιλεγμένη παράμετρος απόκρισης, η διαδικασία και ο εξοπλισμός ανάγνωσης κ.ά. Στην πράξη, η ευαισθησία του επιλεγμένου δοσιμέτρου θα πρέπει να είναι υψηλότερη από αυτήν που απαιτείται από τις προβλεπόμενες εφαρμογές.²⁹

1.4.4 Εξασθένιση (fading)

Για την παθητική δοσιμετρία, η ακτινοβολούμενη δόση αποθηκεύεται αρχικά σε έναν δοσίμετρο και ακολουθεί η ανάγνωση κατόπιν οπτικού, ηλεκτρικού ή θερμικού ερεθίσματος. Ανάλογα με τις εφαρμογές, το χρονικό διάστημα μεταξύ της ακτινοβολήσης και της ανάγνωσης μπορεί να ποικίλλει από λεπτά έως ημέρες, ή ακόμη και έναν μήνα.^{64,65}

Για παράδειγμα, στην προσωπική περιβαλλοντική δοσιμετρία και στη δοσιμετρία φωτισμού μουσείων, το δοσίμετρο πρέπει να λειτουργεί συνεχώς για αρκετές ημέρες ή ακόμη και για αρκετούς μήνες. Κατά συνέπεια, το δοσίμετρο θα πρέπει ιδανικά να μπορεί να αποθηκεύει την πληροφορία της δόσης ακτινοβολίας για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς καμία απώλεια. Η εξασθένιση (fading) μπορεί να αξιολογηθεί μετρώντας το συσσωρευμένο σήμα μετά από διαφορετικά χρονικά διαστήματα καθυστέρησης από την ακτινοβολήση.²⁹

1.4.5 Επαναληψιμότητα (reproducibility)

Η επαναληψιμότητα (reproducibility) αναφέρεται στην ικανότητα ενός δοσιμέτρου να παράγει το ίδιο αποτέλεσμα μετά την απορρόφηση της ίδιας δόσης ακτινοβολίας. Αυτή αποτελεί μια κρίσιμη παράμετρο για τη διασφάλιση της ακρίβειας (precision) και της ορθότητας (accuracy) της δοσιμετρίας. Η αβεβαιότητα προέρχεται συνήθως από την απόδοση του δοσιμέτρου, το ιστορικό των δόσεών του, την επίδραση του περιβάλλοντος χώρου και την ακρίβεια των οργάνων ανάγνωσης.²⁹

1.4.6 Επαναχρησιμοποιησιμότητα (reusability)

Η επαναχρησιμοποιησιμότητα (reusability) σημαίνει ότι το δοσίμετρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί πολλές φορές αφού επανέλθει στην αρχική του κατάσταση (reset), αντί να απορριφθεί. Η διαδικασία επαναφοράς επιτυγχάνεται συνήθως μέσω θερμικού ή οπτικού ερεθίσματος. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η υψηλή θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας μπορεί να μεταβάλει την απόκριση δόσης (dose-response) ορισμένων δοσιμέτρων και, ως εκ τούτου, να υποβαθμίσει την επαναχρησιμοποιησιμότητά τους.⁶⁶ Επίσης, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η πιθανότητα πρόκλησης βλάβης από την ακτινοβολία και η υποβάθμιση του δοσιμέτρου, ιδιαίτερα σε υψηλές δόσεις ακτινοβολίας.²⁹

1.4.7 Επίδραση της έντασης ακτινοβολήσης

Κατά τη διάρκεια της δοσιμετρίας, και για διαφορετικές εφαρμογές, η ένταση της πηγής ακτινοβολίας μπορεί να ποικίλλει σημαντικά. Για να διασφαλιστεί ότι παράγεται το ίδιο αποτέλεσμα μετά την απορρόφηση της ίδιας δόσης, η απόκριση του δοσιμέτρου θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη από την ένταση της ακτινοβολήσης. Με άλλα λόγια, το σήμα ανάγνωσης του δοσιμέτρου μετά από μια σύντομη ακτινοβολήση με υψηλό ρυθμό δόσης θα πρέπει να είναι το ίδιο με το αποτέλεσμα μιας ισοδύναμης μακράς διάρκειας ακτινοβολήσης με χαμηλό ρυθμό δόσης. Αυτή η απόδοση μπορεί να ελεγχθεί

μεταβάλλοντας την ένταση της πηγής και τον χρόνο ακτινοβολήσης, διασφαλίζοντας παράλληλα ότι επιτυγχάνεται η ίδια συνολική (ολοκληρωμένη) δόση. Σημειώνεται ότι η ανεξαρτησία από τη δόση είναι δυνατή μόνο εάν η απόκριση του δοσιμέτρου είναι γραμμική ως προς την ένταση της ακτινοβολήσης.²⁹

1.4.8 Επίδραση της ενέργειας ακτινοβολήσης

Η εξάρτηση της απόκρισης από την ενέργεια αναφέρεται στην αποκρινόμενη συμπεριφορά ενός δοσιμέτρου ως συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων. Για τις ακτίνες X, η ενεργειακή εξάρτηση της απόκρισης είναι γνωστό ότι επηρεάζεται από τη χημική σύσταση του δοσιμέτρου.⁶⁷ Στην πράξη, το δοσίμετρο βαθμονομείται αρχικά σε μια συγκεκριμένη ενέργεια ακτινοβολίας, ενώ η πραγματική ενέργεια της πηγής ακτινοβολίας μπορεί να ποικίλλει σε ένα ευρύ φάσμα. Για να διασφαλιστεί η ακρίβεια της δοσιμετρίας, το δοσίμετρο θα πρέπει να παράγει την ίδια τιμή για την ίδια δόση ακτινοβολήσης, ανεξάρτητα από την ενέργεια των φωτονίων της πηγής ακτινοβολίας δηλαδή, η ενεργειακή εξάρτηση της απόκρισης θα πρέπει να είναι η ίδια σε ένα ευρύ φάσμα ενεργειών ακτινοβολίας.

Αυτή η απόδοση είναι απαραίτητη για την αποφυγή υπερεκτίμησης ή υποεκτίμησης των δόσεων. Σε αντίθετη περίπτωση, απαιτούνται επακόλουθες μαθηματικές βαθμονομήσεις για την ενεργειακή εξάρτηση ή πρέπει να υιοθετηθούν φίλτρα για την τροποποίηση της ενεργειακής εξάρτησης της απόκρισης.

Για την προσωπική δοσιμετρία, η σχέση ενέργειας φωτονίων-απόκρισης του δοσιμέτρου θα πρέπει να είναι κοντά σε εκείνη του ανθρώπινου ιστού. Σε αυτή την περίπτωση, η μετρούμενη δόση μπορεί να συσχετιστεί με την απορροφούμενη δόση στον ανθρώπινο ιστό. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, ο ενεργός ατομικός αριθμός (Z_{eff}) του δοσιμέτρου θα πρέπει να είναι κοντά σε εκείνον του ανθρώπινου μαλακού ιστού ($Z_{\text{eff}} = 7,13$), για λόγους βιοϊσοδυναμίας.⁶⁸

Ο Z_{eff} σχετίζεται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων ανά το σύνολο των ατόμων που αλληλεπιδρούν με το φωτόνιο, ο οποίος εξαρτάται από την ενέργεια και μπορεί να υπολογιστεί από τις ακόλουθες εξισώσεις: ^{69,70}

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\sigma_{t,\alpha}}{\sigma_{t,\text{el}}} \quad (1)$$

$$\sigma_{t,\alpha} = \mu_m / N_A \sum_i^n \left(\frac{w_i}{A_i} \right) \quad (2)$$

$$\sigma_{t,\text{el}} = 1 / N_A \sum_i^n \frac{f_i Z_i}{A_i} (\mu_m) i \quad (3)$$

Όπου:

- $\sigma_{t,\alpha}$ $\sigma_{t,\text{el}}$: η συνολική ατομική διατομή και η συνολική ηλεκτρονική διατομή, αντίστοιχα.
- μ_m : ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης της ένωσης.
- N_A : ο αριθμός Avogadro.
- w_i : το κλάσμα βάρους του στοιχείου i στην ένωση.
- A_i : το ατομικό βάρος του στοιχείου i .
- f_i : ο αριθμός των ατόμων του στοιχείου i σε σχέση με τον συνολικό αριθμό ατόμων όλων των στοιχείων στην ένωση.
- Z_i : ο ατομικός αριθμός του στοιχείου i .

Για την επίτευξη ισοδυναμίας με τον ιστό, το υλικό του δοσιμέτρου θα πρέπει να αποτελείται από ελαφρά στοιχεία και ο Z_{eff} δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 16. Οι τιμές Z_{eff} ορισμένων δοσιμέτρων φωταύγειας είναι: 7,2 για το BeO και 11,3 για το Al₂O₃ (και τα δύο δοσίμετρα OSL), 8,3 για το LiF και 16,9 για το CaF₂ (και τα δύο δοσίμετρα TSL).

1.4.9 Επίδραση των Περιβαλλοντικών Συνθηκών

Λαμβάνοντας υπόψη τις μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της δοσιμετρίας, η απόκριση του δοσιμέτρου θα πρέπει ιδανικά να είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, την πίεση και την υγρασία. Ωστόσο, σε πρακτικές εφαρμογές, η αποκρινόμενη συμπεριφορά ορισμένων δοσιμέτρων επηρεάζεται συνήθως από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και απαιτείται η συμπερίληψη μιας κατάλληλης βαθμονόμησης.²⁹

1.4.10. Άλλες Απαιτήσεις

Εκτός από τις απαιτήσεις που συζητήθηκαν παραπάνω, υπάρχουν ορισμένες ειδικές απαιτήσεις για τα δοσίμετρα σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Ένα δοσίμετρο για καθημερινή καταναλωτική χρήση θα πρέπει να είναι χαμηλού κόστους και εύκολο στον χειρισμό. Επίσης, η διαδικασία ανάγνωσης της δόσης δεν θα πρέπει να βασίζεται σε επίπονες διαδικασίες ούτε να απαιτεί εξειδικευμένες γνώσεις ή ακριβό εξοπλισμό.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως η προσωπική δοσιμετρία ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και η φωτοδυναμική δοσιμετρία, τα αποτελέσματα της ακτινοβολήσης εξαρτώνται τόσο από τη δόση όσο και από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.^{24,44} Κατά συνέπεια, η φασματική ευαισθησία του δοσιμέτρου θα πρέπει να ταιριάζει με το σχετικό φασματικό παράθυρο του στόχου που παρακολουθείται.

Παρόλο που η αποκρινόμενη συμπεριφορά του δοσιμέτρου μπορεί να ρυθμιστεί χρησιμοποιώντας διάφορα οπτικά φίλτρα, η σχετική σχεδιαστική πολυπλοκότητα και το κόστος των οργάνων θα αυξηθούν επίσης. Επομένως, προτιμάται η αξιοποίηση της εγγενούς (intrinsic) απόκρισης του δοσιμέτρου για την ικανοποίηση των απαιτήσεων συγκεκριμένων εφαρμογών.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι όλες οι προαναφερθείσες απαιτήσεις θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τον σχεδιασμό ενός νέου δοσιμέτρου. Για παράδειγμα, ορισμένα δοσίμετρα μπορεί να έχουν υψηλή ευαισθησία αλλά μικρό δοσιμετρικό εύρος,

περιορίζοντας έτσι τη χρήση τους. Στην πράξη, είναι απαραίτητο να βρεθεί ένας συμβιβασμός (compromise) μεταξύ αυτών των παραμέτρων και του πώς αυτές σχετίζονται με τις απαιτήσεις της προβλεπόμενης εφαρμογής.²⁹

1.5 Συστήματα Δοσιμετρίας

1.5.1 Συστήματα Δοσιμετρίας Βασισμένα σε Ηλεκτρικά Σήματα

Η χρήση ηλεκτρικών σημάτων στη δοσιμετρία αναφέρεται κυρίως σε μεταβολές ρεύματος, τάσης ή αντίστασης κατά την ακτινοβολήση. Αυτά τα σήματα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: τα στιγμιαία και τα σταθερά σήματα. Στην πρώτη περίπτωση, η μεταβολή του ρεύματος ή της τάσης είναι συνήθως προσωρινή, με ένταση ανάλογη του ρυθμού δόσης/έντασης της ακτινοβολίας, και το σήμα εξαφανίζεται μετά τη διακοπή της ακτινοβολίας. Αυτά τα σήματα παράγονται συνήθως από δοσίμετρα που βασίζονται σε ημιαγωγούς, όπως οι φωτοδιόδοι και τα φωτοτρανζίστορ. Τα σήματα αυτά πρέπει να ολοκληρωθούν ως προς τον χρόνο για να ληφθεί η πληροφορία της δόσης. Ο άλλος τύπος σήματος είναι η μεταβολή της αντίστασης, η οποία παρατηρείται γενικά σε φωτοαντιστατικά υλικά κατά την ακτινοβολήση. Η μεταβολή της αντίστασης είναι σταθερή με την πάροδο του χρόνου μετά την ακτινοβολήση και κλιμακώνεται απευθείας ανάλογα με την αθροιστική δόση.²⁹

1.5.2 Δοσίμετρα Ημιαγωγών για Δοσιμετρία Υπεριώδους (UV) και Ορατού Φωτός

Επί του παρόντος, η έρευνα στα δοσίμετρα που βασίζονται σε ημιαγωγούς για τη δοσιμετρία υπεριώδους (UV) και ορατού φωτός επικεντρώνεται κυρίως σε δύο πεδία: 1) την προσαρμογή της φασματικής ευαισθησίας του δοσιμέτρου ώστε να ταιριάζει με το φάσμα δράσης των ακτινοβολούμενων στόχων και 2) την ανάπτυξη ενός μικροσυστήματος ανίχνευσης με δυνατότητα μακροχρόνιας λειτουργίας.^{71–73} Ανάλογα με τις εφαρμογές δοσιμετρίας, το δοσίμετρο αναμένεται να έχει διαφορετική συμπεριφορά απόκρισης λόγω της εξαρτώμενης από το μήκος κύματος επίδρασης της ακτινοβολίας του φωτός.^{22,24,74}

Για την προσωπική παρακολούθηση της ηλιακής υπερϊόδους ακτινοβολίας, η συμπεριφορά απόκρισης των δοσιμέτρων πρέπει να ταιριάζει με το φάσμα δράσης του ερυθήματος, της βλάβης του DNA ή της παραγωγής βιταμίνης D (βλ. Σχήμα 3α).⁷⁵⁻⁷⁷ Για την επίτευξη φασματικά επιλεκτικής ανίχνευσης, συνήθως υιοθετούνται ειδικά οπτικά φίλτρα για τη διαμόρφωση της συμπεριφοράς απόκρισης μιας φωτοδιόδου, ή συνδυάζονται διαφορετικοί τύποι φωτοδίοδων για ανίχνευση πολλαπλών μήκων ακτινοβολίας.⁷⁸⁻⁸⁰

Για παράδειγμα, οι Heydenreich κ.ά. σχεδίασαν ένα προσωπικό δοσίμετρο υπερϊόδους ακτινοβολίας συνδυάζοντας μια φωτοδίοδο καρβιδίου του πυριτίου και ένα διηλεκτρικό φίλτρο.⁷⁹ Η συμπεριφορά απόκρισης αυτού του δοσιμέτρου ταιριάζει με το φάσμα δράσης του ερυθήματος, ενώ απαιτείται η συμπερίληψη μιας κατάλληλης βαθμονόμησης, καθώς η απόκριση του φίλτρου είναι ευαίσθητη στο περιβάλλον. Το δοσίμετρο δοκιμάστηκε για μετρήσεις ηλιακής υπερϊόδους ακτινοβολίας σε διάστημα αρκετών ημερών, όπου η μετρούμενη συνολική δόση ήταν σύμφωνη με την τιμή που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα ραδιόμετρο (501 UV-Biometer).

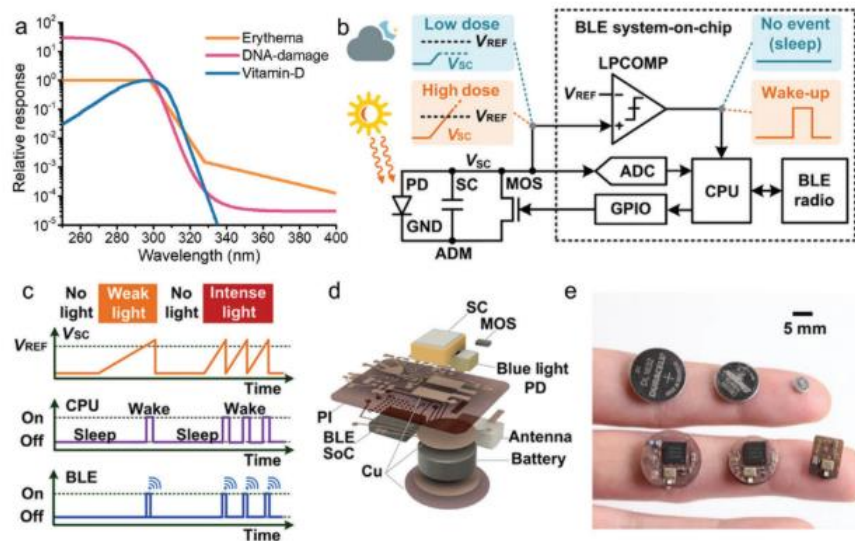
Για προσωπική χρήση, τα δοσίμετρα απαιτείται επίσης να είναι μικροσκοπικά, ελαφριά και φορέσιμα (wearable), καθώς και χαμηλού κόστους. Ωστόσο, τα δοσίμετρα που βασίζονται σε ημιαγωγούς συνδέονται πάντα με ηλεκτρονικά εξαρτήματα και επομένως απαιτούν τροφοδοσία ρεύματος, γεγονός που τείνει να κάνει το δοσίμετρο ογκώδες και περιορισμένο ως προς τον χρόνο λειτουργίας. Οι κοινώς χρησιμοποιούμενες λύσεις είναι η αύξηση της χωρητικότητας της μπαταρίας και η ανάπτυξη αυτοτροφοδοτούμενων συστημάτων, αλλά αυτά συνήθως συνεπάγονται αυξημένο μέγεθος.

Η άλλη προσέγγιση είναι η βελτιστοποίηση του κυκλώματος επεξεργασίας σήματος.^{78,79,81}

Για παράδειγμα, οι Kwon κ.ά. ανέπτυξαν ένα ηλεκτρονικό κύκλωμα ελέγχου προσαρμοσμένο στο φως, με ενσωματωμένη μονάδα δοσιμετρίας (βλ. Σχήμα 3β). Ανάλογα με την ένταση της ακτινοβολίας, η συσκευή μπορεί να εναλλάσσεται μεταξύ της κατάστασης «αναμονής» (sleep) και «αφύπνισης» (wake up). Απουσία φωτός ή υπό ασθενές φως, η συσκευή λειτουργεί σε κατάσταση αναμονής εξαιρετικά χαμηλής ισχύος και τα φωτοεπαγόμενα φορτία παρακολουθούνται συνεχώς από έναν υπερπυκνωτή.

Όταν η δόση υπερβεί ένα καθορισμένο όριο, η συσκευή «αφυπνίζεται» για λίγο, μεταδίδει ασύρματα τις πληροφορίες έκθεσης σε ένα τηλέφωνο, εκφορτίζει τον υπερπυκνωτή και στη συνέχεια επιστρέφει γρήγορα σε κατάσταση αναμονής (βλ. Σχήμα 3γ). Σε αυτή την περίπτωση, η συσκευή μεταβαίνει συχνά σε κατάσταση «αφύπνισης» κατά τη διάρκεια ακτινοβολίας υψηλής έντασης, ενώ παραμένει σε «κατάσταση αναμονής» υπό χαμηλή ένταση ή απουσία ακτινοβολίας, γεγονός που επιτρέπει την αποτελεσματική διαχείριση της κατανάλωσης ενέργειας ανάλογα με την ανάγκη ανίχνευσης.

Αποδείχθηκε ότι μια μικρή μπαταρία τύπου button cell μπορεί να υποστηρίξει τη συνεχή λειτουργία της συσκευής για χρόνια, ενώ η συσκευή μπορεί να σμικρυνθεί ακόμα και σε κλίμακα χιλιοστών (βλ. Σχήμα 3 δ,ε).²⁹



Εικόνα 3 α) Φασματική απόκριση του ερυθήματος, της βλάβης του DNA και της παραγωγής βιταμίνης D. **β)** Διαγράμματα κυκλώματος και μπλοκ διαγράμματα που απεικονίζουν τη λειτουργία συσσώρευσης, την προσαρμοστική λειτουργία και την ασύρματη διασύνδεση με smartphone.,

γ) Απεικόνιση της απόκρισης της συσκευής υπό συνθήκες έκθεσης σε φως, ασθενές φως και έντονο φως.⁷⁸ **δ)** Σχηματικό διάγραμμα των επιμέρους στρωμάτων (layers) και των εξαρτημάτων της συσκευής. **ε)** Φωτογραφική απεικόνιση της συσκευής..²⁹

1.5.3 Δοσίμετρα Βασισμένα στη Φωτοαντίσταση

Αρχές των Δοσιμέτρων Βασισμένων στη Φωτοαντίσταση

Τα δοσίμετρα που βασίζονται στη φωτοαντίσταση στηρίζονται στη μεταβολή της αντίστασης ορισμένων ουσιών, η οποία προκαλείται από την ακτινοβολήση. Εδώ, η μεταβολή της αντίστασης σε αυτές τις ουσίες είναι μη αναστρέψιμη υπό συνθήκες περιβάλλοντος και, ως εκ τούτου, μπορεί να συσχετιστεί με τη δόση ακτινοβολίας. Η δόση μπορεί να ληφθεί μετρώντας τη μεταβολή της αντίστασης μετά την έκθεση.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η αντίσταση ορισμένων φωτοαγωγών που βασίζονται σε ημιαγωγούς, όπως το ZnO, το PbO και το TiO₂, μπορεί επίσης να μεταβληθεί κατά την ακτινοβολήση.⁸² Για αυτούς τους ημιαγωγικούς φωτοαγωγούς, απαιτείται μια τάση πόλωσης για τη μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης. Ωστόσο, η μεταβολή της αντίστασής τους είναι παροδική, δηλαδή αναστρέψιμη, γεγονός που τους καθιστά κατάλληλους κυρίως για μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο.²⁹

Η μη αναστρέψιμη μεταβολή της αντίστασης που προκαλείται από την ακτινοβολήση παρατηρείται συνήθως σε αγώγιμα πολυμερή, όπως το poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) [PEDOT:PSS] και η πολυανιλίνη.⁸³⁻⁸⁷ Αυτά τα πολυμερή υφίστανται σχάση αλυσίδας (chain scission) κατά την ακτινοβολήση, γεγονός που οδηγεί σε μείωση του μήκους σύζευξης του πολυμερούς και, κατά συνέπεια, σε μείωση της αγωγιμότητας (δηλαδή αύξηση της αντίστασης).

Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης σχηματίζονται επίσης ορισμένες ελεύθερες ρίζες κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων. Αυτές οι ρίζες μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους ή να ξεκινήσουν άλλες αντιδράσεις με την πάροδο του χρόνου, με αποτέλεσμα ασταθείς ηλεκτρικές ιδιότητες.^{84,88} Για την επίλυση αυτού του ζητήματος, εισάγονται σκόπιμα ορισμένες πολυμερικές μήτρες (matrices) για τη σταθεροποίηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των ακτινοβολημένων υλικών.

Επιπλέον, μια σημαντική μεταβολή της αντίστασης αυτών των πολυμερών μπορεί να επιτευχθεί μόνο μετά από ακτινοβολήση εκατοντάδων Gray (Gy).^{84,86} Αυτό καθιστά την ευαισθησία αυτών των δοσιμέτρων σχετικά χαμηλή. Ως αποτέλεσμα, οι εφαρμογές τους

περιορίζονται στην ακτινοβολήση τροφίμων και στην αποστείρωση ιατρικών συσκευών, όπου εμπλέκονται υψηλές δόσεις ακτινοβολίας.²⁹

Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Δοσιμετρίας Βασισμένης σε Ηλεκτρικά Σήματα, Ημιαγωγούς και φωτοαντίσταση

Τα δοσίμετρα που βασίζονται σε ημιαγωγούς παρουσιάζουν πολυάριθμα πλεονεκτήματα, όπως η ανάγνωση σε πραγματικό χρόνο, η υψηλή ευαισθησία και η ευκολία στη χρήση. Αυτά τα δοσίμετρα παρέχουν πληροφορίες για τη δόση χωρίς την ανάγκη ανάλυσης μετά την ακτινοβολήση, ενώ το δοσιμετρικό σύστημα μπορεί να ενσωματωθεί σε μικρό μέγεθος διατηρώντας παράλληλα τη μηχανική του αντοχή, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για φορητές διατάξεις.^{89,90} Σήμερα, κυκλοφορούν στο εμπόριο αρκετά προσωπικά φορέσιμα (wearable) δοσίμετρα που λειτουργούν σε συνδυασμό με smartphone και αναφέρουν τις προσωπικές δόσεις έκθεσης.^{77,91}

Ένας περιορισμός των δοσιμέτρων ημιαγωγών είναι η εξάρτηση της απόκρισής τους από τον ρυθμό δόσης, την ενέργεια, τη θερμοκρασία και την κατεύθυνση της ακτινοβολίας, λόγω της παρουσίας «ρηχών παγίδων» (shallow traps). Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιείται συνήθως μια ειδικά προσαρμοσμένη μέθοδος λήψης σήματος για τον περιορισμό αυτής της μη γραμμικότητας σε ανιχνευτές υπό παλμική ακτινοβολήση. Επιπλέον, παρατηρείται σημαντική υποβάθμιση της ευαισθησίας σε ορισμένα δοσίμετρα μετά από μια οριακή αθροιστική δόση, εξαιτίας ελαττωμάτων μετατόπισης (displacement defects) που προκαλούνται από την ακτινοβολία στον ημιαγωγό. Αυτό συνεπάγεται την ανάγκη για βαθμονόμηση ώστε να διασφαλίζεται η ακρίβεια των μετρήσεων της δόσης.

