VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

EXTRAKČNÍ DETOXIKACE CITLIVÝCH KOMPONENT

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE Ing. MAREK ANDRLE
AUTHOR

BRNO 2014

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

EXTRAKČNÍ DETOXIKACE CITLIVÝCH KOMPONENT

EXTRACTION DETOXIFICATION OF SENSITIVE COMPONENTS

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE — Ing. MAREK ANDRLE
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	**FCH-DIZ0088/2013**	Akademický rok: **2013/2014**
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	**Ing. Marek Andrle**	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2834)	
Studijní obor:	Chemie životního prostředí (2805V003)	
Vedoucí práce	**doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.**	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Extrakční detoxikace citlivých komponent

Zadání dizertační práce:

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na problematiku dekontaminace citlivých komponent po zasažení bojovými chemickými látkami.
2. Na základě výsledků literární rešerše navrhněte optimální postup pro dekontaminaci citlivých komponent.
3. Navrženou metodiku ověřte s využitím citlivých kmponent využívanýchv běžné činnosti vojsk (radiostanice, mobilní telefony, notebooky, záznamová média).

Termín odevzdání dizertační práce: 4.4.2014

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Marek Andrle Student(ka)	doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc. Vedoucí práce	doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 21.3.2008

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Extrakce rozpouštědlem je jednou z metod využitelných pro dekontaminaci citlivých komponent, které jsou kontaminovány bojovými chemickými látkami. Účinnost extrakční metody byla ověřována na vzorcích (ocelový nebo pryžový), které byly kontaminovány kapkami yperitu. Tyto vzorky byly vloženy do průtočné extrakční cely, přes kterou proudilo rozpouštědlo (ethoxynonafluorobutan – HFE-7200). V časových intervalech byly odebírány vzorky rozpouštědla a analyzovány na obsah yperitu. Průběh extrakce byl sledován pro tři operační faktory (průtok rozpouštědla, teplotu a výkon ultrazvuku) a pro tři různé situace (rozpouštění kapek yperitu, desorpci yperitu ze struktury vzorku a rozpouštění kapek yperitu s následnou desorpcí ze vzorku). Průběh extrakce se skládal ze dvou fází. V první fázi docházelo k rychlému rozpouštění kapalné části yperitu do rozpouštědla a v druhé fázi byl yperit desorbován ze struktury vzorku, přičemž tato fáze byla nepoměrně pomalejší. Extrakce je urychlována se zvyšující se hodnotou průtoku rozpouštědla, teplotou a výkonem ultrazvuku. Tyto operační faktory mají výrazný vliv zejména na výšku laminární vrstvy rozpouštědla, koeficient obměny rozpouštědla v cele, difusní parametry daného procesu, viskozitu, rozpustnost yperitu v rozpouštědle nebo maximální dosažitelnou koncentraci yperitu v pryžovém vzorku. Matematickou analýzou dat byl získán hodnoty nastavitelných parametrů matematického modelu, které umožňují předpovídat průběh extrakce za různých operačních podmínek. Experimentálně byl ověřen účinek rozpouštědla a ultrazvuku na vybrané komponenty výpočetní a komunikační techniky a možnost separace bojových chemických látek od rozpouštědla.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bojové chemické látky, dekontaminace, citlivé materiály, extrakce

ABSTRACT

Solvent extraction is one of the methods available for the decontamination of sensitive equipments that are contaminated with chemical warfare agents. The efficiency of extraction method have been verified on the samples, (steel or rubber) that have been contaminated with drops of mustard gas. These samples have been inserted into the extraction flow cell through which solvent (ethoxynonafluorobutane - HFE-7200) flowed. The solvent was sampled in the time intervals. These samples of solvent were analysed for the concentration of mustard gas. Process of extraction was monitored for the three operational factors (the solvent flow rate, temperature and the ultrasound power) and for three different situations (dissolution of drops of mustard gas, mustard gas desorption from the structure of the sample and dissolve drops of mustard gas with the subsequent desorption from the sample). The development of the decontamination process in time was found to consist of two stages. In the first stage the rapid dissolution of the liquid part of mustard gas in a solvent and in the second phase was such as mustard desorption from the structure of the sample and this phase was considerably slower. Extraction is to accelerate increasing the value of the flow of the solvent, the temperature and the performance of the ultrasound. These operational factors have a significant impact on the thickness of the laminar layer of solvent, the solvent replacement coefficient in a cell, diffusion parameters in the process, the viscosity, the solubility of mustard gas in a solvent and the maximum achievable concentration of mustard gas in the rubber sample. The values of adjustable parameters was obtained by mathematical analysis of mathematical model. The progress of extraction under different operational conditions can be predicted by these parameters. The effect of solvents and ultrasound was experimentally verified for selected equipments of computing and communication technology. The possibility of separation of chemical warfare agents from the solvent was verified too.