Όσον αφορά τα δοσίμετρα που βασίζονται στη φωτοαντίσταση, η έρευνα σε αυτόν τον τύπο είναι περιορισμένη. Για τα περισσότερα υλικά, η μεταβολή της αντίστασης που προκαλείται από τα φωτόνια είναι προσωρινή· δηλαδή, η αντίσταση επανέρχεται γρήγορα στην αρχική της κατάσταση μετά την ακτινοβολήση. Αν και παρατηρούνται μη αναστρέψιμες μεταβολές της αντίστασης σε ορισμένα πολυμερή, απαιτείται συνήθως μια μεγάλη δόση ακτινοβολίας για την παραγωγή ενός μετρήσιμου σήματος. Παράλληλα, η πληροφορία της εναποτιθέμενης δόσης δεν μπορεί να διατηρηθεί σταθερή για μεγάλο

χρονικό διάστημα. Αυτά τα χαρακτηριστικά δυσχεραίνουν την πρακτική τους χρήση στη δοσιμετρία.²⁹

1.3.4. Δοσίμετρα Βασισμένα σε Οπτικό Σήμα

Δοσιμετρία Φωταύγειας (Luminescence Dosimetry)

Η φωταύγεια αναφέρεται στο φαινόμενο εκπομπής φωτός που δεν οφείλεται σε πυράκτωση. Τα υλικά φωταύγειας, κοινώς αποκαλούμενα φωσφόροι, συναντώνται σε εφαρμογές φωτισμού, από τους (συμπαγείς) λαμπτήρες φθορισμού έως τα λευκά LED, τα σήματα ασφαλείας, τις οθόνες, τους αισθητήρες κ.λπ. Οι περισσότεροι ανόργανοι φωσφόροι αποτελούνται από έναν ημιαγωγό ή μονωτή μεγάλου ενεργειακού χάσματος ως ξενιστή, στον οποίο ενσωματώνονται στοιχεία προσμίξεων ως εκπομποί φωτός.

Ανάλογα με τη φύση της πρόσμιξης και του ξενιστή, τον συνδυασμό τους και τις ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, οι ιδιότητες εκπομπής των φωσφόρων μπορούν να ρυθμιστούν από το υπεριώδες (UV) έως το εγγύς υπέρυθρο, και σήμερα υπάρχουν διαθέσιμες κατάλληλες ενώσεις για πλήθος εφαρμογών. Επιπλέον, η παγίδευση και η αποπαγίδευση ηλεκτρονίων σε επίπεδα ατελειών (π.χ. προσμίξεις και ενδογενή ελαττώματα) μπορούν να προσδώσουν πρόσθετες λειτουργίες, όπως η αποθήκευση φορέων φορτίου και η απόσβεση της φωταύγειας (luminescence quenching).⁹²⁻⁹⁵

Σε ορισμένα υλικά φωταύγειας, η εναποτιθέμενη ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί σταθερά υπό μορφή παγιδευμένων φορτίων, και ο αριθμός των παγιδευμένων φορτίων είναι γενικά ανάλογος με την εναποτιθέμενη ενέργεια, τουλάχιστον σε ένα συγκεκριμένο εύρος ακτινοβολίας. Εάν τα παγιδευμένα φορτία παραμένουν σταθερά μέχρι τη μέτρηση και ο αριθμός τους μπορεί να αναγνωσθεί μέσω ενός εξωτερικού ερεθίσματος, τότε αυτά τα υλικά φωταύγειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δοσιμετρία ακτινοβολιών, όπου η ένταση της φωταύγειας σχετίζεται με την απορροφούμενη δόση. Ανάλογα με τους μηχανισμούς αποθήκευσης ενέργειας και το εξωτερικό ερέθισμα, η δοσιμετρία φωταύγειας μπορεί να χωριστεί περαιτέρω σε:

- **TL** (Θερμοφωταύγεια - Thermoluminescence)
- **OSL** (Οπτικά Προκλητή Φωταύγεια - Optically Stimulated Luminescence)
- **RPL** (Φωτομεταφερόμενη Φωταύγεια Ραδιοφωταύγεια - Radiophotoluminescence)

A)Θερμοφωταύγεια-Thermoluminescence (TL)

Η ιστορία της δοσιμετρίας θερμοφωταύγειας (TL) ξεκινά από τη Μαρία Κιουρί (Maria Skłodowska Curie), η οποία παρατήρησε ότι η ένταση της θερμοφωταύγειας του CaF_2 σχετιζόταν με τον χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία του ραδίου-226 (^{226}Ra)⁹⁶. Η χρήση της θερμοφωταύγειας για δοσιμετρικούς σκοπούς προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Daniels κ.ά. το 1953.⁹⁷ Έκτοτε, έχει καταβληθεί σημαντική προσπάθεια για τη βελτίωση της απόδοσης των υλικών και την ανάπτυξη νέων υλικών θερμοφωταύγειας. Σήμερα, κυκλοφορούν στο εμπόριο αρκετά δοσίμετρα θερμοφωταύγειας (TLDs), όπως ενώσεις φθοριδίου με προσμίξεις LiF και CaF_2 , απλά οξειδία (Al_2O_3 και BeO), βοριοϋχες ενώσεις (MgB_4O_7 και $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και θεικές ενώσεις (CaSO_4). Αυτά αποτελούν τα πιο συνηθισμένα δοσίμετρα για καθημερινές εφαρμογές, όπως η αξιολόγηση της έκθεσης των εργαζομένων σε ακτινολογικά εργαστήρια, καθώς και στην περιβαλλοντική και κλινική δοσιμετρία.⁹⁸

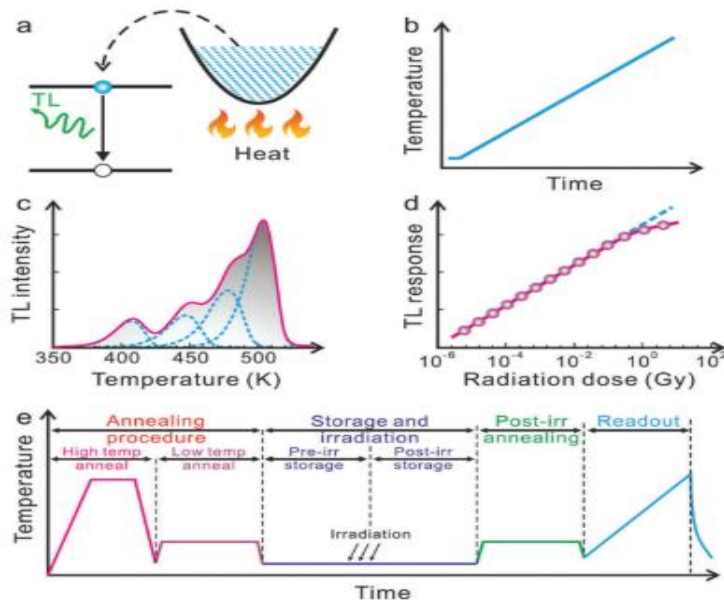
Η δοσιμετρία θερμοφωταύγειας (TL) βασίζεται στην απελευθέρωση παγιδευμένων φορτίων υπό μορφή εκπομπής φωτός, έπειτα από θερμική διέγερση (βλ. Σχήμα 4a)⁹⁹. Σε ένα τυπικό πείραμα θερμοφωταύγειας, το υλικό θερμαίνεται γραμμικά (βλ. Σχήμα 4b), ενώ ταυτόχρονα παρακολουθείται το εκπεμπόμενο φως ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η επανασύνδεση του απελευθερωμένου φορέα φορτίου με έναν φορέα αντίθετου φορτίου στο κέντρο φωταύγειας προκαλεί την εκπομπή φωτός. Η καταγεγραμμένη καμπύλη της έντασης φωταύγειας σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος ($I_{\text{TL}}(T)$) ονομάζεται καμπύλη λάμψης (glow curve) (βλ. Σχήμα 4c). Η καμπύλη αυτή παρέχει πληροφορίες τόσο για τις παγίδες που εμπλέκονται στη διαδικασία όσο και για τη δόση της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε.

Με την καταγραφή των καμπυλών TL του υλικού μετά από ακτινοβολήση με διαφορετικές δόσεις, μπορεί να προκύψει η καμπύλη βαθμονόμησης της απόκρισης TL ως συνάρτηση

της δόσης ακτινοβολίας (βλ. Σχήμα 4d). Επωφελούμενη από την εξαιρετικά υψηλή ευαισθησία της TL στις ατέλειες ενός υλικού, η τεχνική αυτή είναι ικανή να ανιχνεύσει πολύ χαμηλές δόσεις (μGy).⁹⁹

Για τη διασφάλιση της ακρίβειας της δοσιμετρίας, υιοθετείται μια συγκεκριμένη διαδικασία για κάθε υλικό (βλ. Σχήμα 4e). Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει συνήθως συγκεκριμένα στάδια ανόπτησης, αποθήκευσης, ακτινοβολήσης, ανόπτησης μετά την ακτινοβολή και ανάγνωσης.⁹⁹ Η διαδικασία επεξεργασίας του δοσιμέτρου πριν την ακτινοβολή αποτελείται από μια ανόπτηση υψηλής θερμοκρασίας ακολουθούμενη από μια ανόπτηση χαμηλής θερμοκρασίας. Αυτή η διαδικασία απαιτείται για να εκκενωθούν όλες οι παγίδες που δεν απομακρύνονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θερμικής ανάγνωσης και για να αποκατασταθεί η θερμοδυναμική ισορροπία των ατελειών. Καθώς η ευαισθησία ή η επαναληψιμότητα ενός υλικού μπορεί να επηρεαστεί από τη διαδικασία ανόπτησης, όπως η θερμοκρασία ανόπτησης, ο χρόνος παραμονής και ο ρυθμός θέρμανσης/ψύξης,^{100,101} απαιτείται μια τυποποιημένη διαδικασία ανόπτησης για κάθε υλικό.



Εικόνα 4: α) Σχηματικό διάγραμμα της θερμοφωταύγειας (TL), όπου η παραβολή αντιστοιχεί στην ηλεκτρονική κατάσταση της παγίδας. β) Τυπική βαθμίδα θερμοκρασίας (temperature ramp) για τη διέγερση της φωταύγειας μετά τη φόρτιση στην TL. γ) Καμπύλη TL του LiF:Mg,Ti έπειτα από έκθεση σε δόση 45 mGy από ακτινοβολία γάμμα κοβαλτίου-⁶⁰Co σε θερμοκρασία δωματίου.. δ) Σχηματικό διάγραμμα της απόκρισης TL ως συνάρτηση των δόσεων. ε) Τυπική διαδικασία δοσιμετρίας TL.²⁹

B) Οπτικά Διεγερόμενη Φωταύγεια - Optically Stimulated Luminescence (OSL)

Η πρώτη παρατήρηση της OSL (Οπτικά Διεγερόμενης Φωταύγειας) χρονολογείται πίσω στο 1843, όταν ο Edmond Becquerel παρατήρησε ότι ο φωσφορισμός των θειούχων ενώσεων ψευδαργύρου και ασβεστίου ο οποίος είχε προκληθεί μετά από έκθεση σε πηγή ακτινοβολίας μπορούσε να αποσβεστεί (κατασταλεί) κατόπιν ακτινοβολήσης με υπερέρυθρο φως.¹⁰² Αργότερα, ένα παρόμοιο φαινόμενο παρατηρήθηκε επίσης από τον γιο του, Henri Becquerel, το 1883 και από τους Nichols και Merritt το 1912.¹⁰²

Στη δεκαετία του 1980, η εφαρμογή της τεχνικής OSL στην κοινότητα της αρχαιολογικής και γεωλογικής χρονολόγησης προώθησε την ανάπτυξη συσκευών ανάγνωσης (readers) ικανών να πραγματοποιούν αυτόματα μετρήσεις OSL. Το δεύτερο σημαντικό ορόσημο ήταν η διερεύνηση των ιδιοτήτων της οπτικά προκλητής φωταύγειας στο ακτινοβολημένο $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (το οποίο εκείνη την εποχή θεωρούνταν θερμοφωταυγές δοσίμετρο - TL) από τους McKeever κ.ά., γεγονός που οδήγησε στο πιο δημοφιλές υλικό δοσιμετρίας ακτινοβολιών OSL.^{103,104} Σήμερα, η OSL έχει υιοθετηθεί ως τεχνική δοσιμετρίας σε διάφορες δραστηριότητες, από τα νοσοκομεία μέχρι τον Διεθνή Διαστημικό Σταθμό.^{105–}

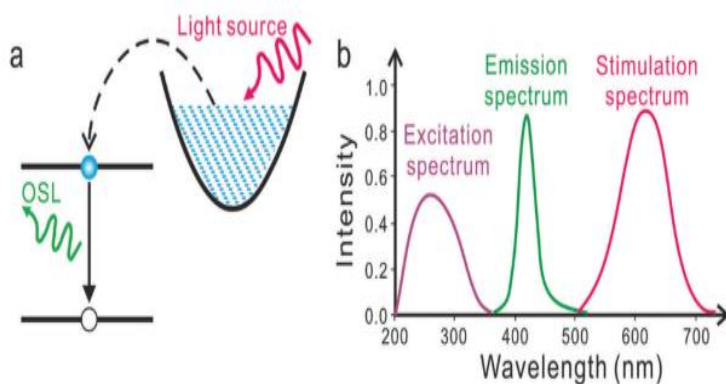
107

Η OSL αναφέρεται στο φαινόμενο της εκπομπής φωτός από ένα ακτινοβολημένο υλικό κατόπιν κατάλληλης οπτικής διέγερσης (διέγερσης με φως). Η OSL είναι ανάλογη με τη θερμοφωταύγεια (TL), με τη διαφορά ότι το ερέθισμα για την απελευθέρωση του παγιδευμένου φορτίου είναι η οπτική ενέργεια αντί για τη θερμική ενέργεια (βλ. Εικόνα 5α). Θα πρέπει να σημωθεί ότι η OSL διαφέρει από τις διαδικασίες φωτοφωταύγειας (photoluminescence) και του φθορισμού (fluorescence) (βλ. Εικόνα 5β). Η OSL απαιτεί προηγούμενη έκθεση σε μια πηγή ακτινοβολίας για την απορρόφηση και την αποθήκευση ενέργειας. Η διαδικασία εκπομπής της OSL περιλαμβάνει γενικά τη μεταφορά φορτίου μεταξύ διαφορετικών ατελειών (defects) στον κρύσταλλο. Επιπλέον, τα μήκη κύματος εκπομπής της OSL μπορεί να είναι είτε μεγαλύτερα είτε μικρότερα από το μήκος κύματος διέγερσης, και η εκπομπή διαρκεί γενικά για δευτερόλεπτα ή ακόμη και λεπτά μετά τη διακοπή της διέγερσης, ανάλογα με τις συνθήκες διέγερσης και την ενεργειακή κατάσταση των παγιδευμένων φορέων. Επίσης, η OSL μειώνεται με την πάροδο του χρόνου κατά τη

διάρκεια της διέγερσης και δεν μπορεί να συνεχιστεί επ' αόριστον λόγω της εξάντλησης των παγιδευμένων φορτίων.

Αντίθετα, η φωτοφωταύγεια δεν απαιτεί προηγούμενη έκθεση σε ακτινοβολία, και οι διαδικασίες διέγερσης και αποδιέγερσης περιλαμβάνουν γενικά ένα μόνο κέντρο. Παράλληλα, για όσο διάστημα το δείγμα διεγείρεται, μπορεί να συνεχίσει να εκπέμπει φως αδιάκοπα. Επιπλέον, η εκπομπή του φωτοφωταυγισμού εξασθενεί αμέσως μετά την παύση της διέγερσης (<10 ms) και το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φωτός είναι γενικά μεγαλύτερο από εκείνο του φωτός διέγερσης.

Για τα υλικά OSL, τα παγιδευμένα φορτία πρέπει να είναι ευαίσθητα στο φως, δηλαδή να χαρακτηρίζονται από υψηλή διατομή φωτοϊονισμού. Αυτό δεν είναι απαραίτητο για τα υλικά TL. Μάλιστα, για τα δοσίμετρα TL είναι επιθυμητό τα παγιδευμένα φορτία να μην είναι ευαίσθητα στο φως, ώστε να αποφεύγεται η εξασθένηση του σήματος (fading). Πριν από την ανάγνωση, τα δοσίμετρα OSL πρέπει να φυλάσσονται στο σκοτάδι λόγω της ευαισθησίας τους στο φως.²⁹

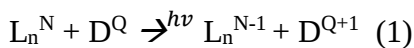


Εικόνα 5: α) Σχηματικό διάγραμμα της OSL, όπου η παραβολή αντιστοιχεί στην ηλεκτρονική κατάσταση της παγίδας. β) Τυπικά φάσματα διέγερσης-stimulation, διέγερσης-excitation και εκπομπής ενός υλικού OSL, όπου η διέγερση excitation σχετίζεται με το κέντρο φωταύγειας.²⁹

Γ) Ράδιοφωταύγεια – Radiophotoluminescence (RPL)

Το φαινόμενο της RPL (Ραδιοφωτοφωταύγειας / Radiophotoluminescence) ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά από τον Karl Przibram το 1921, όταν εντόπισε φωσφορισμό σε ενεργοποιημένους κρυστάλλους μετά από ακτινοβολήση με ακτίνες γ.^{108,109} Ο όρος RPL επινοήθηκε αργότερα από τους Schulman κ.ά. και αναφέρεται στον σχηματισμό νέων κέντρων φωταύγειας κατόπιν ακτινοβολήσης.¹¹⁰ Αρχικά, το φαινόμενο RPL παρατηρούνταν κυρίως σε αλκαλικά αλογονίδια, αλλά η ευαισθησία τους ήταν σχετικά χαμηλή ή τα προκληθέντα κέντρα φωταύγειας δεν ήταν σταθερά. Μια σημαντική πρόοδος της RPL για τη δοσιμετρία ήταν η ανάπτυξη φωσφορικών υάλων εμπλουτισμένων με άργυρο (Ag) από τους Weyl κ.ά. τη δεκαετία του 1940.¹¹¹ Η σύνθεση που μελετήθηκε εκείνη την εποχή δεν ήταν ιδιαίτερα ευαίσθητη και παρουσίαζε γραμμικό εύρος δόσης από 0,1 έως 10 Gy.

Η RPL αναφέρεται στο φαινόμενο κατά το οποίο ένα νέο κέντρο φωταύγειας δημιουργείται λόγω της αλληλεπίδρασης της ιοντίζουσας ακτινοβολίας με ένα υλικό (βλ. Εικόνα 6). Για ένα υλικό RPL, ιόντα προσμίξεων εισάγονται γενικά σκόπιμα, επιπλέον των εγγενών ατελειών του κρυστάλλου. Κατά την ακτινοβολήση, παράγεται μεγάλος αριθμός ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών (βλ. Εικόνα 6α) και ένα κλάσμα αυτών των φορέων φορτίου παγιδεύεται από τις προσμίξεις ή/και τις ατέλειες για να σχηματίσει νέα κέντρα φωταύγειας. Γενικά, η διαδικασία αυτή μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



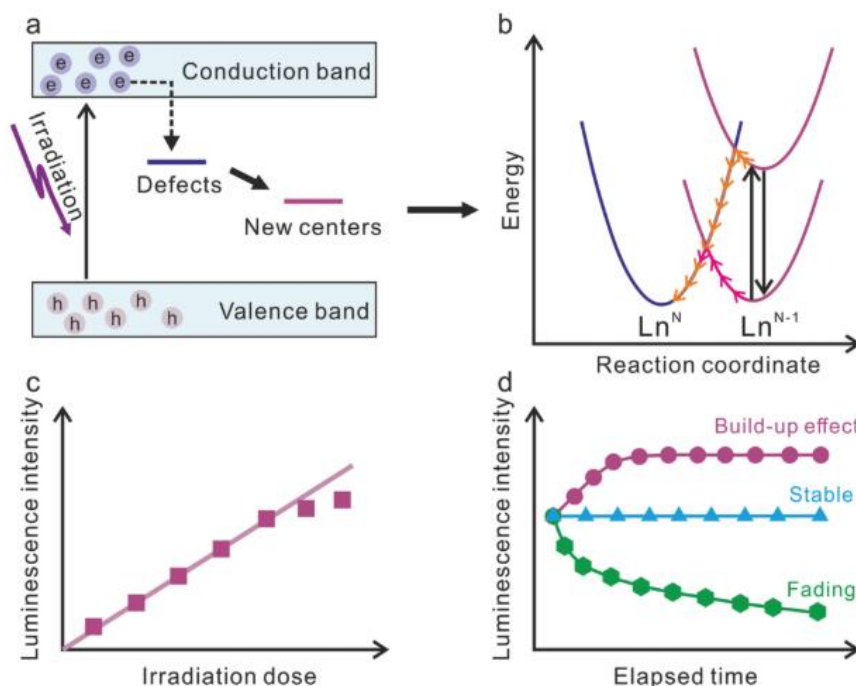
όπου L_n και D αντιπροσωπεύουν διαφορετικές ατέλειες με κατάσταση σθένους N και Q αντίστοιχα. Στην Εξίσωση (1), το L_n δρα ως παγίδα ηλεκτρονίων και ανάγεται σε L_n^{N-1} . Το D δρα ως παγίδα οπών και οξειδώνεται σε D^{Q+1} . Εάν μία από τις πρόσφατα δημιουργηθείσες ατέλειες, η L_n^{N-1} ή η D^{Q+1} , μπορεί να δράσει ως ενεργοποιητής, τότε σχηματίζεται ένα νέο κέντρο φωταύγειας.

Το σήμα RPL είναι το αποτέλεσμα εντοπισμένων μεταπτώσεων μεταξύ των ηλεκτρονικών σταθμών του νέου κέντρου φωταύγειας (βλ. μαύρα βέλη στην Εικόνα 6β) και εδώ θεωρείται ότι το L_n^{N-1} είναι το νέο κέντρο φωταύγειας.

Ο αριθμός των σχηματιζόμενων κέντρων φωταύγειας L_n^{N-1} είναι ανάλογος με την εναποτιθέμενη ενέργεια, τουλάχιστον εντός ενός συγκεκριμένου εύρους. Επομένως, η ένταση του φωτοφωταυγισμού του L_n^{N-1} είναι ανάλογη της δόσης ακτινοβολίας (βλ. Εικόνα 6c), η οποία, με τη σειρά της, μπορεί να εκτιμηθεί από την απόλυτη ένταση φωτοφωταυγισμού του L_n^{N-1} . Εάν το νέο κέντρο φωταύγειας που σχηματίστηκε είναι σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου, το σήμα RPL μπορεί να αναγνωσθεί με μη καταστρεπτικό τρόπο, επιτρέποντας πολλαπλές αναγνώσεις του σήματος με επαναληψιμότητα (κάτι που υποδεικνύεται από τα τρίγωνα στην Εικόνα 18d), σε αντίθεση με τα δοσίμετρα που βασίζονται στην OSL. Ωστόσο, υπάρχει επίσης η πιθανότητα το L_n^{N-1} να αποδιεγερθεί μη ακτινοβολικά προς το L_n^N κατόπιν θερμικής διέγερσης (ροζ βέλη στην Εικόνα 6b) ή οπτικής διέγερσης (κίτρινα βέλη στην Εικόνα 6b). Ως αποτέλεσμα, το σήμα μειώνεται σταδιακά κατά τη διάρκεια της οπτικής ανάγνωσης ή καθώς παρέρχεται ο χρόνος μετά την ακτινοβολήση. Αυτή η εξασθένηση του σήματος (fading) απεικονίζεται με τα εξάγωνα στην Εικόνα 6d και έχει παρατηρηθεί σε μεγάλο αριθμό υλικών RPL.^{112–}

116

Επιπλέον, ορισμένοι από τους φορείς φορτίου που δημιουργούνται κατά την έκθεση ενδέχεται να παγιδευτούν από άλλες ατέλειες ή παγίδες. Εάν αυτές οι ατέλειες ή οι παγίδες δεν είναι σταθερές σε θερμοκρασία δωματίου, ο αριθμός των κέντρων φωταύγειας που σχηματίζονται από την ακτινοβολήση και είναι υπεύθυνα για το σήμα RPL μπορεί να αυξηθεί σταδιακά μετά την ακτινοβολήση, και έτσι η ένταση της φωτοφωταύγειας να μην είναι σταθερή κατά την διαδικασία ανάγνωσης. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται «φαινόμενο συσσώρευσης» (build-up effect) και απεικονίζεται με τους κύκλους στην Εικόνα 6d.^{117,118}



Εικόνα 6: α) Σχηματικό διάγραμμα της δημιουργίας ηλεκτρονίων και οπών μέσω της αλληλεπίδρασης της ιοντίζουσας ακτινοβολίας με το μέσο. β) Διάγραμμα διαμόρφωσης συντεταγμένων (configuration coordinate diagram) για τα Ln^N και Ln^{N-1} . γ) Σχηματικό διάγραμμα της καμπύλης δόσης-απόκρισης (dose-response) ενός δοσιμέτρου RPL, όπου η ένταση φωταύγειας μπορεί να είναι είτε η ένταση εκπομπής του Ln^{N-1} είτε ο λόγος έντασης φωταύγειας μεταξύ του Ln^{N-1} και του Ln^N δ) Το σήμα RPL ως συνάρτηση του χρόνου που έχει παρέλθει για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις.²⁹

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της Δοσιμετρίας Φωταύγειας (Luminescence Dosimetry)

Τα δοσίμετρα φωταύγειας παρουσιάζουν συνήθως μικρό μέγεθος, χαμηλή τιμή, ευρύ γραμμικό εύρος απόκρισης δόσης, χαμηλή ενεργειακή εξάρτηση της απόκρισης και καλή ακρίβεια. Αυτά τα πλεονεκτήματα τα καθιστούν ευρέως διαδεδομένα στην ατομική, περιβαλλοντική και κλινική δοσιμετρία. Πρόσφατα, η δοσιμετρία φωταύγειας αναπτύσσεται για χρήση σε δοσιμετρία εκτάκτου ανάγκης με τη χρήση αντικειμένων καθημερινής χρήσης, όπως ηλεκτρονικά εξαρτήματα κινητών τηλεφώνων και χαρτονομίσματα.^{119–121}

Το κύριο μειονέκτημα των δοσιμέτρων φωταύγειας είναι ότι δεν μπορούν να παρέχουν πληροφορίες δόσης σε πραγματικό χρόνο ούτε να εκπέμψουν σήμα συναγερμού σε

περίπτωση που η δόση ακτινοβολίας υπερβεί την οριακή τιμή. Επιπλέον, απαιτείται ένα εξειδικευμένο σύστημα ανάγνωσης σε συνδυασμό με μια περίπλοκη διαδικασία βαθμονόμησης (calibration) για τη διασφάλιση της ακρίβειας του προσδιορισμού της δόσης. Ως εκ τούτου, η δοσιμετρία φωταύγειας απαιτεί γενικά εργαστηριακή επεξεργασία.²⁹

Επιπλέον, κάθε τύπος τεχνικής δοσιμετρίας φωταύγειας έχει τα δικά του μοναδικά χαρακτηριστικά. Τα δοσίμετρα θερμοφωταύγειας (TL) έχουν γενικά υψηλή ευαισθησία και οι πληροφορίες της δόσης μπορούν να διατηρηθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, η θερμοφωταύγεια (TL) είναι μια καταστροφική τεχνική, όπου τα παγιδευμένα φορτία απελευθερώνονται κατά τη διαδικασία της ανάγνωσης.¹²²

Για την οπτικά διεγερόμενη φωταύγεια (OSL), η ανάγνωση είναι πλήρως οπτική, αποφεύγοντας έτσι την επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό επιτρέπει στα υλικά των δοσιμέτρων OSL να αναμιγνύονται ή να ενσωματώνονται σε πλαστικά για ορισμένες εφαρμογές. Επιπλέον, η απώλεια σήματος ανά ανάγνωση μπορεί να ελεγχθεί, επιτρέποντας πολλαπλές αναγνώσεις με παράλληλη διατήρηση της ακρίβειας. Δεδομένου ότι τα δοσίμετρα OSL είναι γενικά ευαίσθητα στο φως του περιβάλλοντος, απαιτείται κατάλληλη συσκευασία για τη διασφάλιση της ακρίβειας.¹²³

Σε σύγκριση με τις τεχνικές TL και OSL, ένα σαφές πλεονέκτημα της ραδιοφωταύγειας (RPL) είναι ότι η διαδικασία ανάγνωσης είναι μη καταστροφική. Σε αυτή την περίπτωση, η πληροφορία της δόσης μπορεί να διαβαστεί πολλαπλές φορές για να αυξηθεί ο λόγος σήματος προς θόρυβο (signal-to-noise ratio) και να βελτιωθεί η ακρίβεια της εκτίμησης της δόσης. Ωστόσο, η ενέργεια του φωτός διέγερσης είναι υψηλότερη από εκείνη του εκπεμπόμενου φωτός στην περίπτωση της RPL. Αυτό οδηγεί σε υψηλό υπόβαθρο (background) και ως εκ τούτου σε χαμηλή ευαισθησία, επειδή το φως διέγερσης ενδέχεται να διεγείρει και άλλες προσμίξεις στο υλικό υποδοχής.¹⁰²

1.5.5 Φωτοχρωμική Δοσιμετρία

Ο φωτοχρωτισμός είναι η μετατροπή μιας χημικής ένωσης μεταξύ δύο καταστάσεων με διαφορετικά φάσματα απορρόφησης, η οποία προκαλείται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.¹²⁴⁻¹²⁶ Η μετατροπή αυτή μπορεί να είναι είτε αναστρέψιμη είτε μη αναστρέψιμη. Εάν η αλλαγή του χρώματος προκαλείται από ιοντίζουσα ακτινοβολία, η διαδικασία αυτή είναι επίσης γνωστή ως ραδιοχρωτισμός. Το φαινόμενο του φωτοχρωτισμού, το οποίο ονομάζεται επίσης και τενεβρεσθένεια (tenebrescence), παρατηρήθηκε για πρώτη φορά τον 19ο αιώνα.¹²⁵

Η παλαιότερη τεκμηριωμένη φωτοχρωμική συμπεριφορά επιδείχθηκε από τον Joseph Nièrce το 1826, όπου δημιουργήθηκε ένα μόνιμο μοτίβο σκέδασης φωτός πάνω σε μια πλάκα κασσίτερου επικαλυμμένη με ένα πολυμερές μείγμα ακόρεστων υδρογονανθράκων με βάση την άσφαλτο, μετά από έκθεση στο ηλιακό φως.¹²⁷

Επί του παρόντος, ο φωτοχρωτισμός συναντάται σε διάφορα υλικά, συμπεριλαμβανομένων οργανικών, ανόργανων καθώς και υβριδικών οργανικών-ανόργανων υλικών. Αξιοποιώντας την οπτική διαφορά πριν και μετά την ακτινοβολήση, τα φωτοχρωμικά υλικά παρουσιάζουν μεγάλες προοπτικές σε εφαρμογές όπως τα μέσα οπτικής αποθήκευσης πληροφοριών, οι οθόνες απεικόνισης δεδομένων, η επεξεργασία οπτικών σημάτων, οι οπτικοί διακόπτες, τα έξυπνα παράθυρα, η δοσιμετρία κ.λπ.

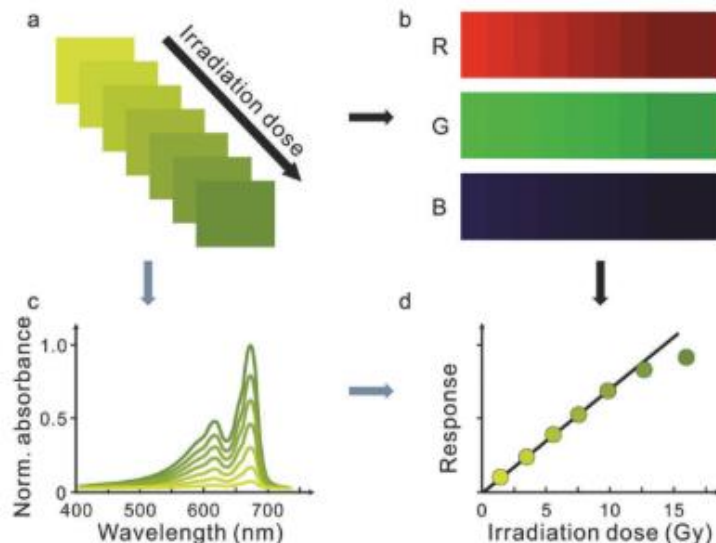
Η ευαισθησία των φωτοχρωμικών υλικών στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία τα καθιστά χρήσιμα για τη δοσιμετρία, καθώς η χρωματική τους αλλαγή εξαρτάται από τη δόση (βλ. Εικόνα 7a). Εάν η χρωματική αλλαγή που προκαλείται από την ακτινοβολία είναι άμεση και σταθερή, η εναποτιθέμενη ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί στις οπτικές ιδιότητες του φωτοχρωμικού υλικού, όπου η χαρακτηριστική οπτική μεταβολή (π.χ. απορρόφηση, ανάκλαση και διαπερατότητα) συσχετίζεται με τη δόση ακτινοβολήσης.

Ανάλογα με την εφαρμογή, η ανάγνωση της πληροφορίας της δόσης μπορεί να γίνει είτε με την καταγραφή του πλήρους φάσματος απορρόφησης είτε με την παρατήρηση ενός εκ των καναλιών κόκκινου (R), πράσινου (G) και μπλε (B) σε μια κάμερα (βλ. Εικόνα 7b,c).^{128,129} Οι διαφορετικές μέθοδοι ανάγνωσης παρέχουν διαφορετική ακρίβεια ή εύρος

δόσης. Επειδή η απόκριση των περισσότερων φωτοχρωμικών υλικών εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την υγρασία και τον χρόνο που μεσολαβεί μετά την ακτινοβολήση, η μέθοδος βαθμονόμησης και η διαδικασία ανάγνωσης θα πρέπει να προτυποποιούνται και να βελτιστοποιούνται, ώστε να διασφαλίζεται η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα του προσδιορισμού της δόσης.

Καταγράφοντας την απόκριση δόσης ενός φωτοχρωμικού υλικού υπό μια σειρά γνωστών δόσεων, μπορεί να κατασρωθεί η καμπύλη απόκρισης δόσης, όπου η παράμετρος απόκρισης μπορεί να είναι είτε η οπτική πυκνότητα είτε η τιμή ενός εκ των καναλιών R, G και B. Ιδανικά, η σχέση μεταξύ της παραμέτρου απόκρισης και της δόσης θα έπρεπε να είναι γραμμική σε ένα μεγάλο εύρος δόσεων, αλλά αυτό συνήθως δεν συμβαίνει με τα φωτοχρωμικά υλικά (βλ. Εικόνα 7d). Ως εκ τούτου, απαιτούνται πολυωνυμικές προσαρμογές (polynomial fits) για την περιγραφή της σχέσης απόκρισης-δόσης.

Μέχρι στιγμής, τα φωτοχρωμικά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στους τομείς της δοσιμετρίας ιοντίζουσας ακτινοβολίας (ακτινοθεραπεία, ακτινοβολήση αίματος, ακτινοβολήση τροφίμων και βιομηχανική επεξεργασία με ακτινοβολία)^{130–134}, καθώς και στη δοσιμετρία υπεριώδους-ορατού φωτός (ατομική δοσιμετρία ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας - UV).⁴⁴



Εικόνα 7: Σχηματικά διαγράμματα της χρήσης φωτοχρωμικών υλικών στη δοσιμετρία. α) Χρωματική μεταβολή ενός υλικού ως συνάρτηση των δόσεων ακτινοβολήσης. β) Κανάλια R, G και B (κόκκινο, πράσινο και μπλε), γ) φάσματα απορρόφησης ενός φωτοχρωμικού υλικού ως συνάρτηση των δόσεων ακτινοβολήσης. δ) Τυπική καμπύλη απόκρισης ενός φωτοχρωμικού υλικού.²⁹

1.5.6 Σημειακά Δοσίμετρα

Τα σημειακά δοσίμετρα χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της δόσης σε ένα μεμονωμένο σημείο ή σε πολλαπλά σημεία. Επιπλέον των πλέον διαδεδομένων αισθητήρων, όπως τα δοσίμετρα φωταύγειας, οι θάλαμοι ιονισμού και οι δίοδοι πυριτίου, ορισμένα φωτοχρωμικά υλικά έχουν επίσης προταθεί για εφαρμογές σημειακής δοσιμετρίας. Ανάλογα με τη δοσιμετρική εφαρμογή, αυτά τα σημειακά δοσίμετρα χωρίζονται σε τρεις ομάδες: δοσίμετρα για ιοντίζουσα ακτινοβολία, δοσίμετρα τόσο για ιοντίζουσα ακτινοβολία όσο και για υπεριώδες-ορατό (UV-vis) φως, και δοσίμετρα για δοσιμετρία υπεριώδους-ορατού (UV-vis) φωτός.

Σημειακά Δοσίμετρα για Ιονίζουσα Ακτινοβολία

Το δοσίμετρο που βασίζεται σε υδρογέλη (hydrogel-based) αποτελεί το πιο ενεργά μελετώμενο σημειακό δοσίμετρο για ιοντίζουσα ακτινοβολία. Συνήθως παρασκευάζεται με την ενσωμάτωση ενός δείκτη (probe), όπως ευγενή μέταλλα και φλουορεσκεΐνη, μέσα σε μια μήτρα γέλης.^{64,135–141} Κατά την ακτινοβολήση, οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται από τη ραδιόλυση του νερού μπορούν να πυροδοτήσουν διάφορες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες στη συνέχεια οδηγούν σε χρωματικές αλλαγές ή στον σχηματισμό κέντρων φωταύγειας. Η μεταβολή αυτών των παραμέτρων σχετίζεται με την απορροφούμενη δόση.

Για τη δοσιμετρία που βασίζεται στη χρωματική αλλαγή, οι Pushpavanam κ.ά. ανέπτυξαν μια σειρά αισθητήρων υδρογέλης αγαρόζης-χρυσού (agarose-Au).^{64,138–140} Κατά τη διάρκεια της έκθεσης, τα ιόντα AuCl_4 ανάγονται σε νανοσωματίδια χρυσού (Au). Αυτό προκαλεί μια χρωματική αλλαγή του δοσιμέτρου από άχρωμο σε ροζ/βυσσινί, λόγω των πλασμονικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων χρυσού (βλ. Εικόνα 8a). Για αυτά τα δοσίμετρα, απαιτείται ένας βελτιστοποιημένος χρόνος μετά την ακτινοβολήση (συνήθως από 10 λεπτά έως 1 ώρα) για να διασφαλιστεί ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων χρυσού, αποφεύγοντας παράλληλα τη σημαντική διάχυσή τους προς τη μη εκτεθειμένη περιοχή πριν από την εκτίμηση της δόσης. Η δόση μπορεί να προσδιοριστεί μέσω απλής

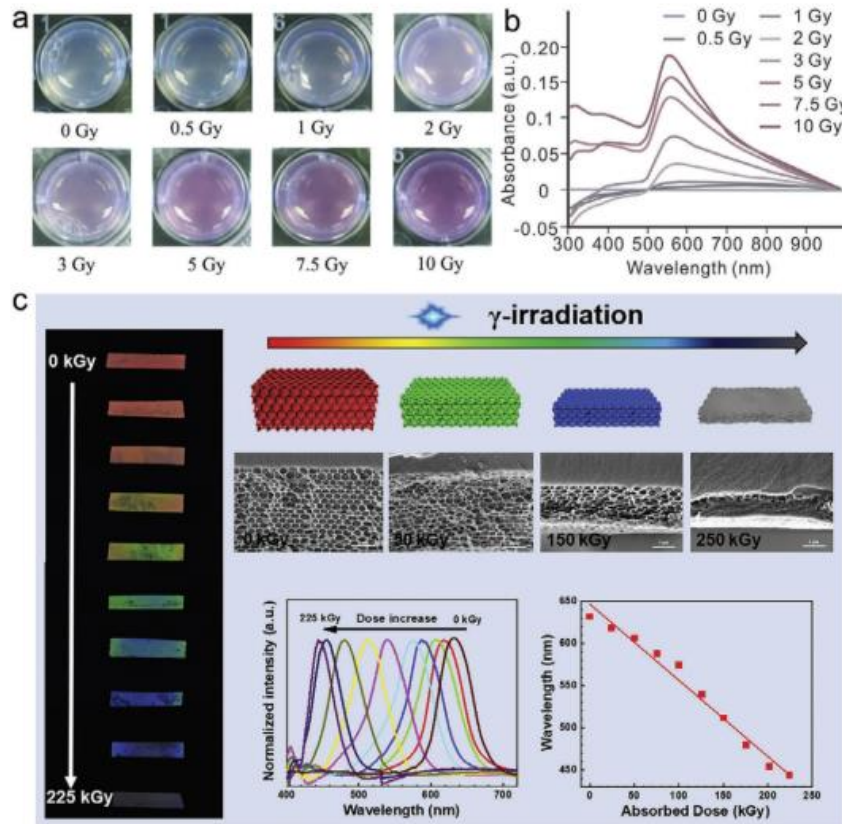
χρωματομετρικής ανίχνευσης ή με την παρακολούθηση των φασμάτων απορρόφησης (βλ. Εικόνα 8b). Αυτά τα δοσίμετρα μπορούν να παρουσιάσουν γραμμική απόκριση έως και 3 Gy με σφάλμα 7%.¹³⁸

Ο άλλος τύπος σημειακού φωτοχρωμικού δοσιμέτρου βασίζεται σε φωτονικούς κρυστάλλους (photonic crystals), οι οποίοι στηρίζονται στη μεταβολή της συχνότητας της σκέδασης Brillouin μετά από έκθεση σε ιοντίζουσα ακτινοβολία.^{142–145} Οι φωτονικοί κρύσταλλοι είναι περιοδικές διηλεκτρικές δομές, οι οποίες μπορούν είτε να επιτρέψουν είτε να απαγορεύσουν τη διάδοση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων συγκεκριμένων περιοχών συχνοτήτων σε μια ορισμένη κατεύθυνση. Κατά την ακτινοβολήση, το φωτονικό ενεργειακό χάσμα (photonic band gap) μπορεί να μεταβάλλεται συνεχώς. Όταν το φωτονικό ενεργειακό χάσμα μετατοπίζεται εντός της ορατής περιοχής, παράγεται μια εξάρτηση της αλλαγής της χρωματικής φάσης από τη δόση.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8c, οι Wang κ.ά. αναφέρθηκαν σε έναν φωτονικό κρύσταλλο αντίστροφου οπαλίου (inverse opal photonic crystal) εμποτισμένο με ένα πολυμερές, το οποίο υφίσταται διάσπαση αλυσίδας (chain scission) ή διασταύρωση (crosslinking) κατά την ακτινοβολήση, ανάλογα με την ισορροπία αυτών των δύο κύριων οδών αντίδρασης.¹⁴⁴ Ως αποτέλεσμα, η περιοδική δομή των πόρων αποσυντίθεται σταδιακά με την αύξηση της δόσης ακτινοβολήσης, γεγονός που τελικά μεταβάλλει το φωτονικό ενεργειακό χάσμα. Δεδομένου ότι η μετατόπιση του φωτονικού ενεργειακού χάσματος συμβαίνει στην ορατή περιοχή, παρατηρούνται χρωματικές αλλαγές από κόκκινο σε μπλε όταν η απορροφούμενη δόση αυξάνεται στα 225 kGy.

Η τιμή της δόσης μπορεί να διαβαστεί εύκολα μέσω βαθμονόμησης με χρωματικές λωρίδες με γυμνό μάτι ή μέσω της τιμής απόχρωσης (hue value) των ψηφιακών φωτογραφιών. Ωστόσο, η διαδικασία χρωματικής αλλαγής είναι μη αναστρέψιμη, πράγμα που σημαίνει ότι το δοσίμετρο δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Επιπλέον, αν και τα δοσίμετρα που βασίζονται σε φωτονικούς κρυστάλλους επηρεάζονται λιγότερο από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως το φως, η υγρασία και η θερμοκρασία, παρουσιάζουν συνήθως χαμηλή ευαισθησία, καθώς οι εμφανείς αλλαγές χρωματικής φάσης απαιτούν ακτινοβολήση εκατοντάδων gray (Gy). Παρατηρήθηκε επίσης ότι υψηλότερη ευαισθησία μπορεί να

επιτευχθεί σε φωτονικούς κρυστάλλους που βασίζονται σε δοσιμετρία θερμοφωταύγειας (TL).¹⁴⁶



Εικόνα 8 α) Φωτογραφίες γέλης αгарόζης 5% (w/v) που περιέχει $50 \cdot 10^{-3}$ M επιφανειοδραστικές ουσίες βρωμιούχου κετυλτριμεθυλαμμωνίου, μετά από έκθεση σε διαφορετικές δόσεις ιοντίζουσας ακτινοβολίας. **β)** Φάσματα απορρόφησης μετά από ακτινοβόληση με διαφορετικές δόσεις ακτίνων X. **γ)** Φωτοχρωμική συμπεριφορά (δομικό χρώμα, μικροδομή, φάσματα και μήκη κύματος κορυφής περίθλασης Bragg) φωτονικών κρυστάλλων αντίστροφου οπαλίου εμποτισμένων με διακρυλικό πολυ(αιθυλενογλυκόλη), μετά από ακτινοβόληση με διαφορετικές δόσεις.²⁹

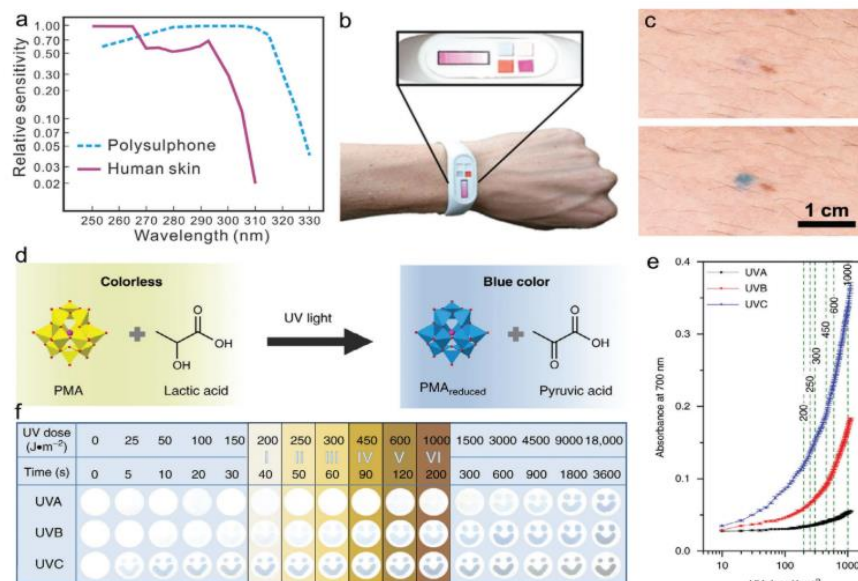
Σημειακά Δοσίμετρα για τη Δοσιμετρία Υπεριώδους-Ορατού (UV-vis) Φωτός:

Όταν χρησιμοποιείται δοσιμετρία UV-vis φωτός για συγκεκριμένες εφαρμογές, το δοσίμετρο δεν θα πρέπει μόνο να είναι σε θέση να μετράει την αθροιστική δόση, αλλά και να εμφανίζει μια συμπεριφορά απόκρισης ειδική ως προς το μήκος κύματος σε μια συγκεκριμένη φασματική ζώνη, λόγω της επίδρασης που έχει η ακτινοβολία φωτός με διαφορετικά μήκη κύματος και δόσεις. Για παράδειγμα, στη διαδικασία μέτρησης της

ατομικής έκθεσης στην ηλιακή UV ακτινοβολία, η συσκευή πρέπει να είναι ρυθμισμένη έτσι ώστε η ανταπόκρισή της στα διάφορα μήκη κύματος να ταυτίζεται με την τάση του ανθρώπινου δέρματος να εμφανίζει ερύθημα (κοκκίνισμα). Το πιο χρησιμοποιούμενο παθητικό δοσίμετρο αναφοράς για την προσωπική παρακολούθηση της ηλιακής UV ακτινοβολίας είναι η πολυσουλφόνη (polysulphone), η οποία αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Davis κ.ά. το 1976.^{44,147} Ένα σαφές πλεονέκτημα αυτού του δοσιμέτρου είναι ότι έχει παρόμοια απόκριση μήκους κύματος με το ερυθματώδες φάσμα δράσης του ανθρώπινου δέρματος (βλ. Εικόνα 9a). Επίσης, η πολυσουλφόνη δεν αποκρίνεται σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 340 nm, αποφεύγοντας την επίδραση του ορατού φωτός. Η μεταβολή στην απορρόφηση στα 330 nm επιλέγεται συνήθως ως η παράμετρος απόκρισης για τη δοσιμετρία. Το εύρος δοσιμετρίας μπορεί να καλύψει τουλάχιστον το εύρος δόσης 50–800 mJ cm⁻² υπό ακτινοβολία 297 nm.

Για την απλοποίηση της διαδικασίας ανάγνωσης, ορισμένα δοσίμετρα με εμφανείς χρωματικές αλλαγές κατά την ακτινοβολήση έχουν επίσης αναπτυχθεί για οπτική χρωματομετρική ανάγνωση.^{148–151} Αυτά τα δοσίμετρα είναι συνήθως κατασκευασμένα από χρωστικές ευαίσθητες στην υπεριώδη ακτινοβολία, οι οποίες υφίστανται χημική αντίδραση κατά την ακτινοβολήση και στη συνέχεια παράγουν έγχρωμες χρωστικές ως δείκτη για τη δόση της ακτινοβολίας. Για παράδειγμα, οι Kurz κ.ά. ανέπτυξαν ένα δοσίμετρο UV συνδυάζοντας έναν ευαίσθητο στην UV οξειδωτικό παράγοντα και μια χρωστική-δείκτη.¹⁴⁸ Κατά την ακτινοβολήση, πυροδοτείται μια αντίδραση μεταφοράς υδριδίου από τον φωτοευαίσθητο παράγοντα (ένα ιόν τριφαινυλσουλφονίου ή διφαινυλιωδονίου) για την οξείδωση της λευκοβάσης (leucobase) από την αμινική της μορφή στην ιμινική της μορφή, προκαλώντας χρωματικές αλλαγές. Είναι ενδιαφέρον ότι αυτό το δοσίμετρο μπορεί να ενσωματωθεί σε φορητές (wearable) συσκευές, παρέχοντας έναν χρωματομετρικό τρόπο για την ανίχνευση της UV ακτινοβολίας (βλ. Εικόνα 9b). Επιπλέον, αυτού του είδους το δοσίμετρο μπορεί να παραχθεί με τη μορφή νανοκαψουλών κατάλληλων για τατουάζ (tattooable nanocapsules) που λειτουργούν ως βιοαισθητήρες για να παρέχουν ανατροφοδότηση με γυμνό μάτι σχετικά με την έκθεση στην UV (βλ. Εικόνα 9c).^{152,153}

Λαμβάνοντας υπόψη την εξαρτώμενη από το μήκος κύματος επίδραση της UV ακτινοβολίας στην ανθρώπινη υγεία, οι Ζου κ.ά. πρότειναν μια προσέγγιση χρήσης φωτοχρωμικών μορίων πολλαπλών οξειδοαναγωγικών καταστάσεων (multi-redox active) για τη διαφοροποίηση μεταξύ UVA, UVB και UVC.¹⁵⁴ Το δοσίμετρο αποτελείται από ένα φωτοηλεκτροχρωμικό πολυοξομεταλλικό (polyoxometalate) φωσφομολυβδαινικού οξέος και έναν δότη ηλεκτρονίων γαλακτικού οξέος. Κατά τον φωτισμό με UV, το άχρωμο φωσφομολυβδαινικό οξύ υφίσταται μια αναγωγή πολλαπλών σταδίων, οδηγώντας στον σχηματισμό ειδών μικτού σθένους με μπλε χρώμα (βλ. Εικόνα 9d). Επιπλέον, αυτό το δοσίμετρο εμφανίζει διαφορετικές αποκρίσεις υπό την ίδια δόση διαφορετικών τύπων φωτισμού UV, λόγω του επαγόμενου διαφοροποιήσιμου επιπέδου αναγωγής του φωσφομολυβδαινικού οξέος (βλ. Εικόνα 9e). Αυτό υποδηλώνει ότι το εν λόγω δοσίμετρο καθιστά δυνατή τη διάκριση μεταξύ UVA, UVB και UVC. Τέλος, η πρακτική εφαρμοσιμότητα αυτού του δοσιμέτρου για διαφορετικούς τύπους δέρματος αποδείχθηκε μέσω της έκθεσης στις αντίστοιχες ελάχιστες ερυθματώδεις δόσεις τους (βλ. Εικόνα 9f).