KEYWORDS

Chemical warfare agents, decontamination, sensitive equipment, extraction

ANDRLE, M. *Extrakční detoxikace citlivých komponent.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 129 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašují, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis doktoranda

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji doc. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc. za odborné vedení dizertační práce. Dále děkuji Ing. Františku Opluštilovi, CSc. a Marcele Olšanské za jejich odborné rady a všestrannou pomoc (nejen) při řešení této práce. Děkuji svojí rodině za morální podporu.

OBSAH

1 ÚVOD 8

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY 9

2.1 BOJOVÉ CHEMICKÉ LÁTKY 9
2.1.1 Nervově paralytické látky 9
2.1.2 Zpuchýřující látky 10
2.2 DEKONTAMINACE 11
2.2.1 Základní rozdělení dekontaminačních metod a postupů 12
2.3 DEKONTAMINACE CITLIVÉHO MATERIÁLU 14
2.3.1 Extrakční metody 14
2.3.2 Dekontaminace parami peroxidu vodíku 18
2.3.3 Sorpční metody 19
2.3.4 Vakuové metody 20
2.3.5 Metody s využitím plazmatu 20
2.3.6 Metody s využitím superkritického CO_2 22
2.4 ROZPOUŠTĚDLO A JEHO VLASTNOSTI 22
2.4.1 Speciální kapalina HFE-7200 [43] 22
2.4.2 Možnosti a způsoby recyklace rozpouštědla 25
2.5 TEORETICKÁ VÝCHODISKA DEKONTAMINACE CITLIVÝCH KOMPONENT EXTRAKČNÍM POSTUPEM 25
2.5.1 Kinetika extrakce otravné látky z polymerní matrice do kapaliny 25
2.5.2 Vliv teploty na rychlost extrakce 29
2.5.3 Šíření ultrazvukových vln v tekutině 31

3 CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE 38

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 39

4.1 POUŽITÉ POMŮCKY 39
4.1.1 Přístroje a pracovní pomůcky 39
4.1.2 Bojové chemické látky 39
4.1.3 Chemikálie 39
4.1.4 Vzorky 40
4.2 STANOVENÍ ROZPUSTNOSTI YPERITU V HFE-7200 40
4.3 STANOVENÍ PRŮBĚHU EXTRAKCE 40
4.3.1 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla 42
4.3.2 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na teplotě 43
4.3.3 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku 43
4.4 STANOVENÍ RECYKLOVATELNOSTI ROZPOUŠTĚDLA 44
4.5 VLIV ROZPOUŠTĚDLA NA RŮZNÉ TECHNICKÉ PRVKY 44

5 VÝSLEDKY A DISKUZE 45

5.1 STANOVENÍ ROZPUSTNOSTI YPERITU V HFE-7200 45
5.2 STANOVENÍ PRŮBĚHU EXTRAKCE 45
5.2.1 Rychlostní profil v extrakční cele 46
5.2.2 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla 48
5.2.3 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na teplotě 54
5.2.4 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku 60
5.2.5 Stanovení zbytkové kontaminace v pryžových vzorcích 66
5.3 ANALÝZA VÝSLEDKŮ ZÍSKANÝCH PŘI MĚŘENÍ RYCHLOSTI EXTRAKCE 68
5.3.1 Matematický model popisující procesy podílející se na extrakci 68
5.3.2 Průběh extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla 73
5.3.3 Průběh extrakce v závislosti na teplotě 78
5.3.4 Průběh extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku 83
5.4 STANOVENÍ RECYKLOVATELNOSTI ROZPOUŠTĚDLA 89
5.5 VLIV ROZPOUŠTĚDLA NA RŮZNÉ TECHNICKÉ PRVKY 90
5.5.1 Charakteristika použitých komponent techniky 90
5.5.2 Zkoušky mobilního telefonu 91
5.5.3 Zkoušky radiostanice T5522 Motorola 92

5.5.4 Zkoušky optických prvků ... 93
5.5.5 Zkoušky záznamových médií ... 93
5.5.6 Zkoušky přenosného počítače ... 94
5.5.7 Závěry ze zkoušek vlivu fluorovaného rozpouštědla, ultrazvuku a sušení na vybrané komponenty ... 95
6 ZÁVĚR ... 96
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ ... 97
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK ... 103
9 SEZNAM PŘÍLOH ... 104
10 PŘÍLOHY ... 105
10.1 ZÁPIS PROGRAMU ... 105
10.2 ŽIVOTOPIS ... 126
10.3 VĚDECKÉ AKTIVITY ... 127
10.4 PUBLIKAČNÍ ČINNOST ... 128

1 ÚVOD

V armádě, stejně jako v běžném životě, se s novými technologiemi objevují nové prvky (přístroje, pomůcky, atd.), které vytvářejí lepší podmínky pro plnění různých (bojových) úkolů. Těmito prvky jsou většinou elektronické přístroje, které se vyznačují nejen vysokou přesností, automatizací a inteligencí, ale také poměrně vysokou cenou. Jedná se především o přístroje pro noční vidění, dálkoměry, digitální kamery, notebooky, telekomunikační zařízení, přijímače GPS, kalkulátory a jiné. V případě jejich kontaminace, ať už bojovými chemickými látkami nebo bojovými biologickými prostředky a radioaktivními látkami, je nutné zajistit jejich rychlou a účinnou dekontaminaci. Je žádoucí, aby tyto komponenty byly i po dekontaminaci schopné opakovaně sloužit svému účelu, což může vzhledem k povaze kontaminovaných předmětů a materiálů představovat poměrně obtížný úkol. Výše jmenované komponenty mají často členitý povrch a mnoho vnitřních dutin, kam může potenciální kontaminant pronikat. Použité konstrukční materiály pak mívají například omezenou tepelnou odolnost a nemusí být resistentní k používaným dekontaminačním činidlům a postupům.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 BOJOVÉ CHEMICKÉ LÁTKY

Bojová chemická látka (BChL, anglicky *chemical warfare agent*) je toxická látka, připravená chemická substance, případně laborovaná do speciální munice, určená pro použití v boji a operaci s cílem toxickými účinky snížit bojeschopnost vojsk protivníka a způsobit zdravotnické ztráty [1].

Dle dokumentu „Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich ničení (Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction –CWC)“ znamená toxická chemická látka jakoukoli chemickou látku, která může svým chemickým působením na životní procesy zapříčinit smrt, dočasné ochromení nebo trvalou újmu na zdraví lidem nebo zvířatům.

Do kategorie BChL se řadí i poloprodukty potřebné k provedení finálního stupně syntézy vlastní BChL, tzv. prekurzory (obvykle se po nich požaduje vysoká reaktivita, nízká toxicita a dostatečná stálost při skladování) a také chemické látky ničící rostliny, které nemusí být toxické pro lidi a teplokrevné živočichy. Za BChL se považují i substance, které z farmakologického hlediska vůbec nepatří mezi silné jedy, ale slouží k dočasnému zneschopnění nebo vyčerpání živé síly (dráždivé a psychoaktivní látky) [2].

BChL se obvykle dělí podle bojového určení nebo podle povahy poškození lidského organismu, ke kterému dochází v důsledku expozice těmito látkami. Síla účinku těchto látek závisí na jejich fyzikálních a chemických vlastnostech (především na jejich stálosti v terénu) a na jejich biologických vlastnostech (především toxicitě) [1].

Mezi vojensky významné BChL patří z nervově paralytických látek: sarin, soman (G látky) a látka VX (V látky) a ze zpuchýřujících látek yperit. Jejich chemické názvy a strukturní vzorce jsou uvedeny v tabulce 1 a vlastnosti jsou uvedeny v dalších kapitolách a tabulce 2.