Εικόνα 9: **α)** Συμπεριφορά απόκρισης της πολυσουλφόνης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος και το ερυθματώδες φάσμα δράσης του ανθρώπινου δέρματος. **β)** Σχηματικό διάγραμμα φορητών (wearable) συσκευών ευαίσθητων στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV). **γ)** Ένα φωτοχρωμικό τατουάζ σε ανθρώπινο δέρμα υπό συνθήκες εσωτερικού φωτισμού φθορισμού και μετά από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV). **δ)** Σχηματική απεικόνιση της παραγωγής ενός μπλε προϊόντος μέσω της αναγωγής του φωσφομολυβδαινικού οξέος κατόπιν έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV). **ε)** Χρωματομετρική απόκριση εξαρτώμενη από τη δόση (dose-dependent) ενός δοσιμέτρου φωσφομολυβδαινικού οξέος - γαλακτικού οξέος υπό έκθεση σε ακτινοβολία UVA, UVB και UVC. **στ)** Χρωματικές αλλαγές τριών χάρτινων αισθητήρων UV κατόπιν έκθεσης σε διαφορετικές δόσεις UVA, UVB και UVC.²⁹

1.5.7 Φωτοκαταλυτικοί Μηχανισμοί στη Φωτοχρωμική Δοσιμετρία

Παράλληλα με τις κλασικές μεθοδόδους της ραδιόλυσης και των φωτονικών κρυστάλλων που εφαρμόζονται στα σημειακά δοσίμετρα, μια από τις πιο υποσχόμενες και σύγχρονες κατευθύνσεις βασίζεται στην φωτοκατάλυση.^{155,156} Η σύνδεση της δοσιμετρίας ακτινοβολιών και της φωτοκαταλυτικής διέγερσης προσφέρει μια καινούργια προσέγγιση, όπου η απορροφούμενη ενέργεια δεν ανιχνεύεται απλώς φυσικά, αλλά μετατρέπεται άμεσα σε ελεγχόμενη χημική κινητική λόγω της χρήσης κατάλληλα σχεδιασμένων ημιαγωγών.¹⁵⁷ Η ενσωμάτωση τέτοιων φωτοκαταλυτικών συστημάτων επιτρέπει την δημιουργία δοσιμέτρων υψηλής ευαισθησίας, καθώς οι παραγόμενοι φορείς φορτίου μπορούν να οδηγήσουν σε γρήγορο, οπτικά ανιχνεύσιμο αποχρωματισμό δεικτών ή στην αναγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων, με ρυθμό ανάλογο της προσπίπτουσας δόσης.^{158,159}

Ο όρος "φωτοκατάλυση" αναφέρεται σε μια διαδικασία όπου μια ουσία ή υλικό μεταβάλλει τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης χωρίς να καταναλώνεται¹⁶⁰. Η φωτοκατάλυση προσφέρει μια πολλά υποσχόμενη λύση στις προκλήσεις που θέτει η διακοπτόμενη διαθεσιμότητα του ηλιακού φωτός, το οποίο θεωρείται ευρέως ως μια ανανεώσιμη και η απόλυτη πηγή ενέργειας. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει όταν ένα ημιαγωγίμο υλικό, μετά την έκθεσή του σε κατάλληλο φως, παράγει ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, επιτρέποντας μια σειρά χημικών αντιδράσεων με σημαντικές εφαρμογές σε πολλαπλά πεδία.¹⁶¹ Πρόκειται για ένα ερευνητικό πεδίο που περιλαμβάνει διάφορους κλάδους, όπως τη φυσική στερεάς κατάστασης, τη χημεία και την κινητική των αντιδράσεων, και βρίσκει εφαρμογή στις φυσικές επιστήμες, την επιστήμη των υλικών και τη χημική μηχανική. Η θεμελιώδης διαδικασία περιλαμβάνει την απορρόφηση του φωτός, η οποία οδηγεί στη δημιουργία φορέων φορτίου με τη μορφή ηλεκτρονίων και οπών. Αυτοί οι φορείς φορτίου αλληλεπιδρούν στη συνέχεια με το περιβάλλον, οδηγώντας χημικές αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό των επιδιωκόμενων προϊόντων μετασχηματισμού μαζί με τα σχετικά παραπροϊόντα.¹⁶²

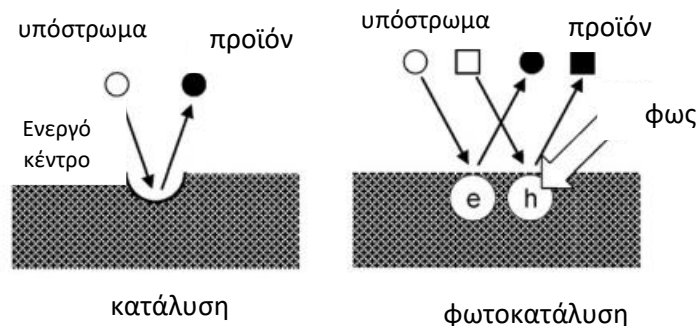
Το φαινόμενο κατά το οποίο το αντιδρών σώμα και ο φωτοκαταλύτης συνυπάρχουν στην ίδια φάση αναφέρεται στην επιστημονική βιβλιογραφία ως ομογενής φωτοκατάλυση. Οι ενώσεις συναρμογής, οι χρωστικές, οι φυσικές χρωστικές ουσίες κ.λπ. αποτελούν τα πιο κοινά παραδείγματα ομογενών φωτοκαταλυτών.. Για την οργανική σύνθεση, η ομογενής

φωτοκατάλυση αποτελεί μια δοκιμασμένη μέθοδο.¹⁶³ Κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση, το αντιδρών σώμα και ο φωτοκαταλύτης βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Τα χαλκογονίδια των μετάλλων μετάπτωσης αποτελούν τα πιο κοινά παραδείγματα ετερογενών φωτοκαταλυτών, οι οποίοι διαθέτουν ορισμένα μοναδικά χαρακτηριστικά.¹⁶⁴

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ξεκινούν με την απορρόφηση ενός φωτονίου με κατάλληλη ενέργεια, ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος (band gap) του φωτοκαταλύτη. Το απορροφημένο φωτόνιο προκαλεί διαχωρισμό φορτίου, καθώς το ηλεκτρόνιο ανυψώνεται από τη ζώνη σθένους (VB) ενός ημιαγωγού στη ζώνη αγωγιμότητας (CB), δημιουργώντας μια οπή (h^+) στη ζώνη σθένους.

Αυτό το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να αναγάγει οποιοδήποτε υπόστρωμα ή να αντιδράσει με δέκτες ηλεκτρονίων, όπως το O_2 που βρίσκεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού ή είναι διαλυμένο στο νερό, ανάγοντάς το σε ανιόν ελεύθερης ρίζας υπεροξειδίου ($O_2^{\cdot-}$). Από την άλλη πλευρά, η οπή μπορεί να οξειδώσει το οργανικό μόριο σχηματίζοντας R^+ , ή να αντιδράσει με ιόντα OH^- ή μόρια H_2O οξειδώνοντάς τα σε ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$). Άλλα ισχυρά οξειδωτικά είδη, όπως οι ρίζες υπεροξειδίου, είναι επίσης υπεύθυνα για την ετερογενή φωτοαποικοδόμηση οργανικών υποστρωμάτων. Η ρίζα $\cdot OH$ είναι ένας ιδιαίτερα ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας που μπορεί να οξειδώσει τις περισσότερες αζωχρωστικές και άλλους ρύπους σε ανόργανα άλατα ως τελικά προϊόντα¹⁶⁵.

Μια πιθανή ερμηνεία για την καλύτερη κατανόηση της θέσης των e^- - h^+ είναι ότι υπάρχουν θέσεις παγίδευσης των ηλεκτρονίων ή των οπών στο κρυσταλλικό πλέγμα, και ότι οι φορείς αυτοί παγιδεύονται από τις συγκεκριμένες θέσεις «αμέσως» μετά την ενδοζωνική μετάπτωση, δηλαδή τη φωτοαπορρόφηση. Η θέση των e^- και h^+ στο αρχικό στάδιο της φωτοκατάλυσης, καθώς και ο ρυθμός της αντίδρασης, θα έπρεπε να ελέγχονται από την πυκνότητα και τη χωρική κατανομή αυτών των παγίδων στον φωτοκαταλύτη. Ωστόσο, υπάρχουν ελάχιστες πληροφορίες σχετικά με την πυκνότητα και τη χωρική κατανομή των παγίδων, καθώς η δομή τους δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Οι πιθανές επιφανειακές παγίδες ενδέχεται να αποτελούν θέσεις αντίδρασης, αλλά όχι «ενεργές θέσεις».¹⁶⁶



Εικόνα 10. Διαφορά στις έννοιες της καταλυτικής και της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης: Ένας καταλύτης περιέχει ενεργές θέσεις (active sites) στις οποίες ένα υπόστρωμα μετατρέπεται σε προϊόν, ενώ σε έναν φωτοκαταλύτη δεν υφίστανται ενεργές θέσεις.¹⁶⁶

Επί του παρόντος, η φωτοκατάλυση μέσω ημιαγωγών συνιστά ένα από τα πλέον δυναμικά πεδία επιστημονικής έρευνας, με διεπιστημονικές προεκτάσεις σε τομείς όπως η κατάλυση, η φωτοχημεία, η ηλεκτροχημεία, καθώς και η ανόργανη, οργανική, φυσική, περιβαλλοντική χημεία και η χημεία πολυμερών. Ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιούνται πρωτίστως δυαδικοί ημιαγωγοί, με κυριότερους το TiO_2 , το ZnO , το Fe_2O_3 , το CdS και το ZnS . Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών βασίζεται στον ευνοϊκό συνδυασμό της ηλεκτρονικής τους δομής, των φασματικών ιδιοτήτων απορρόφησης, των χαρακτηριστικών μεταφοράς φορέων φορτίου και του χρόνου ζωής των διεγερμένων καταστάσεων.¹⁶⁴

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.Πειραματικό Μέρος

Εισαγωγή

Η υπεριώδης (UV) ακτινοβολία είναι σημαντική για τη ζωή με πολλούς τρόπους. Στο ανθρώπινο σώμα μπορεί να έχει αρκετές θετικές επιδράσεις (π.χ. παραγωγή βιταμίνης D, ρύθμιση της αρτηριακής πίεσης κ.λπ.) και θεραπευτικές δράσεις (αντιμετώπιση ψωρίασης ή δερματίτιδας).¹⁶⁷ Τα φυτά επωφελούνται επίσης από τα επίπεδα της UV ακτινοβολίας, καθώς βοηθά στη ρύθμιση της μορφολογίας και της φυσιολογίας τους, καθώς και στην παραγωγή ευεργετικών ενώσεων, όπως αιθέρια έλαια και φλαβονοειδή.¹⁶⁸ Η ακτινοβολία UV βρίσκει επίσης πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, όπως στην απολύμανση, τη φωτοκατάλυση, τη σκλήρυνση υλικών κ.λπ. Ωστόσο, η έκθεση σε μεγάλες δόσεις UV έχει σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις. Στον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος, οφθαλμικές παθήσεις και εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος,^{1,169} ενώ σε άλλους ζωντανούς οργανισμούς μπορεί να βλάψει το DNA, να διαταράξει την κυτταρική δομή, να εμποδίσει τη φωτοσύνθεση κ.λπ. Διάφορα υλικά μπορεί επίσης να υποβαθμιστούν υπό την επίδραση της UV ακτινοβολίας χάνοντας τις ιδιότητές τους.¹⁷⁰ Για παράδειγμα, η έκθεση σε UV ακτινοβολία υλικών συσκευασίας από πολυανθρακικό (polycarbonate), που χρησιμοποιούνται σε πολλά εμφιαλωμένα ποτά, προκαλεί την έκλυση αρσενικού (As) και αντιμονίου (Sb), αποτελώντας σημαντική απειλή για τους καταναλωτές.^{171,172} Επομένως, η προστασία από την ακτινοβολία UV είναι σημαντική για τη διατήρηση της ανθρώπινης υγείας και της λειτουργικότητας των βιολογικών συστημάτων.

Εκτός από τα προστατευτικά μέτρα, όπως η χρήση φίλτρων UV (αντηλιακά) και υλικών προστασίας UV, η παρακολούθηση της σκόπιμης ή ακούσιας έκθεσης στην ακτινοβολία UV είναι κρίσιμη για την αποφυγή της υπερέκθεσης και την ελαχιστοποίηση των αρνητικών επιπτώσεων. Για τον σκοπό αυτό, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες ανίχνευσης και παρακολούθησης που επιτρέπουν την ποσοτικοποίηση της έκθεσης σε όλο το φάσμα της UV. Αυτές οι τεχνολογίες βασίζονται είτε στις φωτοηλεκτρικές ιδιότητες ημιαγωγικών υλικών είτε σε φωτοχρωμικούς αισθητήρες που αποκρίνονται στην UV ακτινοβολία παράγοντας μια χρωματομετρική απόκριση.^{173–175}

Οι οπτοηλεκτρονικές τεχνολογίες χρησιμοποιούν βαθμονομημένους φωτοανιχνευτές ή φασματοραδιόμετρα πολλών εξαρτημάτων για να αποκρίνονται γρήγορα στην UV ακτινοβολία, παρέχοντας ακριβή αποτελέσματα για τις στιγμιαίες μεταβολές της έντασης.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ Ωστόσο, το υψηλό τους κόστος είναι απαγορευτικό για καθημερινή χρήση από μη ειδικούς. Επιπλέον, οι περισσότερες θετικές επιδράσεις και επιπτώσεις που σχετίζονται με την UV ακτινοβολία εξαρτώνται από τη δόση και όχι από την ένταση, η οποία μπορεί να παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις με την πάροδο του χρόνου. Για τον λόγο αυτό, οι οδηγίες έκθεσης σε UV από διάφορους οργανισμούς (π.χ. ICNIRP ή OSHA)^{179,180} βασίζονται στις μέγιστες επιτρεπόμενες δόσεις αντί για τις εντάσεις. Οι φωτοχρωμικοί αισθητήρες είναι πιο κατάλληλοι για τη μέτρηση της δόσης, καθώς βασίζονται σε φωτοχημικούς μετασχηματισμούς που απαιτούν επαρκή ενέργεια για να πυροδοτήσουν μια αντίδραση (διέγερση καταστάσεων, μοριακή αναδιάταξη, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ή διάσπαση χημικών δεσμών).¹⁸¹⁻¹⁸⁶

Η απόκριση αυτών των αισθητήρων περιλαμβάνει ένα χρωματικό σήμα (χρωματισμό ή αποχρωματισμό) και είναι συχνά μη αναστρέψιμη. Τέτοιοι αισθητήρες προσφέρουν πλεονεκτήματα όπως χαμηλό κόστος, εύκολη μαζική παραγωγή, φορητότητα μέσω ενσωμάτωσης σε φορέσιμες διατάξεις (χαρτί, πολυμερή φιλμ, πλαστικό με φυσαλίδες, γυαλί κ.λπ.) και αυτόνομη λειτουργία χωρίς εξωτερική πηγή ενέργειας. Ως αποτέλεσμα, έχουν αναπτυχθεί διάφοροι αισθητήρες που χρησιμοποιούν χρωματικούς δείκτες οι οποίοι είτε αποκρίνονται απευθείας στην UV ακτινοβολία^{182,183,187,188} είτε υφίστανται χημικές αντιδράσεις με ένα μόριο ή υλικό ευαίσθητο στην UV.^{184,185,189,190}

Οι αντιδράσεις αποικοδόμησης χρωστικών μέσω φωτοκατάλυσης είναι ιδιαίτερα ελκυστικές για την ανάπτυξη φωτοχρωμικών αισθητήρων UV για αρκετούς λόγους. Αρχικά υπάρχει πληθώρα φωτοκαταλυτών που μπορούν να αξιοποιήσουν την UV ακτινοβολία καθώς επίσης οι μηχανισμοί φωτοκατάλυσης έχουν μελετηθεί διεξοδικά και οι παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοσή τους είναι γνωστές. Επιπλέον, τα συστήματα αυτά συνεπάγονται χαμηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας και η φωτοκατάλυση δεν απαιτεί εξωτερικές πηγές ενέργειας.

Οι περισσότερες μελέτες χρησιμοποιούν το TiO_2 ως φωτοκαταλύτη λόγω του χαμηλού κόστους, της έλλειψης τοξικότητας, της περιβαλλοντικής συμβατότητας και της υψηλής φωτοσταθερότητας. Η χρήση του TiO_2 έχει δοκιμαστεί σε διάφορες μορφές, όπως εκτυπωμένα μελάνια^{191,192}, φιλμ^{193,194} και υδρογέλες.^{195,196} Ορισμένοι από αυτούς τους αισθητήρες παρουσιάζουν τόσο υψηλή ευαισθησία που απαιτούν υλικά προστασίας (φίλτρα) για να μειωθεί η ακτινοβολία που φτάνει στον αισθητήρα και να αυξηθεί ο χρόνος απόκρισης. Ωστόσο, πολλά από αυτά τα υλικά είναι δύσκαμπτα, μη εκλεκτικά ή μειώνουν τη διαφάνεια, καθιστώντας δύσκολη την παρακολούθηση της απόκρισής τους με γυμνό μάτι. Σημαντικό είναι επίσης ότι οι περισσότεροι ανιχνευτές UV δεν είναι σχεδιασμένοι για χρήση σε υδάτινα περιβάλλοντα.

Σε αυτή την εργασία, παρουσιάζουμε ένα δοσίμετρο UV που βασίζεται σε μια αντίδραση αποχρωματισμού (photobleaching), η οποία πυροδοτείται από τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση μιας χρωστικής-δείκτη από TiO_2 εγκλωβισμένο σε υδρογέλη αгарόζης και εγκλεισμένο σε πλαστικό συσκευασίας τύπου Αέροπλαστ το οποίο αποτελείται από πλαστικούς θύλακες αέρα (κυψέλες). Με αυτόν τον σχεδιασμό, το δοσίμετρο είναι εύκαμπτο και μπορεί να υιοθετηθεί σε διάφορες εφαρμογές (φορητές διατάξεις, υλικά συσκευασίας, κ.α) παρέχοντας έγκαιρη προειδοποίηση για βλάβες από UV μέσω οπτικά παρατηρήσιμης αλλαγής χρώματος. Ο αισθητήρας παρέχει αθροιστική απόκριση ακόμη και σε διακοπόμενη έκθεση και, λόγω των αδιάβροχων ιδιοτήτων του, λειτουργεί αποτελεσματικά και σε υδάτινα περιβάλλοντα.

2.1. Αντιδραστήρια και υλικά

Ο μικτής φάσης φωτοκαταλύτης TiO_2 P25 (80% ανατάσης - 20% ρουτίλιο, μέσο μέγεθος σωματιδίων ~ 21 nm) αγοράστηκε από την Evonik (Έσσεν, Γερμανία). Ο δείκτης χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου, το κιτρικό οξύ και το NaOH λήφθηκαν από την Sigma-Aldrich. Η polyvinyl alcohol (PVA) (M.W. ~ 22000) λήφθηκε από την Avantor, ενώ η ultra-pure αγαρόζη (βαθμού ηλεκτροφόρησης) από την Thermo Scientific. Το Neo Heliopan AP (disodium phenyl dibenzimidazole tetrasulfonate) αγοράστηκε από την BLD Pharm. Το υλικό συσκευασίας Aeroplast® αποκτήθηκε από τοπικό κατάστημα και αποτελούνταν από φυσαλίδες με αέρα διαμέτρου 0.9 cm αποκτήθηκε από τοπικά καταστήματα. Πλαστικές σύριγγες με βελόνα 27-gauge 1/2-ιντσών αγοράστηκαν από τοπικό φαρμακείο.

2.2. Παρασκευή του φωτοευαίσθητου ανιχνευτή.

Αρχικά, 0.0625 g αγαρόζης διαλύθηκαν σε 6.0 mL θερμού υδατικού διαλύματος αποτελούμενου από 5.0 mL ρυθμιστικού διαλύματος κιτρικού οξέος-NaOH (pH=2.0) και 1.0 mL πορτοκαλί του μεθυλίου (0.05% w/v). Στη συνέχεια, ο ευαίσθητος στην υπεριώδη ακτινοβολία ανιχνευτής παρασκευάστηκε με την ανάμειξη 0.1 mL εναιωρήματος TiO_2 (0.1 g L^{-1}), 0.6 mL του διαλύματος αγαρόζης-πορτοκαλί του μεθυλίου και 0.5 mL απεσταγμένου νερού. Περίπου 0.2 mL του ανιχνευτή αναρροφήθηκαν σε μια σύριγγα του 1mL και εγχύθηκαν αργά σε κάθε φυσαλίδα του υλικού συσκευασίας με φυσαλίδες με μια βελόνα 27-gauge 1/2-ιντσών. Οι θύλακες διογκώθηκαν με την προσθήκη αέρα από τον κενό όγκο της σύριγγας, για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ρυτίδων που θα μπορούσαν να σκεδάσουν την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Ωστόσο, δόθηκε προσοχή ώστε να μην φουσκώσουν εντελώς για να αποφευχθεί η αύξηση της πίεσης κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Το σημείο της διάτρησης σφραγίστηκε με δύο στρώσεις αδιαφανούς σκληρυντικού νυχιών, και οι ανιχνευτές εκτέθηκαν από την αντίθετη πλευρά σε τεχνητό υπεριώδες φως ή φυσικό ηλιακό φως.

2.3. Παρασκευή μεμβρανών αποκλεισμού υπεριώδους ακτινοβολίας.

Για την παρασκευή μεμβρανών αποκλεισμού UVA, 4.0 g PVA διαλύθηκαν σε απιονισμένο νερό (20 mL) και αναδεύτηκαν έντονα στους 90 ± 5 °C μέχρι να διαλυθούν πλήρως και να παραχθεί ένα ομοιογενές διάλυμα (20% w/v). Το διάλυμα εγχύθηκε σε ένα πλαστικό καλούπι με επίπεδη κάτω επιφάνεια για να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο στρώμα. Μετά από 30 λεπτά, το μείγμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο και διατηρήθηκε στους -20 °C για 1.5 ώρα για να σχηματιστεί η πρόδρομη υδρογέλης PVA. Η πρόδρομη της υδρογέλης PVA αφαιρέθηκε προσεκτικά και μεταφέρθηκε να ωριμάσει κατά τη διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία δωματίου (22 ± 8 °C) για να ληφθεί η τελική υδρογέλη PVA.

Για την παρασκευή μεμβρανών εμπλουτισμένων με Neo Heliopan AP, 5-15 mg του αντιηλιακού παράγοντα προστέθηκαν μετά τη διάλυση του PVA και η διαδικασία επαναλήφθηκε όπως παραπάνω.

2.4. Λήψη και κατεργασία αναλυτικού σήματος

Η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV) πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο ακτινοβολίας Vilber Lourmat (Bio-Link® BLX Crosslinker). Ο θάλαμος μπορεί να φιλοξενήσει έως και 5 λυχνίες (μήκους 211 mm, 5 W) των 254, 312 ή 365 nm, αντίστοιχα. Συσκευή Suntest XLS+ (Atlas, Linsengericht, Γερμανία) χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της έκθεσης στο ηλιακό φως σε μήκη κύματος μεταξύ 300 και 800 nm. Ο αποχρωματισμός καταγράφηκε χρωματομετρικά με σάρωση των θυλάκων σε έναν επίπεδο σαρωτή (PerfectionV550 Photo, Epson) σε λειτουργία ανάκλασης. Οι φωτογραφίες (300 dpi) που ελήφθησαν αποθηκεύτηκαν σε μορφή JPEG και η ένταση του χρώματος προσδιορίστηκε ως μέση ένταση του γκρι (mean grey area intensity) χρησιμοποιώντας τον ενσωματωμένο αλγόριθμο του λογισμικού Image J. Το καθαρό (αναλυτικό) σήμα υπολογίστηκε αφαιρώντας τη μέση ένταση του γκρι των δειγμάτων (ανιχνευτής εκτεθειμένος σε ακτινοβολία) από τη μέση ένταση του γκρι του τυφλού (ανιχνευτής μη εκτεθειμένος σε ακτινοβολία).

3. Αποτελέσματα-Συζήτηση

3.1 Παρασκευή του ανιχνευτή

Ο ευαίσθητος στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV) ανιχνευτής παρασκευάστηκε με την ανάμειξη TiO_2 , του δείκτη χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου και αγαρόζης ως υλικού σχηματισμού γέλης. Το TiO_2 Degussa P25 επιλέχθηκε επειδή είναι εμπορικά διαθέσιμο με χαμηλό κόστος και παρουσιάζει υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση και καλή σταθερότητα. Αν και πολλές χρωστικές μπορούν να αποικοδομηθούν φωτοκαταλυτικά από το TiO_2 και να προκαλέσουν αντίδραση αποχρωματισμού^{197,198}. Το πορτοκαλί του μεθυλίου χρησιμοποιήθηκε ως χρωματομετρικός δείκτης για επιστημονικούς, παρά για πρακτικούς λόγους. Πρώτον, το πορτοκαλί του μεθυλίου έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως ένωση-μοντέλο για την αξιολόγηση της απόκρισης των φωτοκαταλυτών, επομένως ο μηχανισμός της φωτοαποικοδόμησής του είναι καλά μελετημένος. Συγκεκριμένα, η φωτοαποικοδόμηση του πορτοκαλί του μεθυλίου από το TiO_2 πραγματοποιείται κυρίως μέσω της συμμετοχής των ριζών $\text{O}_2^{\bullet-}$ και $\bullet\text{OH}$, οι οποίες προκαλούν τη φωτοδιάσπαση της ομάδας $-\text{N}=\text{N}-$, η οποία είναι κυρίως υπεύθυνη για το χρώμα του δείκτη. Η δημιουργία αυτών των ενεργών ειδών έχει συσχετιστεί στενά με το διαλυμένο οξυγόνο, τις οπές του καταλύτη και τις επιφανειακές υδροξυλομάδες¹⁹⁹. Επιπλέον, το πορτοκαλί του μεθυλίου είναι σταθερό και παρουσιάζει έντονο κόκκινο χρωματισμό, γεγονός που επιτρέπει την οπτική και φασματοφωτομετρική παρακολούθηση του αποχρωματισμού ή την παρακολούθησή του με απλές συσκευές απεικόνισης^{171,184,200,201}. Ωστόσο, το πορτοκαλί του μεθυλίου είναι τοξικό και θεωρείται περιβαλλοντικός ρύπος, επομένως ενδείκνυται η αναζήτηση ασφαλέστερων δεικτών, ειδικά όταν η εφαρμογή τους προορίζεται για ανθρώπινη χρήση. Ασφαλέστερες χρωστικές, όπως οι χρωστικές τροφίμων, μπορεί να αποτελέσουν μια βιώσιμη επιλογή, υπό την προϋπόθεση ότι θα διερευνηθεί η τοξικότητα και η περιβαλλοντική ασφάλεια των παραπροϊόντων που σχηματίζονται κατά τη φωτοκαταλυτική αντίδραση. Τέλος, η αγαρόζη χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα σχηματισμού γέλης για τον εγκλωβισμό του TiO_2 και του πορτοκαλί του μεθυλίου επειδή είναι διαφανής τόσο στην περιοχή UVA όσο και στο ορατό φάσμα, είναι ασφαλής στη χρήση, έχει καλές μηχανικές ιδιότητες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα για την παρασκευή γελών, σε αντίθεση με άλλα υλικά που απαιτούν πιο περίπλοκες διαδικασίες ή πρόσθετα. Επιπλέον,

έχει δειχθεί ότι οι πολυσακχαριδικές αλυσίδες δημιουργούν μια αρχιτεκτονική πόρων που επιτρέπει τη μετανάστευση ρευστών, εξασφαλίζοντας βελτιωμένη επαφή μεταξύ του πορτοκαλί του μεθυλίου και του TiO_2 , βελτιώνοντας την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης^{202,203}.

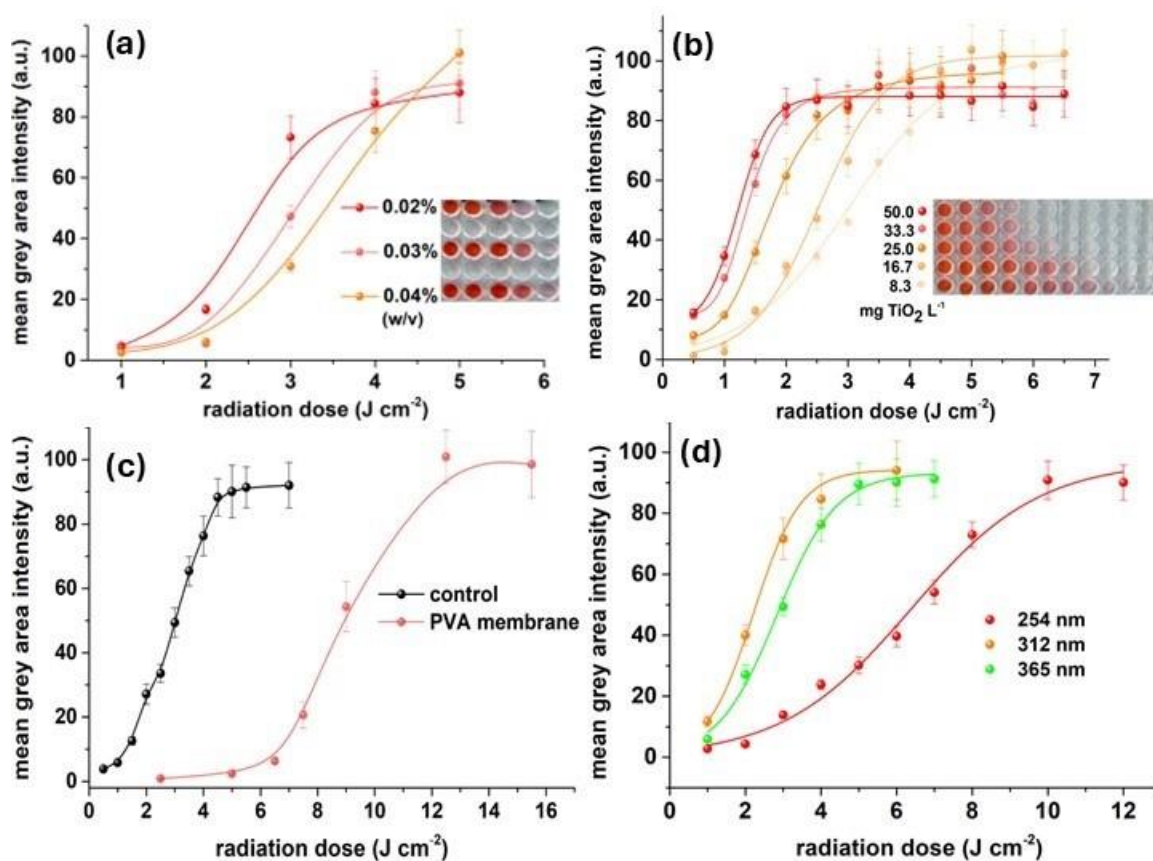
Το μείγμα ρυθμίστηκε σε όξινο pH (pH 2.0) επειδή σε αυτό το pH το πορτοκαλί του μεθυλίου γίνεται κόκκινο και μετατρέπεται σε άχρωμο καθώς προχωρά η φωτοαποικοδόμηση, προκαλώντας μια έντονη χρωματική διαφορά που μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί με γυμνό μάτι. Επιπλέον, το πορτοκαλί του μεθυλίου φωτοαποικοδομείται πιο αποτελεσματικά μέσω φωτοκατάλυσης υπό όξινες συνθήκες^{184,204,205}. Αν και το όξινο pH εγείρει επίσης κάποιες ανησυχίες για την ασφάλεια, σε υψηλότερες τιμές pH η φωτοκαταλυτική απόδοση του πορτοκαλί του μεθυλίου μειώνεται, ενώ το πορτοκαλί του μεθυλίου υφίσταται αλλαγές μεταξύ διαφορετικών αποχρώσεων του κίτρινου, οι οποίες είναι πιο δύσκολο να παρατηρηθούν και παράγουν χαμηλότερο σήμα (μέση ένταση του γκρί) στο χρωματικό σύστημα RGB¹⁸⁴.

3.2. Βελτιστοποίηση της φωτοευαισθησίας

Επιλέξαμε να βελτιστοποιήσουμε τη μέθοδο στα 365 nm επειδή η ακτινοβολία UVA αποτελεί περίπου το 95% της υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης από τον ήλιο και είναι η πιο δημοφιλής ανάμεσα στα προϊόντα UV LED²⁰⁶. Επιπλέον, η UVA είναι πιο κοντά στο μήκος κύματος της μέγιστης φωτοκαταλυτικής δράσης του φωτοκαταλύτη Degussa P25 (~380 nm)²⁰⁷.

Η αντίδραση αποχρωματισμού εξετάστηκε μεταβάλλοντας τα κύρια συστατικά του ανιχνευτή (probe) που εμπλέκονται στη φωτοκαταλυτική αντίδραση, δηλαδή τη συγκέντρωση της χρωστικής δείκτη και τη μάζα του TiO_2 , και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 1a και στο Σχήμα 1b, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1a, η κλίση των καμπυλών (η οποία αποτελεί μέτρο του ρυθμού αποχρωματισμού της αντίδρασης) αυξάνεται ελαφρώς (από 29,6 σε 0,02% w/v σε 32,9 σε 0,04% w/v). Αυτό είναι λογικό επειδή η μεγαλύτερη ποσότητα πορτοκαλί του μεθυλίου απαιτεί περισσότερο χρόνο για να αποικοδομηθεί. Ωστόσο, αποκαλύπτει επίσης ότι η συγκέντρωση του

πορτοκαλί του μεθυλίου παίζει μικρό ρόλο στον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, οι καμπύλες του Σχήματος 2b υποδεικνύουν μια σημαντική επιτάχυνση της αντίδρασης με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη. Συγκεκριμένα, η κλίση των καμπυλών αυξάνεται με την ποσότητα του καταλύτη από 24,0 στα 8,3 mg TiO₂ L⁻¹ σε 48,2 στα 50,0 mg TiO₂ L⁻¹, υποδεικνύοντας μια σημαντική αύξηση στην απόδοση και την κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του πορτοκαλί του μεθυλίου. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι μια μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη επιταχύνει την αποικοδόμηση του πορτοκαλί του μεθυλίου, οδηγώντας σε ταχύτερο φωτοαποχρωματισμό (photobleaching). Αυτά τα δεδομένα υποδηλώνουν ότι είναι εφικτό να ρυθμιστεί η ευαισθησία του ανιχνευτή μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των συστατικών του, κυρίως τη συγκέντρωση του καταλύτη, επεκτείνοντας έτσι τις πιθανές εφαρμογές του από την ταχεία αξιολόγηση (π.χ. έκθεση σε βιομηχανικές περιοχές) έως μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης (π.χ. έκθεση στο ηλιακό φως, κ.λπ.). Για παράδειγμα, στη χαμηλότερη συγκέντρωση καταλύτη (8,3 mg L⁻¹) και χρωστικής (0,02% w/v), ο ανιχνευτής εμφανίζει πλήρη φωτοαποχρωματισμό σε περίπου 5,0 J cm⁻². Λαμβάνοντας υπόψη ότι η υπεριώδης ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της γης είναι κυρίως ακτινοβολία UVA και αποτελεί περίπου το 4% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας, μπορεί να υπολογιστεί ότι η δόση των 5 J cm⁻² UVA αντιστοιχεί σε μια συνολική ηλιακή ακτινοβολία 150 J cm⁻² (ή $1,25 \times 10^6$ J cm⁻²), η οποία είναι κοντά στη δόση ηλιακής ακτινοβολίας που μπορεί να προκαλέσει στο δέρμα βλάβη, όπως το ερύθημα σε ανοιχτόχρωμους τύπους δέρματος ($1,16 \times 10^6$ J cm⁻²).^{181,208} Από αυτά τα διαγράμματα μπορεί επίσης να συναχθεί ότι ο ανιχνευτής μπορεί να διακρίνει δόσεις των 0.5 J cm⁻², οι οποίες μπορούν να οριστούν ως το όριο ποσοτικοποίησης του ανιχνευτή στην ακτινοβολία UVA.



Σχήμα 1. Διερεύνηση της φωτοευαισθησίας του ανιχνευτή μεταβάλλοντας (a) τη συγκέντρωση του δείκτη ($\text{TiO}_2 = 8,3 \text{ mg L}^{-1}$) και (b) τη συγκέντρωση του TiO_2 (πορτοκαλί του μεθυλίου = 0,02% w/v), (c) Απόκριση του ανιχνευτή απουσία (κόκκινη γραμμή) και παρουσία (ανοιχτή κόκκινη γραμμή) μεμβράνης PVA που προστατεύει από την υπεριώδη ακτινοβολία (πορτοκαλί του μεθυλίου = 0,02% w/v, $\text{TiO}_2 = 8,3 \text{ mg L}^{-1}$). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό ακτινοβολία UVA (365 nm). (d) Εκλεκτικότητα του ανιχνευτή στην υπεριώδη ακτινοβολία (πορτοκαλί του μεθυλίου = 0,02%, $\text{TiO}_2 = 8,3 \text{ mg L}^{-1}$).

Για να μειωθεί η ευαισθησία του ανιχνευτή στην ακτινοβολία UVA και να καταστεί δυνατή η εφαρμογή του σε μεγαλύτερες δόσεις ακτινοβολίας, εξετάστηκε μια μεμβράνη απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV). Υλικά απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενους αισθητήρες έκθεσης στο ηλιακό φως για τη μείωση της έντασης της υπεριώδους ακτινοβολίας που φτάνει στον φωτοαποκρινόμενο ανιχνευτή, επιβραδύνοντας έτσι την κινητική της φωτοαποδόμησης.

Αρχικά εξετάστηκαν φίλτρα ουδέτερης πυκνότητας (natural density filters - ND filters)¹⁹¹ αλλά διαπιστώθηκε ότι παρεμπόδιζαν σημαντικά το υπεριώδες φως ακόμη και στην χαμηλότερη ρύθμιση. Στη συνέχεια δοκιμάστηκε μια πολυεστερική μεμβράνη αποκλεισμού της υπεριώδους ακτινοβολίας όμως προκάλεσε σημαντική καθυστέρηση στην κινητική της φωτοαναγωγής επειδή μπορούσε να αποκλείσει όλη την υπεριώδη ακτινοβολία κάτω από τα 390 nm¹⁸³. Επομένως, παρασκευάσαμε μεμβράνες αποκλεισμού της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιώντας PVA. Χρησιμοποιήσαμε το PVA επειδή είναι ένα βιοδιασπώμενο πολυμερές που είναι εμπορικά διαθέσιμο με χαμηλό κόστος, σχηματίζει εύκολα φιλμ και εμφανίζει σχετικά χαμηλή απόδοση προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία με διαπερατότητα UV ~75% στα 200–400 nm²⁰⁹ και υψηλή διαφάνεια ~90% σε ολόκληρη την ορατή περιοχή²¹⁰. Επομένως, θα μπορούσε να αποκλείσει ένα μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας, επιτρέποντας παράλληλα την παρατήρηση της αντίδρασης αποχρωματισμού με γυμνό μάτι.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1c, η μεμβράνη PVA μπορούσε να προστατεύσει αποτελεσματικά από την ακτινοβολία UVA στα 365 nm, αυξάνοντας τη δόση που είναι απαραίτητη για την επίτευξη πλήρους αποχρωματισμού από 5,0 J cm⁻² απουσία προστασίας UV σε 13,0 J cm⁻², κάτι που αποτελεί βελτίωση κατά 2,5 φορές και αντιστοιχεί σε περίπου $3,12 \times 10^6$ J m⁻² συνολικής δόσης ηλιακής ακτινοβολίας. Αυτή η δόση συνολικού ηλιακού φωτός είναι επαρκής για την αξιολόγηση πιθανής βλάβης στο δέρμα.

3.3. Εκλεκτικότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία

Η εκλεκτικότητα του ανιχνευτή σε όλο το εύρος της υπεριώδους ακτινοβολίας ελέγχθηκε τοποθετώντας πλάκες μικροτιτλοδότησης που περιείχαν τον ανιχνευτή απευθείας κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία διαφορετικού μήκους κύματος (254, 312 και 365 nm) και εκθέτοντάς τον σε αυξανόμενες δόσεις. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 1d, ο ανιχνευτής είναι ευαίσθητος σε όλα τα εύρη της υπεριώδους ακτινοβολίας και αποχρωματίζεται στα 10,0 J cm⁻² υπό ακτινοβολία UVC (254 nm), στα 6,0 J cm⁻² υπό ακτινοβολία UVB (312 nm) και στα 5,0 J cm⁻² υπό ακτινοβολία UVA (365 nm). Επομένως, θα μπορούσε να είναι κατάλληλος για ποικίλες καταστάσεις που περιλαμβάνουν έκθεση

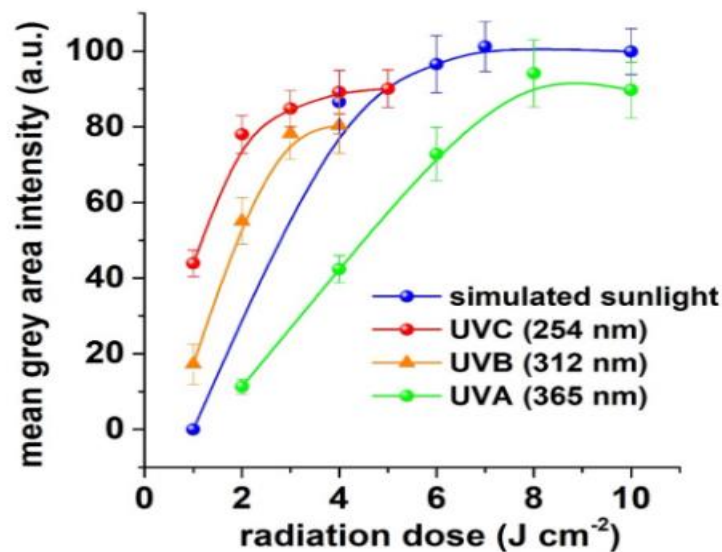
σε υπεριώδη ακτινοβολία, όπως στη βιομηχανία (π.χ. εφαρμογές συγκόλλησης), στη φωτοθεραπεία, στην έκθεση στον χώρο εργασίας και στην παρακολούθηση επαγγελματικών κινδύνων, στην απολύμανση, στην έκθεση στο ηλιακό φως κ.λπ.

3.4. Κατασκευή φορητών συσκευών

Για την εφαρμογή του φωτοευαίσθητου ανιχνευτή κατασκευάστηκαν φορητά δοσίμετρα υπεριώδους ακτινοβολίας για έκθεση στο ηλιακό φως, εισάγοντας τον φωτοχρωμικό ανιχνευτή στους θύλακες αέρα (κυψέλες) πλαστικού περιτυλίγματος συσκευασίας (εμπορικά γνωστό ως Aeroplast®). Το Aeroplast είναι ένα πλαστικό, διαφανές υλικό, συνήθως κατασκευασμένο από πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για σκοπούς συσκευασίας και αμπαλάζ. Το περιτύλιγμα με θύλακες αέρα προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα ως περιέκτης του ανιχνευτή επειδή είναι φθινό και διαθέσιμο σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών (1000–5000 κυψέλες m²), έχει υψηλή ευελιξία και δυνατότητα προσαρμογής σε διάφορα (κανονικά ή ακανόνιστα) σχήματα, είναι ανθεκτικό στις κρούσεις και αδιάβροχο. Αυτά τα χαρακτηριστικά, μαζί με το γεγονός ότι οι θύλακες είναι ομοιόμορφα κατανομημένοι σε όλη την επιφάνεια του υλικού, επιτρέπουν την κατασκευή διαφόρων διαμορφώσεων συσκευών προσαρμοσμένων σε μια ποικιλία εφαρμογών, όπως φορητές διατάξεις (περικόρπια, βραχιόλια, κολιέ) ή φορητές συσκευές (π.χ. αυτοκόλλητα επιθέματα), επωφελούμενες παράλληλα από την αρχική του λειτουργικότητα ως προστατευτικό υλικό συσκευασίας. Επιπλέον, τα περιτυλίγματα με φυσαλίδες μπορούν να αποθηκεύσουν υγρά χωρίς απώλειες λόγω εξάτμισης, αλλά είναι διαπερατά σε μικρά μόρια αερίων όπως το H₂, το CO₂ και το O₂. Ως εκ τούτου, είναι ιδιαίτερα ευνοϊκά για φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, καθώς μπορούν να αποθηκεύσουν υγρά ή ημι-υγρά αντιδραστήρια, επιτρέποντας παράλληλα στα αέρια που παράγονται κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση να διαπεράσουν την πολυμερή μεμβράνη των θυλάκων, αποφεύγοντας τη συσσώρευση πίεσης. Εξίσου σημαντικό, η διαφάνειά τους επιτρέπει τη διείσδυση του φωτός καθώς και την παρατήρηση των χρωματικών μεταβάσεων με γυμνό μάτι ή με συμβατικές συσκευές απεικόνισης (όπως τα smartphone). Η ενσωμάτωση της φωτοευαίσθητης υδρογέλης (hydrogel) μέσα στους θύλακες, αντί για υγρά, βοηθά τον ανιχνευτή να διατηρήσει την ακεραιότητά του και τη σταθερότητα της

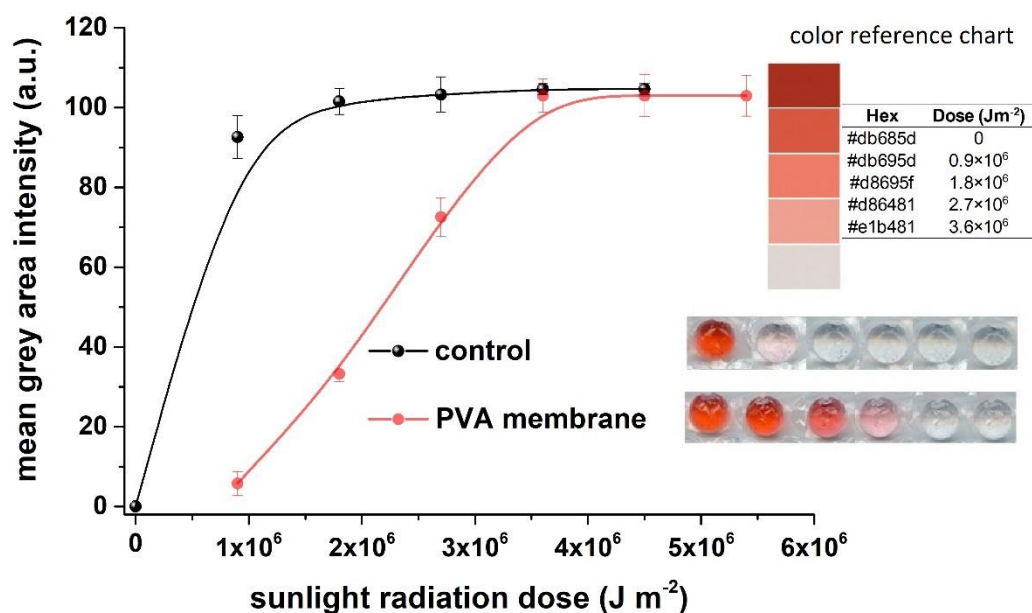
θέσης του χωρίς να επηρεάζεται από την κίνηση. Αυτό το χαρακτηριστικό προσφέρει βελτιωμένη επαναληψιμότητα, ενώ ελαχιστοποιεί τη διαρροή σε περίπτωση που οι θύλακες σπάσουν ή σκιστούν.

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση αποχρωματισμού του ανιχνευτή στο εσωτερικό των θυλάκων διερευνήθηκε υπό τεχνητό υπεριώδες και ηλιακό φως για να αξιολογηθεί η επίδραση των θυλάλων στην κινητική της αντίδρασης. Από τα διαγράμματα του Σχήματος 2 μπορεί να παρατηρηθεί ότι η φωτοκαταλυτική αντίδραση εμφανίζει ταχεία κινητική υπό ακτινοβολία 254 nm και 312 nm και βραδύτερη στα 365nm καθώς και υπό πολυχρωματική προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Η υψηλότερη ευαισθησία του ανιχνευτή υπό τεχνητό ηλιακό φως σε σύγκριση με εκείνη που παρατηρήθηκε στα 365 nm μπορεί να αποδοθεί σε τρεις λόγους: α) η απορρόφηση του φωτοκαταλύτη Degussa P25 εκτείνεται έως τα 388 nm, αξιοποιώντας έτσι μεγαλύτερη δόση ακτινοβολίας από το προσομοιωμένο ηλιακό φως, σε σύγκριση με εκείνη που παρέχεται από το τεχνητό φως UVA στα 365 nm, β) στην αυξημένη θερμοκρασία που αναπτύσσεται υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως (30°C), η οποία μπορεί να αυξήσει τη φωτοκαταλυτική δράση ²¹¹ και γ) στη φωτοκατάλυση μέσω ευαισθητοποίησης χρωστικής (dye-sensitized photocatalysis), ένα φαινόμενο που προκύπτει από την απορρόφηση του ορατού φωτός από τη χρωστική (στην περίπτωση του πορτοκαλί του μεθυλίου, $\lambda_{\max} \sim 465\text{nm}$) η οποία διεγείρεται και διοχετεύει ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 (P25), ενισχύοντας τη φωτοκαταλυτική απόδοση^{212,213}. Ωστόσο, υπό το ορατό φως δεν παρατηρήθηκε αποχρωματισμός, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν μπορεί να ξεκινήσει μια απόκριση χωρίς τη συμβολή της υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας.



Σχήμα 2. Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής απόκρισης του ανιχνευτή υπό υπεριώδη (254, 312 και 365 nm) και προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία (300-800 nm). Πειραματικές συνθήκες: πορτοκαλί του μεθυλίου = 0,02% w/v, $\text{TiO}_2 = 8,3 \text{ mg L}^{-1}$

Βάσει αυτών των παρατηρήσεων, αυξήσαμε τη συγκέντρωση του πορτοκαλί του μεθυλίου από 0,02% σε 0,04% (w/v) για να μειώσουμε την κινητική της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης υπό το ηλιακό φως. Το διάγραμμα του Σχήματος 3 δείχνει ότι ο ανιχνευτής εμφανίζει πλήρη φωτοαποχρωματισμό μεταξύ $0,9$ και $1,8 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$, ενώ παρουσία της μεμβράνης PVA που προστατεύει από την υπεριώδη ακτινοβολία, ο ανιχνευτής θα μπορούσε να αποκρίνεται σε αυξανόμενη ηλιακή ακτινοβολία έως και $3,60 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$. Αυτές οι δόσεις είναι υψηλότερες από την αντίστοιχη δόση ηλιακής ακτινοβολίας που είναι απαραίτητη για τη σύνθεση της βιταμίνης D ($0,56 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$)²¹⁴, καθώς και από τη δόση ακτινοβολίας που μπορεί να προκαλέσει δερματική βλάβη, όπως ερύθημα ($1,16 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$), σε ανοιχτόχρωμους τύπους δέρματος¹⁸¹. Επομένως, ο ανιχνευτής μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προειδοποιητικός δείκτης για την υπερέκθεση στο ηλιακό φως. Αναπτύχθηκε επίσης ένας χρωματικός χάρτης αναφοράς με ευανάγνωστες χρωματικές κλίμακες για να υποδεικνύει ποιοτικά τη ληφθείσα δόση ακτινοβολίας.

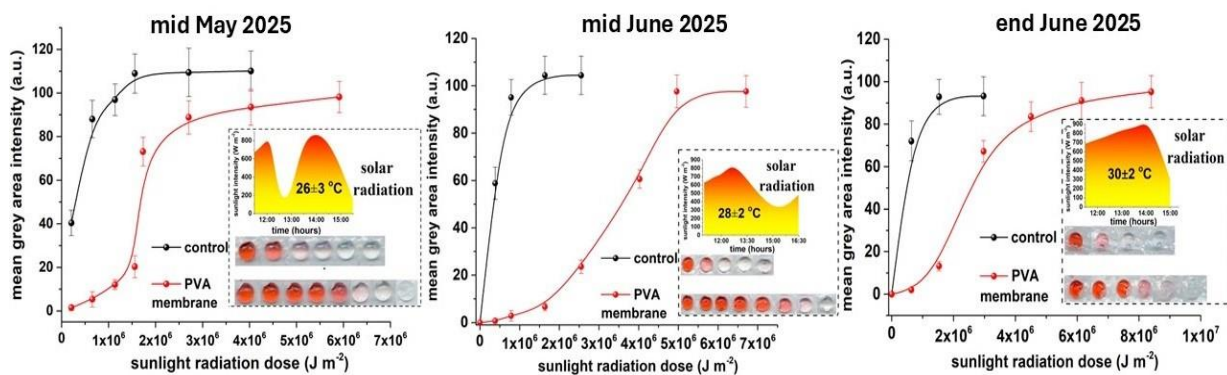


Σχήμα 3. Απόκριση των συσκευών υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως (πορτοκαλί του μεθυλίου = 0,04%, TiO₂ = 8,3 mg L⁻¹) απουσία (μαύρη γραμμή) και παρουσία (κόκκινη γραμμή) μιας μεμβράνης προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία. Οι ένθετες φωτογραφίες δείχνουν τις χρωματικές μεταβάσεις του ανιχνευτή σε περιτυλίγματα με φυσαλίδες και έναν χρωματικό χάρτη αναφοράς.