2.1.1 Nervově paralytické látky

Nervově paralytické látky (NPL) patří mezi organické sloučeniny fosforu, které se vyznačují vysokou toxicitou vůči savcům. Jsou nejvýznamnější a nejnebezpečnější skupinou BChL. Vedle vysoké toxicity se vyznačují rychlým nástupem účinku a průnikem do organismu všemi branami vstupu. Obecně se dělí do dvou velkých skupin, které jsou označovány jako G látky a V látky.

Toxicita NPL je dána především prostřednictvím jejich inhibičního efektu na enzym acetylcholinesterasu. Tento enzym působí jako vysoce aktivní katalyzátor pro hydrolýzu acetylcholinu, který přenáší nervové impulsy cholinergickými synaptickými spojeními. Inhibice enzymu způsobuje akumulaci acetylcholinu, což vede k předráždění a následné paralýze. Typickým symptomem intoxikace nervovými látkami ve formě plynu nebo aerosolu na nechráněné oči je mióza, tj. zúžení zornice, vyvolané již velice nízkými dávkami NPL [2].

2.1.1.1 G látky

Jsou to bezbarvé kapaliny bez výraznějšího zápachu, relativně rozpustné ve vodě a dobře v organických rozpouštědlech. Vzhledem k vysoké těkavosti G látek jsou nejvýznamnější bránou vstupu do organismu dýchací cesty [2].

Sarin (GB)

Sarin je jedním z hlavních představitelů NPL. V čistém stavu se jedná o bezbarvou kapalinu s nevýraznou ovocnou chutí, technický produkt je slabě nažloutlý. Je jednou z nejtěkavějších BChL a je také nejrozpustnější ve vodě. Dobře rozpustný je také v organických rozpouštědlech. V alkalickém a kyselém prostředí podléhá hydrolýze [2].

Soman (GD)

Soman je vysoce účinnou látkou řady G a do zavedení látek typu V byl nejúčinnější NPL. V čistém stavu je to bezbarvá kapalina se slabě kafrovým zápachem, technický produkt je zbarven do žluta. Je typickou látkou se střední těkavostí, je omezeně rozpustný ve vodě a dobře rozpustný v organických rozpouštědlech. Hydrolýza probíhá pomaleji než u sarinu [2].

2.1.1.2 V látky

Látka VX

BChL s největší toxicitou představuje látka VX. V chemicky čistém stavu se jedná o bezbarvou kapalinu bez výraznějšího zápachu. Je pro ni charakteristická velmi nízká těkavost, což zvyšuje její persistenci ve vodě a v terénu (až několik měsíců). Ve vodě je špatně rozpustná, avšak v organických rozpouštědlech a tucích je rozpustná velmi dobře. Látka VX je mnohem toxičtější než látky typu G, zvláště při intoxikaci přes kůži [2].

2.1.1.3 Dekontaminace NPL

NPL lze dekontaminovat pomocí alkalických roztoků (látky G) a také pomocí chloračních, oxidačních a oxochloračních receptur (látky V). Jako antidotum pro první pomoc při zasažení se používá atropin s obidoxinem [2].

2.1.2 Zpuchýřující látky

Zpuchýřující otravné látky patří mezi látky se smrtícím účinkem na člověka, pro které je charakteristický devastující, špatně se hojící efekt na tkáně, založený na jejich cytotoxicitě. Tyto BChL byly používány již v první světové válce. V běžných bojových koncentracích mají vůči zasažené živé síle smrtící účinek, který se však projevuje s poměrně dlouhou latencí v závislosti na celkové dávce. Charakteristickým rysem zasažení živé síly je vleklý, zánětlivě nekrotický proces s četnými klinickými závažnými komplikacemi. V místě vstupu zanechávají zpuchýřující otravné látky charakteristické morfologické známky, jako jsou erytém, otok a puchýře. Přitom výše uvedené mechanismy účinku probíhají již v latentním období, takže v okamžiku začátku klinických příznaků intoxikace je již ireverzibilní poškození důležitých funkcí organismu dokončeno. K dalším vlastnostem patří i jejich vynikající schopnost pronikat porézními materiály jako jsou např. textilní látky, plastické hmoty, pryže atp. [2].

Přestože tuto skupinu BChL nelze již v současnosti považovat za perspektivní, zůstává v odhadech pravděpodobnosti použití na druhém místě za NPL, a to z důvodu velkého množství dosud skladovaných zásob.