3.5. Εφαρμογή

Παρόλο που οι προσομοιωτές ηλιακού φωτός μπορούν να μιμηθούν ικανοποιητικά το φάσμα του ηλιακού φωτός, η απόδοση του ανιχνευτή στην ανίχνευση της δόσης της ηλιακής υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας επαληθεύτηκε και υπό συνθήκες φυσικού φωτισμού μεταβλητή ηλιακή ακτινοβολία με την πάροδο του χρόνου. Οι μετρήσεις σε εξωτερικό χώρο πραγματοποιήθηκαν στα Ιωάννινα, Ελλάδα (39,66° N, 20,85° E) τον Μάιο και τον Ιούνιο του 2025 από τις 11:00 π.μ. έως τις 16:00 μ.μ. Τα δεδομένα της ηλιακής ακτινοβολίας λήφθηκαν από το δίκτυο NOANN του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών ²¹⁵. Το δίκτυο NOANN χρησιμοποιεί έναν αισθητήρα ηλιακής ακτινοβολίας Davis Solar Radiation Sensor (6450), ο οποίος είναι ένα πυρανόμετρο ακριβείας που ανιχνεύει την ακτινοβολία σε μήκη κύματος από 300 έως 1100 νανόμετρα. Η απόκριση

του ανιχνευτή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4 έφτασε σε ένα σταθερό επίπεδο (plateau) στα $1,58 \pm 0,06 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$ χωρίς μεμβράνη προστασίας UV και στα $4,5 \pm 0,5 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$ με μεμβράνη προστασίας UV. Οι διαφορές, σε σύγκριση με τα δεδομένα που λήφθηκαν με τον προσομοιωτή ηλιακού φωτός, μπορεί να αποδοθούν σε διάφορους λόγους. Ένας λόγος είναι ότι ο προσομοιωτής ηλιακού φωτός μιμείται μόνο ένα μέρος του μήκους κύματος του ηλιακού φωτός (300-800 nm). Εάν χρησιμοποιηθεί το παγκόσμιο ηλιακό φάσμα AM1.5 ως πρότυπο αναφοράς, τότε ο προσομοιωτής ηλιακού φωτός αποδίδει περίπου το 92% της συνολικής έντασης του ηλιακού φωτός που μετράται από το πυρανόμετρο. Αυτό αντιστοιχεί σε έναν συντελεστή διόρθωσης 1,087, ο οποίος εάν διαιρεθεί από τις τιμές του Σχήματος 4, τότε τα δεδομένα από τη χρήση σε εξωτερικό χώρο και από τον προσομοιωτή ηλιακού φωτός (Σχήμα 3) παρουσιάζουν καλή σύγκλιση. Ένας άλλος λόγος είναι ότι ο προσομοιωτής ηλιακού φωτός εξασφαλίζει σταθερές συνθήκες έκθεσης, ενώ κατά τη χρήση σε εξωτερικό χώρο ο ανιχνευτής εκτίθεται σε μεταβλητές περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η αυξανόμενη θερμοκρασία, η μεταβλητή ένταση του ηλιακού φωτός με την πάροδο του χρόνου και η μεταβαλλόμενη γωνία πρόσπτωσης του ηλιακού φωτός κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.



Σχήμα 4. Εφαρμογή των πρωτότυπων συσκευών (πορτοκαλί του μεθυλίου = 0,04%, $\text{TiO}_2 = 8,3 \text{ mg L}^{-1}$) σε συνθήκες εξωτερικού χώρου απουσία (μαύρη γραμμή) και παρουσία (κόκκινη γραμμή) μιας μεμβράνης PVA που προστατεύει από την υπεριώδη ακτινοβολία. Οι ένθετες φωτογραφίες δείχνουν τις χρωματικές μεταβάσεις του ανιχνευτή με την αύξηση της δόσης της ηλιακής ακτινοβολίας. Το ένθετο διάγραμμα δείχνει τη διακύμανση της έντασης του ηλιακού φωτός κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και τη μέση θερμοκρασία περιβάλλοντος.

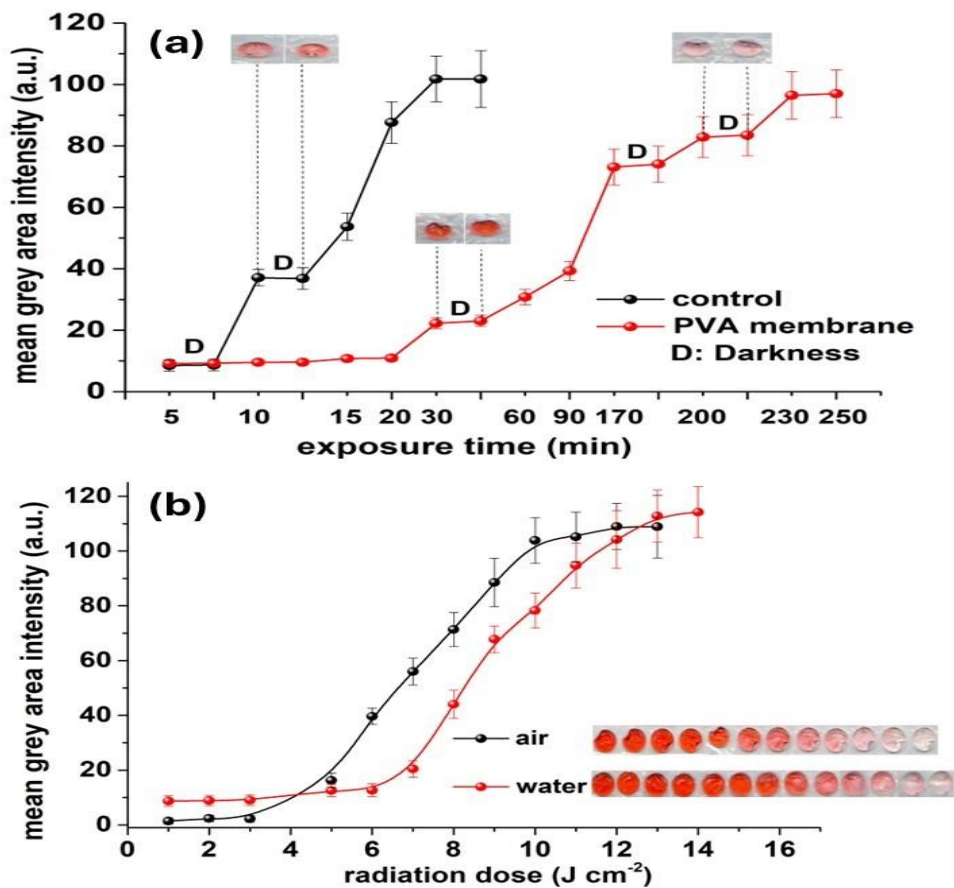
3.5.1. Διαλείπουσα έκθεση

Σε πρακτικές εφαρμογές, η έκθεση στο ηλιακό φως κατά τη διάρκεια δραστηριοτήτων σε εξωτερικούς χώρους μπορεί να αλλάξει ανάλογα με τη νέφωση, την προσωρινή σκίαση ή την τυχαία παρεμπόδιση του ηλιακού φωτός. Ιδανικά, ο ανιχνευτής ανίχνευσης υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) θα πρέπει να είναι σε θέση να ανταποκρίνεται σε αυτές τις αλλαγές, διακόπτοντας τη φωτοκαταλυτική αντίδραση και ξεκινώντας την ξανά κατά την έκθεση στο ηλιακό φως. Για τον σκοπό αυτό, εκθέσαμε τον ανιχνευτή σε διαλείπουσα ηλιακή ακτινοβολία και παρατηρήσαμε τις χρωματικές μεταβάσεις. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5a, η φωτοκαταλυτική αντίδραση διακόπτεται απουσία ηλιακού φωτός και ξεκινά ξανά μετά την έκθεση στο ηλιακό φως, υποδηλώνοντας ότι ο ανιχνευτής UV μπορεί να λειτουργήσει υπό διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες που περιλαμβάνουν διαλείπουσα έκθεση σε UV, γεγονός που είναι πλεονεκτικό για τακτική και καθημερινή χρήση.

3.5.2. Υποβρύχια εφαρμογή

Λόγω της αδιάβροχης ιδιότητας και της ικανότητας των περιτυλιγμάτων Aeroplast να μην παρουσιάζουν διαρροές, ο ανιχνευτής δοκιμάστηκε ως παρακολουθητής (monitor) υπεριώδους ακτινοβολίας σε υδάτινα περιβάλλοντα. Για τον σκοπό αυτό, τα περιτυλίγματα με φυσαλίδες βυθίστηκαν σε νερό και εκτέθηκαν σε ακτινοβολία UVA στα 365 nm. Η συγκέντρωση του πορτοκαλί του μεθυλίου ορίστηκε στο 0,04% (w/v) για να επιτραπεί η καλύτερη οπτικοποίηση των χρωματομετρικών μεταβάσεων. Το Σχήμα 5b παρουσιάζει τις φωτογραφίες και το καθαρό αναλυτικό σήμα των συσκευών κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης. Η κινητική της φωτοαποικοδόμησης στο νερό (~ 4 cm κάτω από την επιφάνεια) εμφανίζει μια αρχική καθυστέρηση, σε σύγκριση με εκείνη στον αέρα, πιθανώς λόγω της εξασθένησης (απορρόφηση, σκέδαση ή ανάκλαση) του φωτός UVA από το νερό. Το φαινόμενο ψύξης του νερού μπορεί επίσης να συμβάλλει στην πιο αργή κινητική της φωτοαποικοδόμησης. Ωστόσο, μόλις ξεκινήσει η φωτοκατάλυση, η απόκριση δεν είναι σημαντικά διαφορετική, καθώς η κλίση των καμπυλών (18,0 στον αέρα και 17,2 στο νερό) και η υπεριώδης ακτινοβολία που απαιτείται για πλήρη αποχρωματισμό ($12,0 \text{ J cm}^{-2}$ στον

αέρα και $13,0 \text{ J cm}^{-2}$ στο νερό) συγκλίνουν. Αυτά τα ευρήματα διευρύνουν τα πεδία εφαρμογής των αναπτυχθέντων συσκευών ελέγχου δόσης υπεριώδους ακτινοβολίας σε υδάτινα περιβάλλοντα, όπως σε μελέτες για την κλιματική αλλαγή (π.χ. καταστροφή του όζοντος), σε τεχνολογίες καθαρισμού νερού που χρησιμοποιούν συστήματα απολύμανσης με UV ή παρέχοντας μια πιο ρεαλιστική προειδοποίηση για την έκθεση στο ηλιακό φως όταν αυτή συνδυάζεται με δραστηριότητες κολύμβησης.

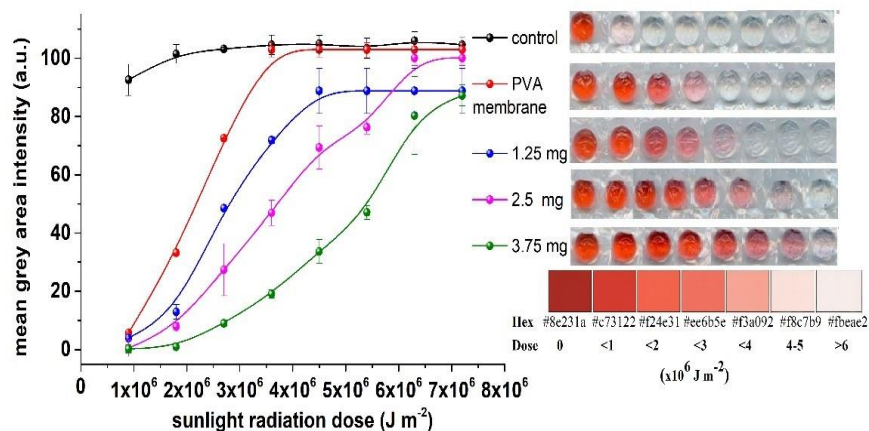


Σχήμα 5. (a) Απόκριση των διατάξεων (πορτοκαλί του μεθυλίου= 0.04% , $\text{TiO}_2=8.3 \text{ mg L}^{-1}$) σε διακοπτόμενη έκθεση στο ηλιακό φως (b) σύγκριση της απόκρισης των διατάξεων στον αέρα και κάτω από το νερό. Οι ένθετες φωτογραφίες στο πλαίσιο (a) δείχνουν φωτογραφίες των διατάξεων μετά από αποθήκευση στο σκοτάδι για 15 λεπτά, ενώ οι φωτογραφίες στο πλαίσιο (b) δείχνουν τις χρωματικές μεταβάσεις του ανιχνευτή με την αύξηση της δόσης ακτινοβολίας (365 nm).

3.5.3. Περαιτέρω ανάπτυξη και αξιολόγηση

Η απόκριση των συσκευών σε μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης αξιολογήθηκε με την προετοιμασία μεμβρανών απορρόφησης UV με βάση το PVA, οι οποίες ενσωμάτωσαν μικρές ποσότητες (1.25-3.75 mg / g PVA) μιας υδρόφιλης ένωσης αποκλεισμού της UV ακτινοβολίας με την ονομασία Neo Heliopan AP (disodium phenyldibenzimidazole tetrasulfate). Το Neo Heliopan AP χρησιμοποιείται σε εμπορικά σκευάσματα αντηλιακών για την απορρόφηση της UVA ακτινοβολίας στο εύρος 315-400 nm, η οποία είναι η πλέον άφθονη UV ακτινοβολία (~95%) που περιέχεται στο ηλιακό φως. Η αποτελεσματικότητα του PVA-Neo Heliopan AP αξιολογήθηκε σε μια συσκευή προσομοίωσης ηλιακού φωτός και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ. 6.

Προφανώς, η προσθήκη μικρών ποσοτήτων Neo Heliopan AP μείωσε αποτελεσματικά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ανιχνευτή, μειώνοντας τον ρυθμό αποχρωματισμού από $1.7\% \text{ min}^{-1}$ στη συσκευή ελέγχου (control) σε $0.42\% \text{ min}^{-1}$ κατά την περίοδο έκθεσης. Ταυτόχρονα, η δόση που απαιτείται για την επίτευξη πλήρους φωτοαποχρωματισμού αυξάνεται. Στη μέγιστη ποσότητα Neo Heliopan AP που δοκιμάστηκε σε αυτή την εργασία (3.75 mg Neo Heliopan AP / g PVA), ο ανιχνευτής δεν έφτασε σε κορεσμό ακόμη και μετά από έκθεση σε δόσεις ηλιακής ακτινοβολίας ύψους έως και $7.2 \times 10^6 \text{ J m}^{-2}$, υποδεικνύοντας ότι οι μεμβράνες PVA εμπλουτισμένες με αντηλιακούς παράγοντες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να επεκτείνουν σημαντικά την εφαρμογή του ανιχνευτή σε υψηλότερες δόσεις ακτινοβολίας. Τέτοιες εφαρμογές ενδέχεται να περιλαμβάνουν την παρακολούθηση της έκθεσης στο ηλιακό φως σε μεγάλα υψόμετρα ή την παρατήρηση της έκθεσης προϊόντων ή εμπορευματοκιβωτίων για μια περίοδο αρκετών ημερών. Είναι σημαντικό ότι η ευαισθησία των διατάξεων μπορεί να ρυθμιστεί σε ένα ευρύ φάσμα που μπορεί να βαθμονομηθεί για διάφορους τύπους δέρματος και Πρότυπες Ερυθηματώδεις Δόσεις (Standard Erythematous Doses), επιτρέποντας μια πιο εξατομικευμένη χρήση. Ένας χρωματικός χάρτης αναφοράς για την ποιοτική αξιολόγηση των χρωματικών μεταβάσεων περιλαμβάνεται επίσης στο Σχήμα 6.

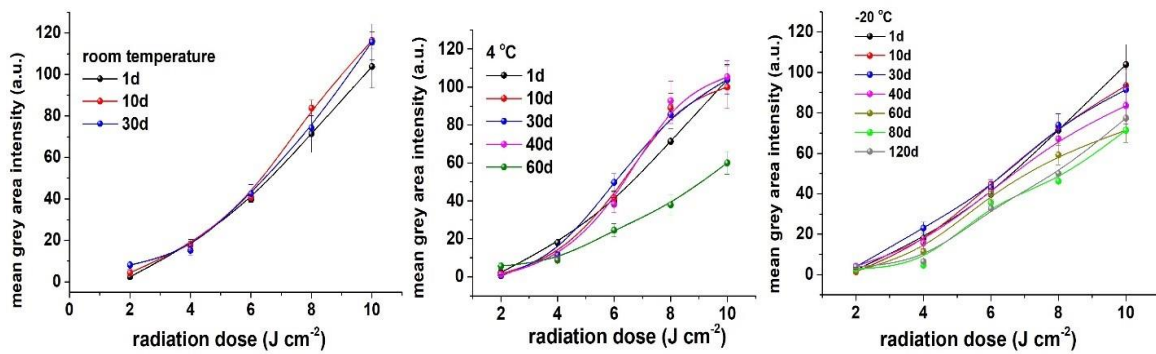


Σχήμα 6. Απόκριση των διατάξεων υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως (πορτοκαλί του μεθυλίου=0.04% (w/v), $\text{TiO}_2=8.3 \text{ mg L}^{-1}$) παρουσία μιας προστατευτικής μεμβράνης UV από PVA που περιέχει Neo Heliopan AP ως φίλτρο UV (1.25-3.75 mg Neo Heliopan AP / g PVA). Οι ένθετες φωτογραφίες δείχνουν τις χρωματικές μεταβάσεις του ανιχνευτή μέσα στο αεροπλάστ (bubble wraps) καθώς και έναν ποιοτικό χρωματικό χάρτη αναφοράς για διατάξεις που προστατεύονται με μεμβράνη PVA η οποία περιέχει 3.75 mg Neo Heliopan AP / g PVA.

3.6. Αποθήκευση και σταθερότητα

Η σταθερότητα των ανιχνευτών μέσα στο Αεροπλάστ (bubble wraps) εξετάστηκε σε τρεις διαφορετικές συνθήκες που περιλάμβαναν αποθήκευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($28 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$), στους $4 \text{ }^\circ\text{C}$ και στους $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ για μια περίοδο 0-120 ημερών. Όλες οι διατάξεις προστατεύονταν από την έκθεση σε τεχνητό UV ή φυσικό φως (άμεσο ή διάχυτο) κατά την αποθήκευση. Δεν χρησιμοποιήθηκε κάποια ειδική προστασία από το τεχνητό φως εσωτερικού χώρου, καθώς π γωτοευαίσθητος ανιχνευτής δεν παρουσίαζε απόκριση ακόμη και μετά από παρατεταμένη έκθεση, επειδή η ποσότητα του UV φωτός στις εσωτερικές πηγές φωτισμού είναι πολύ μικρή για να πυροδοτήσει τη φωτοκαταλυτική αντίδραση. Σύμφωνα με τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7, οι διατάξεις διατηρούν τη λειτουργικότητά τους υπό διάφορες συνθήκες αποθήκευσης, με την προϋπόθεση ότι προστατεύονται από την έκθεση στο φως. Σε θερμοκρασία δωματίου, οι διατάξεις δεν

εμφάνισαν καμία αλλαγή μέχρι τις 30 ημέρες αποθήκευσης, αλλά στις 40 ημέρες μέρος του υγρού εξατμίστηκε και παρατηρήθηκαν ξηρά υπολείμματα στα τοιχώματα των κυψελίδων του Αεροπλάστ. Παραδόξως, ο ανιχνευτής εξακολουθούσε να αποκρίνεται, αλλά η αβεβαιότητα των μετρήσεων ήταν υψηλή. Στους 4 °C το σήμα μειώθηκε μετά από 60 ημέρες αποθήκευσης, αν και οι μετρήσεις ήταν ακόμα εφικτές, αλλά οι χρωματικές μεταβάσεις ήταν λιγότερο εμφανείς. Τέλος, στους -20 °C οι διατάξεις διατήρησαν τη σταθερότητά τους με μικρή απώλεια ευαισθησίας έως και τις 120 ημέρες. Αυτά τα δεδομένα υποδηλώνουν ότι οι διατάξεις μπορούν να αποθηκευτούν με ασφάλεια στους -20 °C για μεγάλες χρονικές περιόδους, έως και 40 ημέρες στους 4 °C και έως και 30 ημέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος, διευκολύνοντας τη μεταφορά και την αποθήκευσή τους πριν από τη χρήση.



Σχήμα 7. Απόκριση των διατάξεων υπό αυξανόμενη δόση ακτινοβολίας UVA (365 nm) μετά από αποθήκευση σε θερμοκρασία δωματίου, στους 4 °C και στους -20 °C για 1-120 ημέρες.

3.7 Σύγκριση με άλλους δοσιμετρητές ηλιακού φωτός

Ο Πίνακας 1 συνοψίζει τις ιδιότητες προσφάτως αναφερθέντων δοσιμετρητών UV για την παρακολούθηση της έκθεσης στο ηλιακό φως. Όπως γίνεται αντιληπτό, η απόκριση της διάταξης που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία παρέχει συγκρίσιμες ή επεκτείνεται σε υψηλότερες δόσεις ηλιακής ακτινοβολίας σε σύγκριση με άλλα υλικά ή διατάξεις. Ωστόσο, η διάταξη που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία παρασκευάζεται από απλά, φθηνά και εμπορικά διαθέσιμα υλικά, χωρίς την ανάγκη σύνθεσης νέων υλικών ή προηγμένων συσκευών. Με βάση τις τιμές λιανικής, το εκτιμώμενο κόστος ανά διάταξη είναι περίπου 0.02€ και αυξάνεται σε ~0.04€ παρουσία μιας φωτοπροστατευτικής μεμβράνης εμπλουτισμένης με 3.75 mg ανά g PVA. Επιπλέον, η διάταξη αποκρίνεται σε διακοπτόμενη ακτινοβολία, παρέχοντας έτσι μια πιο ρεαλιστική απόκριση στην έκθεση στο ηλιακό φως. Είναι σημαντικό ότι μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί κάτω από το νερό, ένα χαρακτηριστικό που σπάνια έχει αναφερθεί. Εξίσου σημαντικό είναι ότι οι διατάξεις αξιολογήθηκαν υπό συνθήκες μεταβλητής έντασης του ηλιακού φωτός, αντί για σταθερή ένταση ηλιακού φωτός, δείχνοντας την ικανότητά τους να αποκρίνονται στις μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες. Η ενσωμάτωση του ανιχνευτή σε Αεροπλάστ (bubble wraps) προσδίδει στο Aeroplast αντιδραστικότητα στο ηλιακό φως, επεκτείνοντας τη χρήση του από ένα απλό υλικό συσκευασίας σε έναν έξυπνο ελεγκτή της έκθεσης στο ηλιακό φως.

Πίνακας 1. Μια επισκόπηση προσφάτως αναφερθέντων δοσιμετρητών UV για την παρακολούθηση της έκθεσης στο ηλιακό φως.

UV sensing material	scaffold	mechanism	maximum sunlight dose (J m ⁻²)	photoprotective coating	intermittent response	underwater functionality	Ref.
Alginate-Ca ²⁺ /P(MA-co-MA300)/g-C ₃ N ₄ hydrogels	micro fiber nonwoven fabrics	photocatalysis	2.41 x 10 ⁶	Acetamide / Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O ionic polymer	-	Yes	216
P(MA-co-MA300)/g-C ₃ N ₄ nanogels – Neural Red	printable or self- adhesive tattoo	photocatalysis	4.5 x 10 ⁶	no	-	-	217
TiO ₂ -brilliant blue	paper	photocatalysis	0.34 x 10 ⁶	Natural density filters	-	-	191
Thermoplastic polyurethane / Zn- methyl orangeF@WO ₃ nanofibers	microfiber nonwoven fabrics	photochromism	1.1 x 10 ⁶	no	-	-	218
Poly(N,N-dimethylacrylamide)- ammonium molybdate tetrahydrate hydrogel	printed circuit board	electric resistance	0.5 x 10 ⁶	Optical red filter	-	-	219
Metal selenide-methyl orange	bubble wraps	photocatalysis	5 x 10 ⁶	no	-	-	220
TiO ₂ -methyl orange hydrogel	bubble wraps	photocatalysis	4.2 x 10 ⁶ 7.2 x 10 ⁶	PVA membrane PVA membrane with Neo Heliopan AP	yes	yes	This work

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, εκτός από αυτές τις μελέτες, η επαγόμενη από UV φωτοκαταλυτική απόκριση του TiO_2 έχει αναφερθεί σε διάφορες παραλλαγές, όπως συζητήθηκε νωρίτερα²²¹⁻²²³. Σε αυτές τις μελέτες, η απόκριση αξιολογείται σε σχέση με την Ελάχιστη Ερυθματώδη Δόση (Minimal Erythema Dose - MED) ή την Πρότυπη Ερυθματώδη Δόση (Standard Erythema Dose - SED), επομένως δεν είναι εφικτή η άμεση σύγκριση. Παρόλα αυτά, αποδεικνύουν τη χρησιμότητά τους σε εφαρμογές παρακολούθησης του ηλιακού φωτός σε εξωτερικούς χώρους.

4. Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή, αναπτύξαμε έναν χρωματομετρικό δοσιμετρητή UV ο οποίος υφίσταται μια φωτοκαταλυτικά καθοδηγούμενη αντίδραση αποχρωματισμού από κόκκινο σε άχρωμο κατά την έκθεση σε υπεριώδεις (UV) φως. Ο ευαίσθητος στην UV ακτινοβολία ανιχνευτής αποτελείται από TiO_2 ως φωτοκαταλύτη και μια χρωστική ως χρωματομετρικό δείκτη, παγιδευμένα σε υδρογέλη αгарόζης και κλεισμένα μέσα στους θύλακες αέρα ενός υλικού συσκευασίας (Αεροπλάστ , bubble wrap). Η χρήση του Αεροπλάστ όχι μόνο αναβαθμίζει τη χρήση του από ένα απλό υλικό συσκευασίας σε έναν έξυπνο αισθητήρα UV ακτινοβολίας, αλλά του προσδίδει επίσης ευελιξία, η οποία επιτρέπει την προσαρμογή του σε φορετές (wearable) ή φορητές διατάξεις παρακολούθησης της UV ακτινοβολίας. Η συνολική διάταξη δεν απαιτεί εξωτερικές πηγές ενέργειας, η χρωματική αλλαγή είναι ορατή με γυμνό μάτι ή με απλές συσκευές απεικόνισης, και παρέχει μια αθροιστική απόκριση ακόμη και όταν εκτίθεται διακοπτόμενα σε UV ακτινοβολία ή κάτω από το νερό. Ως εφαρμογή, οι διατάξεις χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση της έκθεσης της UV ακτινοβολίας στο ηλιακό φως υπό ρεαλιστικές συνθήκες, οι οποίες περιελάμβαναν μεταβαλλόμενα επίπεδα ηλιακής ακτινοβολίας, με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Χρησιμοποιώντας μια προστατευτική μεμβράνη UV αποτελούμενη από PVA και ένα φίλτρο UV, οι διατάξεις μπορούν να ρυθμιστούν ώστε να αντέχουν σε πολύ υψηλές δόσεις UV ακτινοβολίας, επεκτείνοντας σημαντικά τις εφαρμογές τους. Περαιτέρω προσαρμογές μπορούν επίσης να γίνουν αλλάζοντας τη σύσταση του φωτοκαταλυτικού ανιχνευτή (συγκέντρωση TiO_2 και χρωστικής). Σε σύγκριση με άλλους δοσιμετρητές UV, οι αναπτυχθείσες διατάξεις μπορούν να κατασκευαστούν με φθηνά υλικά και παρόλα αυτά προσφέρουν καλή εκλεκτικότητα στο UV φως, ευρύ φάσμα απόκρισης στη δόση UV, υποβρύχια λειτουργικότητα και καλή σταθερότητα.

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι το Αεροπλάστ αποτελεί ένα αποτελεσματικό υπόστρωμα για τη διεξαγωγή φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, ανοίγοντας τον δρόμο για την ανάπτυξη βελτιωμένων αισθητήρων που μπορεί να περιλαμβάνουν φωτοχρωμικά υλικά με αντιστρεπτή απόκριση, ασφαλέστερες χρωστικές ουσίες και διαμορφώσεις φιλικές προς άτομα με αχρωματοψία, καθώς και βιομηχανικές εφαρμογές ως σύστημα έγκαιρης προειδοποίησης.

5.Βιβλιογραφία

1. Tang X, Yang T, Yu D, Xiong H, Zhang S. Current insights and future perspectives of ultraviolet radiation (UV) exposure: Friends and foes to the skin and beyond the skin. *Environ Int.* 2024;185:108535. doi:10.1016/J.ENVINT.2024.108535
2. Emery W, Camps A. Basic Electromagnetic Concepts and Applications to Optical Sensors. *Introd to Satell Remote Sens.* Published online 2017:43-83. doi:10.1016/B978-0-12-809254-5.00002-6
3. Bernhard GH, Bais AF, Aucamp PJ, Klekociuk AR, Liley JB, McKenzie RL. Stratospheric ozone, UV radiation, and climate interactions. *Photochem Photobiol Sci Off J Eur Photochem Assoc Eur Soc Photobiol.* 2023;22(5):937-989. doi:10.1007/s43630-023-00371-y
4. Zheng Q, Ngo HTT, Nguyen TTM, Kim JW, Choi J woo, Yi TH. Dose-dependent biphasic effect of environmental UVA on stem cell function through PRPF40A, TGF- β 1, NFATc1 signaling. *J Photochem Photobiol B Biol.* 2026;278:113435. doi:10.1016/J.JPHOTOBIOLOG.2026.113435
5. Jarocka-Karpowicz I, Gęgotek A, Atalay Ekiner S, Krętowski R, Skrzydlewska E. Metabolic responses of three distinct melanoma cell lines to UVA radiation and cannabigerol. *Free Radic Biol Med.* 2026;250:334-351. doi:10.1016/J.FREERADBIOMED.2026.04.005
6. Bernerd F, Passeron T, Castiel I, Marionnet C. The Damaging Effects of Long UVA (UVA1) Rays: A Major Challenge to Preserve Skin Health and Integrity. *Int J Mol Sci.* 2022;23:8243. doi:10.3390/ijms23158243
7. Hegedűs C, Juhász T, Fidrus E, et al. Cyclobutane pyrimidine dimers from UVB exposure induce a hypermetabolic state in keratinocytes via mitochondrial oxidative stress. *Redox Biol.* 2021;38:101808. doi:10.1016/J.REDOX.2020.101808
8. Li M, Guo Y, Sun X, et al. Targeting TNF-SDH axis in macrophages reverses abnormal succinate metabolism and M1 polarization to alleviate UVB-induced skin damage. *J Photochem Photobiol B Biol.* 2026;278:113433. doi:10.1016/J.JPHOTOBIOLOG.2026.113433
9. Huang A, Chien L. Photoaging: a Review of Current Literature. *Curr Dermatol Rep.* 2020;9. doi:10.1007/s13671-020-00288-0
10. Itoh T, Fujita S, Koketsu M, Hashizume T. Citrulluside H and citrulluside T from young watermelon fruit attenuate ultraviolet B radiation-induced matrix metalloproteinase expression through the scavenging of generated reactive oxygen species in human dermal fibroblasts. *Photodermatol Photoimmunol Photomed.* 2021;37(5):386-394. doi:https://doi.org/10.1111/phpp.12669
11. Chen J, Jiang LP, Li LH, et al. The repairing effects and mechanism of selenium-modified Bletilla striata polysaccharides on UVB-damaged skin: Based on animal experiments and biochemical analyses. *Int J Biol Macromol.* 2026;354:151400. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2026.151400
12. Liu X, Liang S, Sun X, et al. Keratinocyte transport of notoginsenoside R1 via ABCG2: A

- novel mechanism for RNA N6-methyladenosine modification in UVB induced skin sunburn injury. *Drug Metab Dispos.* 2026;54(3):100252. doi:10.1016/J.DMD.2026.100252
13. Fujikawa H, Shimizu Y, Nishimura M, et al. Antimicrobial effect and safety of 228 nm far-UVC light-emitting diodes. *J Photochem Photobiol B Biol.* 2026;278:113410. doi:10.1016/J.JPHOTOBIO.2026.113410
 14. Li Y, Fan Z, Wang Y, Liu Y, Yang B. A review of UVC air disinfection for built environments: Inactivation mechanisms, kinetic models, and influencing determinants. *J Environ Manage.* 2026;404:129461. doi:10.1016/J.JENVMAN.2026.129461
 15. Juarranz Á, Jaén P, Sanz-Rodríguez F, Cuevas J, González S. Photodynamic therapy of cancer. Basic principles and applications. *Clin Transl Oncol.* 2008;10(3):148-154. doi:10.1007/s12094-008-0172-2
 16. Kami C, Lorrain S, Hornitschek P, Fankhauser C. Light-Regulated Plant Growth and Development. In: 2010:29-66. doi:10.1016/S0070-2153(10)91002-8
 17. Jovicic A, Li J, Richardson T. Visible light communication: opportunities, challenges and the path to market. *IEEE Commun Mag.* 2013;51(12):26-32. doi:10.1109/MCOM.2013.6685754
 18. Xuan J, Xiao W. Visible-Light Photoredox Catalysis. *Angew Chemie Int Ed.* 2012;51(28):6828-6838. doi:10.1002/anie.201200223
 19. Sliney DH. What is light? The visible spectrum and beyond. *Eye (Lond).* 2016;30(2):222-229. doi:10.1038/eye.2015.252
 20. Zhang X, Bian Z, Yuan X, Chen X, Lu C. A review on the effects of light-emitting diode (LED) light on the nutrients of sprouts and microgreens. *Trends Food Sci Technol.* 2020;99:203-216. doi:10.1016/j.tifs.2020.02.031
 21. Ooms MD, Dinh CT, Sargent EH, Sinton D. Photon management for augmented photosynthesis. *Nat Commun.* 2016;7(1):12699. doi:10.1038/ncomms12699
 22. Dang R, Wang B, Song X, Zhang F, Liu G. The mathematical expression of damage law of museum lighting on dyed artworks. *Sci Rep.* 2021;11(1):10951. doi:10.1038/s41598-021-90520-z
 23. Gong Y, Zhou G, Qiao C, Pan Y. Study on the photodegradation behaviors of thermal-aged silk. *Herit Sci.* 2024;12(1):151. doi:10.1186/s40494-024-01270-w
 24. Maisels MJ, McDonagh AF. Phototherapy for Neonatal Jaundice. *N Engl J Med.* 2008;358(9):920-928. doi:10.1056/NEJMc0708376
 25. Stewart GG. The Chemistry of Beer Instability. *J Chem Educ.* 2004;81(7):963. doi:10.1021/ed081p963
 26. Caballero I, Blanco CA, Porras M. Iso- α -acids, bitterness and loss of beer quality during storage. *Trends Food Sci Technol.* 2012;26(1):21-30. doi:10.1016/j.tifs.2012.01.001
 27. Pfaff S, Liebmann J, Born M, Merk HF, von Felbert V. Prospective Randomized Long-Term Study on the Efficacy and Safety of UV-Free Blue Light for Treating Mild Psoriasis Vulgaris. *Dermatology.* 2015;231(1):24-34. doi:10.1159/000430495
 28. Navara KJ, Nelson RJ. The dark side of light at night: physiological, epidemiological, and

- ecological consequences. *J Pineal Res.* 2007;43(3):215-224. doi:10.1111/j.1600-079X.2007.00473.x
29. Yang Z, Vrielinck H, Jacobsohn LG, Smet PF, Poelman D. Passive Dosimeters for Radiation Dosimetry: Materials, Mechanisms, and Applications. *Adv Funct Mater.* 2024;34(41). doi:10.1002/adfm.202406186
 30. Röntgen WC. On a New Kind of Rays. *Science (80-).* 1896;3(59):227-231. doi:10.1126/science.3.59.227
 31. Farkas J. Irradiation for better foods. *Trends Food Sci Technol.* 2006;17(4):148-152. doi:10.1016/J.TIFS.2005.12.003
 32. Baskar R, Lee KA, Yeo R, Yeoh KW. Cancer and Radiation Therapy: Current Advances and Future Directions. *Int J Med Sci.* 2012;9(3):193-199. doi:10.7150/ijms.3635
 33. Uhlmann N, Nachtrab F, Salamon M, Burtzlauff S, Fuchs T, Hanke R. High resolution applications in nondestructive testing. In: *2008 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record.* IEEE; 2008:511-514. doi:10.1109/NSSMIC.2008.4775242
 34. Withers PJ, Bouman C, Carmignato S, et al. X-ray computed tomography. *Nat Rev Methods Prim.* 2021;1(1):18. doi:10.1038/s43586-021-00015-4
 35. Baumann M, Krause M, Overgaard J, et al. Radiation oncology in the era of precision medicine. *Nat Rev Cancer.* 2016;16(4):234-249. doi:10.1038/nrc.2016.18
 36. Jakob T. Photobiology—The Science of Life and Light. L.O. Björn (Ed.). Springer, New York/Heidelberg/Dordrecht/London (2015). 466 pp., EUR 160.49, USD 209.00, GBP 135.00, ISBN: 978-1-4939-1467-8. *J Plant Physiol.* 2016;192. doi:10.1016/j.jplph.2016.01.003
 37. Schmalwieser A, Gröbner julian, Klotz B, et al. UV Index monitoring in Europe. *Photochem Photobiol Sci.* 2017;16. doi:10.1039/C7PP00178A
 38. Schmalwieser AW, Siani AM. Review on Nonoccupational Personal Solar UV Exposure Measurements. *Photochem Photobiol.* 2018;94(5):900-915. doi:10.1111/php.12946
 39. Caetano M, Gregório J, Paulo MS. Analyzing the Reliability and Cost of the Most Commonly Used Dosimeters for Personal Ultraviolet Radiation Monitoring—A Rapid Review. *Atmosphere (Basel).* 2024;15(12):1531. doi:10.3390/atmos15121531
 40. Heydenreich J, Wulf HC. Personal electronic UVR dosimeter measurements: specific and general uncertainties. *Photochem Photobiol Sci.* 2019;18(6):1461-1470. doi:10.1039/c8pp00379c
 41. Quintern L., Furusawa Y, Fukutsu K, Holtschmidt H. Characterization and application of UV detector spore films: the sensitivity curve of a new detector system provides good similarity to the action spectrum for UV-induced erythema in human skin. *J Photochem Photobiol B Biol.* 1997;37(1-2):158-166. doi:10.1016/S1011-1344(96)04414-4
 42. Horneck G. Quantification of the biological effectiveness of environmental UV radiation. *J Photochem Photobiol B Biol.* 1995;31(1-2):43-49. doi:10.1016/1011-1344(95)07167-3
 43. Furusawa Y, Quintern LE, Holtschmidt H, Koepke P, Saito M. Determination of erythema-effective solar radiation in Japan and Germany with a spore monolayer film optimized for the detection of UVB and UVA - results of a field campaign. *Appl*

Microbiol Biotechnol. 1998;50(5):597-603. doi:10.1007/s002530051341

44. DAVIS A, DEANE GHW, DIFFEY BL. Possible dosimeter for ultraviolet radiation. *Nature.* 1976;261(5556):169-170. doi:10.1038/261169a0
45. Davis A, Deane GHW, Gordon D, Howell G V., Ledbury KJ. A world-wide program for the continuous monitoring of solar UV radiation using poly(phenylene oxide) film, and a consideration of results. *J Appl Polym Sci.* 1976;20(5):1165-1174. doi:10.1002/app.1976.070200503
46. Taylor DK, Anstey AV, Coleman AJ, et al. Guidelines for dosimetry and calibration in ultraviolet radiation therapy: a report of a British Photodermatology Group workshop. *Br J Dermatol.* 2002;146(5):755-763. doi:10.1046/j.1365-2133.2002.04740.x
47. Lee HJ, Alqathami M, Blencowe A, Ibbott G. Iron-based radiochromic systems for UV dosimetry applications. *Phys Med Biol.* 2018;63(2):025010. doi:10.1088/1361-6560/aa9a64
48. Schubert C, Hock T, Hinrichs J, Atamer Z. From lab to technical scale: Ultraviolet C treatment for the reduction of Lactococcus lactis bacteriophage P008 in whey. *Int Dairy J.* 2023;147:105785. doi:10.1016/j.idairyj.2023.105785
49. Seyfi Cankal Y, Unluturk S. Rapid colorimetric validation of UV-C fluence for food-contact surfaces using optimized Leucomalachite green and Spiropyran Radiochromic films (RCFs). *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2026;110:104520. doi:10.1016/j.ifset.2026.104520
50. Səsiadek-Andrzejczak E, Jaszczak M, Kozicki M. Capsule Dosimeters for Ultraviolet Radiation Measurements on Coral Reefs and in Seawater. *Materials (Basel).* 2023;16(17):5734. doi:10.3390/ma16175734
51. Wang Y. Study on a Flexible UV Sensor with WO₃/ZnO Multilayer Structure for Smart Wearable Applications. In: *2024 IEEE 7th International Conference on Information Systems and Computer Aided Education (ICISCAE)*. IEEE; 2024:590-594. doi:10.1109/ICISCAE62304.2024.10761194
52. Petriahsvili G, Devadze L, Zurabishvili TS, et al. Spiropyran-Doped Liquid Crystal Film for the Monitoring of Human Ecology upon Exposure to UV Radiation: An Environmentally Friendly Approach. In: *Environmental Technology and Sustainability*. Apple Academic Press; 2024:37-49. doi:10.1201/9781003397960-3
53. Almond PR, Biggs PJ, Coursey BM, et al. AAPM's TG-51 protocol for clinical reference dosimetry of high-energy photon and electron beams. *Med Phys.* 1999;26(9):1847-1870. doi:10.1118/1.598691
54. Duane S, Aldehaybes M, Bailey M, Lee ND, Thomas CG, Palmans H. An absorbed dose calorimeter for IMRT dosimetry. *Metrologia.* 2012;49(5):S168-S173. doi:10.1088/0026-1394/49/5/S168
55. Hubaux A, Vos G. Decision and detection limits for calibration curves. *Anal Chem.* 1970;42(8):849-855. doi:10.1021/ac60290a013
56. Pan L, Sholom S, McKeever SWS, Jacobsohn LG. Magnesium aluminate spinel for optically stimulated luminescence dosimetry. *J Alloys Compd.* 2021;880:160503. doi:10.1016/J.JALLCOM.2021.160503

57. Duch MA, Dombrowski H, Hranitzky C. *Overview of Passive Area Dosimetry Systems Used in European Countries*. 2021. doi:10.12768/w4hj-ef08
58. Belev G, Okada G, Tonchev D, et al. Valency conversion of samarium ions under high dose synchrotron generated X-ray radiation. *Phys status solidi c*. 2011;8(9):2822-2825. doi:10.1002/pssc.201084103
59. Dougherty TJ. Photodynamic therapy—new approaches. *Semin Surg Oncol*. 1989;5(1):6-16. doi:10.1002/ssu.2980050104
60. Van der Heggen D, Zilenaite R, Ezerskyte E, et al. A Standalone, Battery-Free Light Dosimeter for Ultraviolet to Infrared Light. *Adv Funct Mater*. 2022;32(14). doi:10.1002/adfm.202109635
61. Cao S, Zhang Y, Zou Q, et al. Boosting the photochromic property of K₂Sr₂Nb₅O₁₅-based ceramics through an indirect vacancy-regulation strategy. *Chem Eng J*. 2024;485:150080. doi:10.1016/J.CEJ.2024.150080
62. McKeever, S. W. S. M, M. & TPD. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing.; 1195.
63. Ekins R, Edwards P. On the meaning of “sensitivity”. *Clin Chem*. 1997;43(10):1824-1831.
64. Pushpavanam K, Inamdar S, Dutta S, et al. Determination of topographical radiation dose profiles using gel nanosensors. *Sci Adv*. 2019;5(11). doi:10.1126/sciadv.aaw8704
65. Wang J, Zhou Y, Jiang L. Bio-inspired Track-Etched Polymeric Nanochannels: Steady-State Biosensors for Detection of Analytes. *ACS Nano*. 2021;15(12):18974-19013. doi:10.1021/acsnano.1c08582
66. Poolton NRJ, Smith GM, Riedi PC, et al. Luminescence sensitivity changes in natural quartz induced by high temperature annealing: a high frequency EPR and OSL study. *J Phys D Appl Phys*. 2000;33(8):1007-1017. doi:10.1088/0022-3727/33/8/318
67. Bos AJJ. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms*. 2001;184(1-2):3-28. doi:10.1016/S0168-583X(01)00717-0
68. Yang NC, Lechner PK, Hawkins WG. Effective atomic numbers for low-energy total photon interactions in human tissues. *Med Phys*. 1987;14(5):759-766. doi:10.1118/1.596000
69. Limkitjaroenporn P, Kaewkhao J, Limsuwan P, Chewpraditkul W. Physical, optical, structural and gamma-ray shielding properties of lead sodium borate glasses. *J Phys Chem Solids*. 2011;72(4):245-251. doi:10.1016/J.JPCS.2011.01.007
70. Jarupreedephad K, Cheewasukhanont W, Chaiphaksa W, Limkitjaroenporn P, Kaewkhao J. The Barium Borosilicate Glass on Neutron/Gamma Rays Shielding from Theoretical Values Computation at 1 keV to 100 GeV of the Energy Range. *J Phys Conf Ser*. 2021;2013(1):012016. doi:10.1088/1742-6596/2013/1/012016
71. De Napoli M. SiC detectors: A review on the use of silicon carbide as radiation detection material. *Front Phys*. 2022;10. doi:10.3389/fphy.2022.898833
72. Xu J, Zheng W, Huang F. Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: a review. *J Mater Chem C*. 2019;7(29):8753-8770. doi:10.1039/C9TC02055A

73. Girolami M, Serpente V, Mastellone M, et al. Self-powered solar-blind ultrafast UV-C diamond detectors with asymmetric Schottky contacts. *Carbon N Y*. 2022;189:27-36. doi:10.1016/j.carbon.2021.12.050
74. Pedmale UV, Huang S shan C, Zander M, et al. Cryptochromes Interact Directly with PIFs to Control Plant Growth in Limiting Blue Light. *Cell*. 2016;164(1-2):233-245. doi:10.1016/j.cell.2015.12.018
75. Sola Y, Lorente J. Contribution of UVA irradiance to the erythema and photoaging effects in solar and sunbed exposures. *J Photochem Photobiol B Biol*. 2015;143:5-11. doi:10.1016/j.jphotobiol.2014.10.024
76. Damian DL, Matthews YJ, Phan TA, Halliday GM. An action spectrum for ultraviolet radiation-induced immunosuppression in humans. *Br J Dermatol*. Published online February 2011:no-no. doi:10.1111/j.1365-2133.2010.10161.x
77. Allen MW, Swift N, Nield KM, Liley B, McKenzie RL. Use of Electronic UV Dosimeters in Measuring Personal UV Exposures and Public Health Education. *Atmosphere (Basel)*. 2020;11(7):744. doi:10.3390/atmos11070744
78. Kwon K, Heo SY, Yoo I, et al. Miniaturized, light-adaptive, wireless dosimeters autonomously monitor exposure to electromagnetic radiation. *Sci Adv*. 2019;5(12). doi:10.1126/sciadv.aay2462
79. Heydenreich J, Wulf HC. Miniature Personal Electronic UVR Dosimeter with Erythema Response and Time-stamped Readings in a Wristwatch. *Photochem Photobiol*. 2005;81(5):1138-1144. doi:10.1562/2004-11-22-RA-376
80. Yang Z, Joos JJ, Hu J, et al. Personal Solar UV Monitoring based on Photoinduced Electron Transfers in Luminescent Materials. *Adv Opt Mater*. 2023;11(21). doi:10.1002/adom.202300733
81. Erratum for the Research Article: “Wireless, battery-free, flexible, miniaturized dosimeters monitor exposure to solar radiation and to light for phototherapy” by S. Y. Heo, J. Kim, P. Gutruf, A. Banks, P. Wei, R. Pielak, G. Balooch, Y. Shi, H. Araki, D. Rollo, C. Gaede, M. Patel, J. W. Kwak, A. E. Peña-Alcántara, K.-T. Lee, Y. Yun, J. K. Robinson, S. Xu, J. A. Rogers. *Sci Transl Med*. 2019;11(486). doi:10.1126/scitranslmed.aax4363
82. Lee YK, Kim SW, Kim JN, et al. Feasibility study of a photoconductor based dosimeter for quality assurance in radiotherapy. *J Instrum*. 2017;12(09):P09035-P09035. doi:10.1088/1748-0221/12/09/P09035
83. Heredia-Rivera U, Gopalakrishnan S, Kadian S, Nejati S, Kasi V, Rahimi R. A wireless chipless printed sensor tag for real-time radiation sterilization monitoring. *J Mater Chem C*. 2022;10(26):9813-9822. doi:10.1039/D2TC00531J
84. Gopalakrishnan S, Thomas R, Sedaghat S, et al. Smart capsule for monitoring inflammation profile throughout the gastrointestinal tract. *Biosens Bioelectron X*. 2023;14:100380. doi:10.1016/j.biosx.2023.100380
85. Andersen HH, Bellucci S, Biryukov VM. Editorial. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms*. 2005;234(1-2):1-2. doi:10.1016/j.nimb.2005.03.240
86. Bafandeh N, Larijani MM, Shafiekhani A, Hantehzadeh MR, Sheikh N. Synthesis of

polyaniline films: case study on post gamma irradiation dose. *J Mater Sci Mater Electron*. 2016;27(10):10566-10572. doi:10.1007/s10854-016-5151-8

87. Lima Pacheco AP, Araujo ES, de Azevedo WM. Polyaniline/poly acid acrylic thin film composites: a new gamma radiation detector. *Mater Charact*. 2003;50(2-3):245-248. doi:10.1016/S1044-5803(03)00090-1
88. Anbalagan A kumar, Gupta S, Chaudhary M, et al. Consequences of gamma-ray irradiation on structural and electronic properties of PEDOT:PSS polymer in air and vacuum environments. *RSC Adv*. 2021;11(34):20752-20759. doi:10.1039/D1RA03463D
89. Dhanekar S, Rangra K. Wearable Dosimeters for Medical and Defence Applications: A State of the Art Review. *Adv Mater Technol*. 2021;6(5). doi:10.1002/admt.202000895
90. Zou W, Sastry M, Gooding JJ, Ramanathan R, Bansal V. Recent Advances and a Roadmap to Wearable UV Sensor Technologies. *Adv Mater Technol*. 2020;5(4). doi:10.1002/admt.201901036
91. Motsinger-Reif AA, Reif DM, Akhtari FS, et al. Gene-environment interactions within a precision environmental health framework. *Cell Genomics*. 2024;4(7):100591. doi:10.1016/j.xgen.2024.100591
92. Joos JJ, Van der Heggen D, Amidani L, Seijo L, Barandiarán Z. Elucidation of the electron transfer mechanism in Eu^{2+} and Sm^{3+} codoped CaF_2 : A step towards better understanding of trapping and detrapping in luminescent materials. *Phys Rev B*. 2021;104(20):L201108. doi:10.1103/PhysRevB.104.L201108
93. Joos JJ, Neeffjes I, Seijo L, Barandiarán Z. Charge transfer from Eu^{2+} to trivalent lanthanide co-dopants: Systematic behavior across the series. *J Chem Phys*. 2021;154(6). doi:10.1063/5.0037992
94. Joos JJ, Van der Heggen D, Martin LIDJ, et al. Broadband infrared LEDs based on europium-to-terbium charge transfer luminescence. *Nat Commun*. 2020;11(1):3647. doi:10.1038/s41467-020-17469-x
95. Joos JJ, Seijo L, Barandiarán Z. Direct Evidence of Intervalence Charge-Transfer States of Eu-Doped Luminescent Materials. *J Phys Chem Lett*. 2019;10(7):1581-1586. doi:10.1021/acs.jpcclett.9b00342
96. Pop OM, Maslyuk VT, Roman VI, et al. Radiation coloring of undoped lithium fluoride crystals. *Low Temp Phys*. 2025;51(3):310-315. doi:10.1063/10.0035813
97. Daniels F, Boyd CA, Saunders DF. Thermoluminescence as a Research Tool. *Science (80-)*. 1953;117(3040):343-349. doi:10.1126/science.117.3040.343
98. Yukihiro EG, Bos AJJ, Bilski P, McKeever SWS. The quest for new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials: Needs, strategies and pitfalls. *Radiat Meas*. 2022;158:106846. doi:10.1016/j.radmeas.2022.106846
99. Bos AJJ. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms*. 2001;184(1-2):3-28. doi:10.1016/S0168-583X(01)00717-0

100. Ptazskiewicz M. Long-term fading of LiF:Mg, Cu, P and LiF:Mg, Ti thermoluminescence detectors with standard and modified activator composition. *Radiat Meas.* 2007;42(4-5):605-608. doi:10.1016/j.radmeas.2007.01.082
101. Bos AJJ, Vijverberg RNM, Piters TM, McKeeve SWS. Effects of cooling and heating rate on trapping parameters in LiF:Mg, Ti crystals. *J Phys D Appl Phys.* 1992;25(8):1249-1257. doi:10.1088/0022-3727/25/8/016
102. Yukihiro EG, McKeever SWS. *Optically Stimulated Luminescence*. Wiley; 2011. doi:10.1002/9780470977064
103. Bøtter-Jensen L, Jungner H. Application of Luminescence Techniques in Retrospective Dosimetry. *Acta Phys Pol A.* 1999;95(2):275-286. doi:10.12693/APhysPolA.95.275
104. Markey BG, Colyott LE, McKeever SWS. Time-resolved optically stimulated luminescence from α -Al₂O₃:C. *Radiat Meas.* 1995;24(4):457-463. doi:10.1016/1350-4487(94)00119-L
105. Zhou D, Semones E, Gaza R, et al. Radiation measured with different dosimeters during STS-121 space mission. *Acta Astronaut.* 2009;64(4):437-447. doi:10.1016/J.ACTAASTRO.2008.10.001
106. Akselrod MS, Bøtter-Jensen L, McKeever SWS. Optically stimulated luminescence and its use in medical dosimetry. *Radiat Meas.* 2006;41(SUPPL. 1):S78-S99. doi:10.1016/J.RADMEAS.2007.01.004
107. Yukihiro EG, Sawakuchi GO, Guduru S, et al. Application of the optically stimulated luminescence (OSL) technique in space dosimetry. *Radiat Meas.* 2006;41(9-10):1126-1135. doi:10.1016/J.RADMEAS.2006.05.027
108. Reiter WL. Karl Przibram: Radioactivity, Crystals, and Colors. *Phys Perspect.* 2019;21(3):163-193. doi:10.1007/s00016-019-00242-z
109. Gyulai Z. Zur lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen. *Zeitschrift für Phys.* 1925;31(1):296-304. doi:10.1007/BF02980583
110. Feldmann T, Treinin A, Volterra V. Inorganic Radicals Trapped in Glasses at Room Temperature. II. Cd⁺ and Ni⁺ in Metaphosphate Glass. *J Chem Phys.* 1965;42(10):3366-3370. doi:10.1063/1.1695737
111. Weyl WA, Schulman JH, Ginther RJ, Evans LW. On the Fluorescence of Atomic Silver in Glasses and Crystals. *J Electrochem Soc.* 1949;95(2):70. doi:10.1149/1.2776739
112. Hu J, Yang Z, Feng A, Van Deun R, Smet PF, Van der Heggen D. To Luminesce or to Change Valence? Insight into the Wavelength Dependency of the Reversible Valence Switching of Europium in Sr₃SiO₅. *J Phys Chem C.* 2022;126(50):21396-21404. doi:10.1021/acs.jpcc.2c06486
113. Yang Z, Hu J, Van der Heggen D, et al. Realizing Simultaneous X-Ray Imaging and Dosimetry Using Phosphor-Based Detectors with High Memory Stability and Convenient Readout Process. *Adv Funct Mater.* 2022;32(31). doi:10.1002/adfm.202201684
114. OKADA G. Novel radio-photoluminescence materials and applications. *J Ceram Soc Japan.* 2021;129(7):21056. doi:10.2109/jcersj2.21056
115. Wahib N, Riesen N, Riesen H. Reversible Mn valence state switching in submicron α -Al₂

- O₃:Mn by soft X-rays and blue light – a potential pathway towards multilevel optical data storage. *Phys Chem Chem Phys*. 2022;24(10):6155-6162. doi:10.1039/D1CP05737E
116. Liu Z, Stevens-Kalceff M, Riesen H. Photoluminescence and Cathodoluminescence Properties of Nanocrystalline BaFCl:Sm³⁺ X-ray Storage Phosphor. *J Phys Chem C*. 2012;116(14):8322-8331. doi:10.1021/jp301338b
 117. Yokota R, Imagawa H. Radiophotoluminescent Centers in Silver-Activated Phosphate Glass. *J Phys Soc Japan*. 1967;23(5):1038-1048. doi:10.1143/JPSJ.23.1038
 118. Miyamoto Y, Takei Y, Nanto H, et al. Radiophotoluminescence from silver-doped phosphate glass. *Radiat Meas*. 2011;46(12):1480-1483. doi:10.1016/j.radmeas.2011.05.048
 119. Mrozik A, Kulig D, Marczevska B, Bilski P. Dose estimation based on OSL signal from banknotes in accident dosimetry. *Radiat Meas*. 2017;101:1-6. doi:10.1016/j.radmeas.2017.04.012
 120. Sholom S, McKeever SWS. OSL with chips from US credit cards. *Radiat Meas*. 2021;141:106536. doi:10.1016/j.radmeas.2021.106536
 121. Geber-Bergstrand T, Bernhardsson C, Christiansson M, Mattsson S, Rääf CL. Optically stimulated luminescence (OSL) dosimetry in irradiated alumina substrates from mobile phone resistors. *Radiat Environ Biophys*. 2018;57(1):69-75. doi:10.1007/s00411-017-0725-2
 122. McKeever SWS. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press; 1985. doi:10.1017/CBO9780511564994
 123. Bøtter-Jensen L, McKeever SWS, Wintle AG. OSL measurement technology. In: *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. Elsevier; 2003:311-350. doi:10.1016/B978-044450684-9/50094-5
 124. Tian H, Yang S. Recent progresses on diarylethene based photochromic switches. *Chem Soc Rev*. 2004;33(2):85. doi:10.1039/b302356g
 125. HE T, YAO J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. *Prog Mater Sci*. 2006;51(6):810-879. doi:10.1016/j.pmatsci.2005.12.001
 126. Du J, Yang Z, Lin H, Poelman D. Inorganic photochromic materials: Recent advances, mechanism, and emerging applications. *Responsive Mater*. 2024;2(2). doi:10.1002/rpm.20240004
 127. Niroomand-Rad A, Blackwell CR, Coursey BM, et al. Radiochromic film dosimetry: Recommendations of AAPM Radiation Therapy Committee Task Group 55. *Med Phys*. 1998;25(11):2093-2115. doi:10.1118/1.598407
 128. Williams M, Metcalfe P, Rosenfeld A, Kron T, d'Errico F, Moscovitch M. Radiochromic Film Dosimetry and its Applications in Radiotherapy. In: 2011:75-99. doi:10.1063/1.3576160
 129. Devic S, Tomic N, Lewis D. Reference radiochromic film dosimetry: Review of technical aspects. *Phys Medica*. 2016;32(4):541-556. doi:10.1016/j.ejmp.2016.02.008
 130. Casolaro P. Radiochromic Films for the Two-Dimensional Dose Distribution Assessment.

Appl Sci. 2021;11(5):2132. doi:10.3390/app11052132

131. Watanabe Y, Warmington L, Gopishankar N. Three-dimensional radiation dosimetry using polymer gel and solid radiochromic polymer: From basics to clinical applications. *World J Radiol.* 2017;9(3):112. doi:10.4329/wjr.v9.i3.112
132. Mohyedin MZ, Zin HM, Adenan MZ, Abdul Rahman AT. A Review of PRESAGE Radiochromic Polymer and the Compositions for Application in Radiotherapy Dosimetry. *Polymers (Basel).* 2022;14(14):2887. doi:10.3390/polym14142887
133. Devic S, Tomic N, Lewis D. Reference radiochromic film dosimetry: Review of technical aspects. *Phys Medica Eur J Med Phys.* 2016;32(4):541-556. doi:10.1016/j.ejmp.2016.02.008
134. Goda H, Khozemy E, El-Kelany , Mushera, Awad B. Dosimetric Application of Gamma Radiation (Gamma Radiation Usage, Dosimeter Types and Current Applied Systems) Review Article. *SSRN Electron J.* Published online 2023. doi:10.2139/ssrn.4630623
135. Wang J, Zhou Y, Jiang L. Bio-inspired Track-Etched Polymeric Nanochannels: Steady-State Biosensors for Detection of Analytes. *ACS Nano.* 2021;15(12):18974-19013. doi:10.1021/acsnano.1c08582
136. Christensen AN, Rydhög JS, Søndergaard R V., et al. Injectable silver nanosensors: in vivo dosimetry for external beam radiotherapy using positron emission tomography. *Nanoscale.* 2016;8(21):11002-11011. doi:10.1039/C6NR00201C
137. Li W, Nie J, Hu R, et al. A nanogel sensor for colorimetric fluorescence measurement of ionizing radiation doses. *Chem Commun.* 2019;55(65):9614-9617. doi:10.1039/C9CC03680F
138. Pushpavanam K, Inamdar S, Chang J, Bista T, Sapareto S, Rege K. Detection of Therapeutic Levels of Ionizing Radiation Using Plasmonic Nanosensor Gels. *Adv Funct Mater.* 2017;27(21). doi:10.1002/adfm.201606724
139. Inamdar S, Pushpavanam K, Lentz JM, Bues M, Anand A, Rege K. Hydrogel Nanosensors for Colorimetric Detection and Dosimetry in Proton Beam Radiotherapy. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018;10(4):3274-3281. doi:10.1021/acsami.7b15127
140. Pushpavanam K, Dutta S, Inamdar S, et al. Versatile Detection and Monitoring of Ionizing Radiation Treatment Using Radiation-Responsive Gel Nanosensors. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2022;14(13):14997-15007. doi:10.1021/acsami.2c01019
141. Jiang L, Li W, Nie J, et al. Fluorescent Nanogel Sensors for X-ray Dosimetry. *ACS Sensors.* 2021;6(4):1643-1648. doi:10.1021/acssensors.1c00204
142. Ibrahim MSS, Hamed MKG, El-Okr MM, Obayya SSA, Hameed MFO. Highly sensitive photonic crystal gamma ray dosimeter. *Opt Quantum Electron.* 2021;53(7):348. doi:10.1007/s11082-021-02968-y
143. Quero G, Vaiano P, Fienga F, et al. A novel Lab-on-Fiber Radiation Dosimeter for Ultra-high Dose Monitoring. *Sci Rep.* 2018;8(1):17841. doi:10.1038/s41598-018-35581-3
144. Wang Z, Wang Y, Ge Z, et al. Color-phase readout radiochromic photonic crystal dosimeter. *Matter.* 2022;5(11):4060-4075. doi:10.1016/j.matt.2022.08.015
145. Sayed FA, Elsayed HA, Mehaney A, Eissa MF, Aly AH. A doped-polymer based porous

- silicon photonic crystal sensor for the detection of gamma-ray radiation. *RSC Adv.* 2023;13(5):3123-3138. doi:10.1039/D2RA07637C
146. Begum M, Rahman AKMM, Abdul-Rashid HA, et al. Photonic crystal fibre as a potential medium for radiotherapy dosimetry. *Appl Radiat Isot.* 2021;174:109771. doi:10.1016/j.apradiso.2021.109771
 147. Diffey B. The Early Days of Personal Solar Ultraviolet Dosimetry. *Atmosphere (Basel).* 2020;11(2):125. doi:10.3390/atmos11020125
 148. Kurz W, Yetisen AK, Kaito MV, et al. UV-Sensitive Wearable Devices for Colorimetric Monitoring of UV Exposure. *Adv Opt Mater.* 2020;8(6). doi:10.1002/adom.201901969
 149. Cai S, Zuo C, Zhang J, Liu H, Fang X. A Paper-Based Wearable Photodetector for Simultaneous UV Intensity and Dosage Measurement. *Adv Funct Mater.* 2021;31(20). doi:10.1002/adfm.202100026
 150. Araki H, Kim J, Zhang S, et al. UV Sensors: Materials and Device Designs for an Epidermal UV Colorimetric Dosimeter with Near Field Communication Capabilities (Adv. Funct. Mater. 2/2017). *Adv Funct Mater.* 2017;27(2). doi:10.1002/adfm.201770013
 151. Wang J, Jeevarathinam AS, Jhunjhunwala A, et al. A Wearable Colorimetric Dosimeter to Monitor Sunlight Exposure. *Adv Mater Technol.* 2018;3(6). doi:10.1002/admt.201800037
 152. Butterfield JL, Quigley JR, Bruns CJ. Smart Tattoos of Intradermally Implanted Photochromic Nanosensors for Personal UV Sensing and Dosimetry. *Adv Funct Mater.* 2024;34(40). doi:10.1002/adfm.202405831
 153. Butterfield JL, Keyser SP, Dikshit K V., Kwon H, Koster MI, Bruns CJ. Solar Freckles: Long-Term Photochromic Tattoos for Intradermal Ultraviolet Radiometry. *ACS Nano.* 2020;14(10):13619-13628. doi:10.1021/acsnano.0c05723
 154. Zou W, González A, Jampaiah D, et al. Skin color-specific and spectrally-selective naked-eye dosimetry of UVA, B and C radiations. *Nat Commun.* 2018;9(1):3743. doi:10.1038/s41467-018-06273-3
 155. FUJISHIMA A, ZHANG X, TRYK D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep.* 2008;63(12):515-582. doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001
 156. Serpone N. Photocatalysis. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* Wiley; 2000. doi:10.1002/0471238961.1608152019051816.a01
 157. Kisch H, ed. *Semiconductor Photocatalysis.* Wiley; 2014. doi:10.1002/9783527673315
 158. Fox MA, Dulay MT. Heterogeneous photocatalysis. *Chem Rev.* 1993;93(1):341-357. doi:10.1021/cr00017a016
 159. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev.* 1995;95(1):69-96. doi:10.1021/cr00033a004
 160. Ameta R, Solanki M, Benjamin S, Ameta S. Photocatalysis. In: *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology.* 2018:135-175. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1
 161. Nosaka Y, Nosaka A. *Introduction to Photocatalysis: From Basic Science to Applications.* 2016. doi:10.1039/9781839168918

162. Wafi A, Aji D, Khan MM. Recent Advances in Photocatalysis: From Laboratory to Market. *Results Chem.* 2025;18:102672. doi:10.1016/J.RECHEM.2025.102672
163. Mohamadpour F, Amani AM. Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications. *RSC Adv.* 2024;14(29):20609-20645. doi:10.1039/d4ra03259d
164. Ameta, R., & Ameta SC. . Photocatalysis: Principles and Applications (1st ed.).
165. Konstantinou I, Albanis T. TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Appl Catal B Environ.* 2004;49:1-14. doi:10.1016/j.apcatb.2003.11.010
166. Ohtani B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2010;11(4):157-178. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2011.02.001
167. Juzeniene A, Moan J. Beneficial effects of UV radiation other than via vitamin D production. *Dermatoendocrinol.* 2012;4(2):109-117. doi:10.4161/derm.20013
168. Llorens L, Neugart S, Vandenbussche F, Castagna A. Editorial: Ultraviolet Radiation: Friend or Foe for Plants? *Front Plant Sci.* 2020;11(April):10-11. doi:10.3389/fpls.2020.00541
169. Behar-Cohen F, Baillet G, de Ayguavives T, et al. Ultraviolet damage to the eye revisited: Eye-sun protection factor (E-SPF®), a new ultraviolet protection label for eyewear. *Clin Ophthalmol.* 2014;8(1):87-104. doi:10.2147/OPHTH.S46189
170. Andrady AL, Heikkilä AM, Pandey KK, et al. Effects of UV radiation on natural and synthetic materials. *Photochem Photobiol Sci.* 2023;22(5):1177-1202. doi:10.1007/s43630-023-00377-6
171. Adeel M, Saeed M, Khan I, Muneer M, Akram N. Synthesis and Characterization of Co-ZnO and Evaluation of Its Photocatalytic Activity for Photodegradation of Methyl Orange. *ACS Omega.* 2021;6(2):1426-1435. doi:10.1021/acsomega.0c05092
172. Rowell C, Kuiper N, Preud'Homme H. Is container type the biggest predictor of trace element and BPA leaching from drinking water bottles? *Food Chem.* 2016;202:88-93. doi:10.1016/J.FOODCHEM.2016.01.109
173. Huang X, Chalmers AN. Review of Wearable and Portable Sensors for Monitoring Personal Solar UV Exposure. *Ann Biomed Eng.* 2021;49(3):964-978. doi:10.1007/s10439-020-02710-x
174. Kurz W, Yetisen A, Kaito M, et al. UV-Sensitive Wearable Devices for Colorimetric Monitoring of UV Exposure. *Adv Opt Mater.* 2020;8. doi:10.1002/adom.201901969
175. Zou W, Sastry M, Gooding J, Ramanathan R, Bansal V. Recent Advances and a Roadmap to Wearable UV Sensor Technologies. *Adv Mater Technol.* 2020;5. doi:10.1002/admt.201901036
176. Sang L, Liao M, Sumiya M. A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: From thin film to one-dimensional nanostructures. *Sensors (Switzerland).* 2013;13(8):10482-10518. doi:10.3390/s130810482
177. Ge S, Sang D, Zou L, et al. A Review on the Progress of Optoelectronic Devices Based on TiO₂ Thin Films and Nanomaterials. *Nanomaterials.* 2023;13:1141.

doi:10.3390/nano13071141

178. Chen L, Wang Y, Zhang J, Chen L, Zhai J, Song J. Inorganic Semiconductor-Based Flexible UV Photodetector Arrays Achieved by Specific Flip-Chip Bonding. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2024;16(38):51089-51096. doi:10.1021/acsami.4c09838
179. U.S. Department of Labor, Occupational Safety & Health Administration, (n.d.). <https://www.osha.gov/> (accessed August 19, 2025). No Title.
180. International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection, (n.d.). <https://www.icnirp.org/en/frequencies/uv/index.html> (accessed August 19, 2025).
181. Ding N, Hu N, Zhang J, et al. Reversible and Photochromic Peony-Shaped Hairpin Prepared from Electrospun Hybrid Nanofibers for Visualized Solar UV Radiation Detector. *ACS Appl Nano Mater*. 2024;7(7):8140-8150. doi:10.1021/acsanm.4c00748
182. Lee ME, Armani AM. Flexible UV Exposure Sensor Based on UV Responsive Polymer. *ACS Sensors*. 2016;1(10):1251-1255. doi:10.1021/acssensors.6b00491
183. Wilson DJ, Martín-Martínez FJ, Deravi LF. Wearable Light Sensors Based on Unique Features of a Natural Biochrome. *ACS Sensors*. 2022;7(2):523-533. doi:10.1021/acssensors.1c02342
184. Karagianni VI, Georgiadis A, Lykos C, et al. From Simple Packaging Materials to Smart Sensors: Sunlight Exposure Sensing in Bubble Wraps Incorporating a Layered Metal Selenide Photocatalyst. *Adv Opt Mater*. 2024;12(20):2400373. doi:https://doi.org/10.1002/adom.202400373
185. Choleva TG, Karagianni VI, Giokas DL. Hydrochromic paper-based dosimeter for monitoring UV light exposure based on the photochemical formation of gold nanoparticles. *Microchim Acta*. 2025;192(3):169. doi:10.1007/s00604-025-07020-4
186. Francisco-Aldana L, Morales-Narváez E. Plasmonic colored nanopaper: A potential preventive healthcare tool against threats emerging from uncontrolled UV exposure. *J Phys Photonics*. 2019;1(4). doi:10.1088/2515-7647/ab41aa
187. Zhang X, Li X, Lang Y, Wu P. Low-Cost Naked-Eye UVB and UVC Dosimetry Based on 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine. *Anal Chem*. 2022;94(10):4373-4379. doi:10.1021/acs.analchem.1c05190
188. Səsiadek E, Olejnik K, Kozicki M. Paper doped with polyacrylonitrile fibres modified with 10,12-pentacosadiynoic acid. *Materials (Basel)*. 2021;14(14). doi:10.3390/ma14144006
189. Zou W, González A, Jampaiah D, et al. Skin color-specific and spectrally-selective naked-eye dosimetry of UVA, B and C radiations. *Nat Commun*. 2018;9(1):3743. doi:10.1038/s41467-018-06273-3
190. Barajas-Carmona JG, Francisco-Aldana L, Morales-Narváez E. Wearable Nanoplasmonic Patch Detecting Sun/UV Exposure. *Anal Chem*. 2017;89(24):13589-13595. doi:10.1021/acs.analchem.7b04066
191. Khiabani PS, Soeriyadi AH, Reece PJ, Gooding JJ. Paper-Based Sensor for Monitoring Sun Exposure. *ACS Sensors*. 2016;1:775-780. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138962214>

192. Khankaew S, Mills A, Yusufu D, et al. Multifunctional anthraquinone-based sensors: UV, O₂ and time. *Sensors Actuators B Chem.* 2016;238. doi:10.1016/j.snb.2016.07.037
193. Vesely M, Dzik P, Ettler K, Wertzova V, Kubac L, Kluson P. Disposable indicator card for personal monitoring of solar exposure. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2024;454:115741. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2024.115741
194. De Paula LR, Parussulo ALA, Araki K, Toma HE. Reliable and fast sensor for in vitro evaluation of solar protection factor based on the photobleaching kinetics of a nanocrystalline TiO₂/dye UV-dosimeter. *Sensors Actuators B Chem.* 2011;156(1):325-331. doi:10.1016/J.SNB.2011.04.041
195. Eglitis R, Šutka A. Photochromic TiO(2)/PEGDA organogels. *Photochem Photobiol Sci Off J Eur Photochem Assoc Eur Soc Photobiol.* 2022;21(4):545-555. doi:10.1007/s43630-022-00183-6
196. Botti S, Bonfigli F, D'Amato R, Rodesi J, Santonicola MG. Colorimetric Sensors Based on Poly(acrylic Acid)/TiO(2) Nanocomposite Hydrogels for Monitoring UV Radiation Exposure. *Gels (Basel, Switzerland).* 2023;9(10). doi:10.3390/gels9100797
197. Mollaie F, Afroomand M, Ahmadi N, Mengelizadeh N, Balarak D. Optimization of photodegradation of acid blue 1 dye on aluminosilicate supported Cu doped TiO₂ magnetic nanocatalyst using response surface methodology. *Sci Rep.* 2025;15(1):5550. doi:10.1038/s41598-025-89968-0
198. Mohammadhosseini S, Al-Musawi TJ, Romero Parra RM, et al. RETRACTED: UV and Visible Light Induced Photodegradation of Reactive Red 198 Dye and Textile Factory Wastewater on Fe₂O₃/Bentonite/TiO₂ Nanocomposite. *Minerals.* 2022;12(11). doi:10.3390/min12111417
199. Li W, Li D, Lin Y, et al. Evidence for the Active Species Involved in the Photodegradation Process of Methyl Orange on TiO₂. *J Phys Chem C.* 2012;116(5):3552-3560. doi:10.1021/jp209661d
200. Yan SC, Li ZS, Zou ZG. Photodegradation of Rhodamine B and Methyl Orange over Boron-Doped g-C₃N₄ under Visible Light Irradiation. *Langmuir.* 2010;26(6):3894-3901. doi:10.1021/la904023j
201. Kader S, Al-Mamun MR, Suhan MBK, Shuchi SB, Islam MS. Enhanced photodegradation of methyl orange dye under UV irradiation using MoO₃ and Ag doped TiO₂ photocatalysts. *Environ Technol Innov.* 2022;27:102476. doi:10.1016/J.ETI.2022.102476
202. Wang Y, Yang D, Shi Y, Jiang Z. Bio-inspired synthesis of TiO₂ hollow nanospheres in agarose gels. *J Alloys Compd.* 2013;560:42-48. doi:10.1016/J.JALLCOM.2013.01.118
203. Ponce J, Peña J, Sanz D, Pastor JM. Optimization of TiO₂-natural hydrogels for paracetamol and ibuprofen degradation in wastewaters. *Environ Sci Pollut Res.* 2024;31(37):49823-49836. doi:10.1007/s11356-024-34469-2
204. Tokode O, Prabhu R, Lawton L, Robertson P. The effect of pH on the photonic efficiency of the destruction of methyl orange under controlled periodic illumination with UV-LED sources. *Chem Eng J.* 2014;246:337-342. doi:10.1016/j.cej.2014.03.002
205. Hanafi M, Sapawe N. Influence of pH on the photocatalytic degradation of methyl orange using nickel catalyst. *Mater Today Proc.* 2020;31. doi:10.1016/j.matpr.2020.06.094

206. Wen GY, Zhou XL, Tian XY, et al. Real-Time Quantitative Detection of Ultraviolet Radiation Dose Based on Photochromic Hydrogel and Photo-Resistance. *Chem Mater.* 2022;34(17):7947-7958. doi:10.1021/acs.chemmater.2c01761
207. Yu J, Yu H, Cheng B, Zhou M, Zhao X. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment. *J Mol Catal A Chem.* 2006;253:112-118. doi:10.1016/j.molcata.2006.03.021
208. Hu N, Hong B, Yan X, et al. Hybrid Hydrogel-Based Skin Health Monitor for Tracing Solar UV Radiation in Aqueous Environments. *ACS Appl Polym Mater.* 2023;5(9):7528-7538. doi:10.1021/acsapm.3c01412
209. Liu H, Liu W, Hu D, Ma W, Deng B. UV-shielding and strong poly(vinyl alcohol) composite films reinforced with zinc oxide@polydopamine core-shell nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2022;648:129311. doi:10.1016/j.colsurfa.2022.129311
210. Soliman T, Hessien M, Elkalashy S. Structural, thermal, and optical properties of polyvinyl alcohol films doped with La₂ZnO_x nanoparticles. *J Non Cryst Solids.* 2022;580:121405. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2022.121405
211. Meng F, Liu Y, Wang J, et al. Temperature dependent photocatalysis of g-C(3)N(4), TiO(2) and ZnO: Differences in photoactive mechanism. *J Colloid Interface Sci.* 2018;532:321-330. doi:10.1016/j.jcis.2018.07.131
212. Murcia JJ, Ávila-Martínez EG, Rojas H, et al. Powder and nanotubes titania modified by dye sensitization as photocatalysts for the organic pollutants elimination. *Nanomaterials.* 2019;9(4). doi:10.3390/nano9040517
213. Yun HH, Kim JS, Kim EH, et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂@mercapto-functionalized silica toward colored organic dyes. *J Mater Sci.* 2015;50(6):2577-2586. doi:10.1007/s10853-015-8823-5
214. Hu N, Gao D, Cai X, et al. Hybrid Nanogels-Based Printable Tattoos Inspired by Lady Costume from Tang Dynasty for Monitoring Solar UV Radiation. *Adv Opt Mater.* 2023;11(5). doi:10.1002/adom.202202248
215. Lagouvardos K, Kotroni V, Bezes A, et al. The automatic weather stations NOANN network of the National Observatory of Athens: operation and database. *Geosci Data J.* 2017;4(1):4-16. doi:https://doi.org/10.1002/gdj3.44
216. Hu N, Hong B, Yan X, et al. Hybrid Hydrogel-Based Skin Health Monitor for Tracing Solar UV Radiation in Aqueous Environments. *ACS Appl Polym Mater.* 2023;5(9):7528-7538. doi:10.1021/acsapm.3c01412
217. Hu N, Gao D, Cai X, et al. Hybrid Nanogels-Based Printable Tattoos Inspired by Lady Costume from Tang Dynasty for Monitoring Solar UV Radiation. *Adv Opt Mater.* 2023;11(5). doi:10.1002/adom.202202248
218. Ding N, Hu N, Zhang J, et al. Reversible and Photochromic Peony-Shaped Hairpin Prepared from Electrospun Hybrid Nanofibers for Visualized Solar UV Radiation Detector. *ACS Appl Nano Mater.* 2024;7(7):8140-8150. doi:10.1021/acsanm.4c00748
219. Wen GY, Zhou XL, Tian XY, et al. Real-Time Quantitative Detection of Ultraviolet Radiation Dose Based on Photochromic Hydrogel and Photo-Resistance. *Chem Mater.* 2022;34(17):7947-7958. doi:10.1021/acs.chemmater.2c01761

220. Karagianni VI, Georgiadis A, Lykos C, et al. From Simple Packaging Materials to Smart Sensors: Sunlight Exposure Sensing in Bubble Wraps Incorporating a Layered Metal Selenide Photocatalyst. *Adv Opt Mater.* 2024;12(20). doi:10.1002/adom.202400373
221. Khankaew S, Mills A, Yusufu D, et al. Multifunctional anthraquinone-based sensors: UV, O₂ and time. *Sensors Actuators B Chem.* 2017;238:76-82. doi:10.1016/j.snb.2016.07.037
222. Vesely M, Dzik P, Ettler K, Wertzova V, Kubac L, Kluson P. Disposable indicator card for personal monitoring of solar exposure. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2024;454:115741. doi:10.1016/j.jphotochem.2024.115741
223. Botti S, Bonfigli F, D'Amato R, Rodesi J, Santonicola MG. Colorimetric Sensors Based on Poly(acrylic Acid)/TiO₂ Nanocomposite Hydrogels for Monitoring UV Radiation Exposure. *Gels.* 2023;9(10):797. doi:10.3390/gels9100797