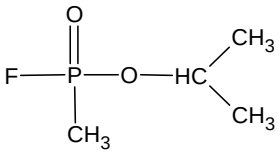
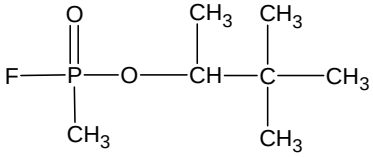
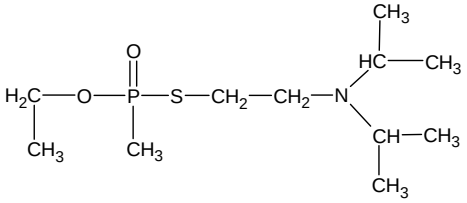
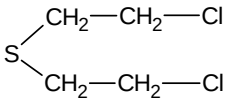
2.1.2.1 Yperity

Nejvýznamnější skupinou zpuchýřujících otravných látek jsou tzv. yperity (nazvané podle místa jejich prvního nasazení u belgického města Ypres). Vojensky významným je zejména sírový yperit. V čistém stavu je to bezbarvá olejovitá kapalina, v technickém pak nažloutlá s charakteristickým hořčičným zápachem. Ve vodě je jen nepatrně rozpustný a na jejím povrchu plave ve formě filmu po dlouhou dobu, přestože má větší hustotu. Ve vodě také dochází k rychlé hydrolýze yperitu. Dobře rozpustný je v organických rozpouštědlech [2].

2.1.2.2 Dekontaminace zpuchýřujících látek

K dekontaminaci lze použít chlorové vápno, monochloramin B a dále pak roztoky sulfidu sodného a chlornanu sodného [2].

Tabulka 1: Systematické názvy a strukturní vzorce vybraných BCHL

Triviální název	Systematický název	Strukturní vzorec
Sarin kód: GB	O-isopropylmethylfluorofosfonát	
Soman kód: GD	O-pinakolylmethylfluorofosfonát	
Látka VX kód: VX	O-ethyl-S-[2-(diisopropyl-amino)ethyl] methylthifosfonát	
Yperit kód: HD	bis(2-chlorethyl)sulfid	

V následující tabulce jsou uvedeny toxicitní parametry vybraných BChL.

Tabulka 2 Toxicita BChL [3]

Název	Yperit	Sarin	Soman	VX
Označení	HD	GB	GD	VX
LD_{50} pro 70 kg člověka (mg)	2800-4200	1700	350	10
LCt_{50} (mg.min/m^3)	1500	100-200	40-70	10
ICt_{50} (mg.min/m^3)	kůže: 2000	75	25	5

Poznámka: LD_{50} (střední letální dávka) odpovídá množství BChL, které usmrtí 50 % exponovaných jedinců, LCt_{50} (střední letální koncentrace) odpovídá koncentraci BChL, která po čase t usmrtí 50 % exponovaných jedinců a ICt_{50} (střední zneschopňující koncentrace) odpovídá koncentraci BChL, která po čase t vyvolá u 50 % zasažených osob dočasné zneschopnění.

2.2 DEKONTAMINACE

Dekontaminace je postup, při němž se odstraňují nebo zneškodňují toxické chemické látky a bojové biologické látky nebo odstraňují radioaktivní látky z povrchu těla osob, výzbroje, jiného materiálu, objektů a terénu [4].

Nezbytnost dekontaminace BChL se datuje od první světové války v souvislosti s použitím yperitu. Prvním dekontaminantem bylo chlorové vápno s různým přídavkem vody, tj. buď

jako „kaše“ nebo jako „mléko“ chlorového vápna. V průběhu druhé světové války byly využívány především chlornany, které však s sebou nesly několik nevýhod, jakými byly úbytek aktivního chlóru v průběhu skladování nebo vysoký korosivní účinek na dekontaminované povrchy. Pro dekontaminaci G-látek v roztocích byly používány alkalické soli (Na_2CO_3, NaOH nebo KOH) nebo roztoky chlornanů, které působí jako katalyzátor hydrolýzy G-látek [5]. Látka VX může být dekontaminována také chlornany, ale obecně je tato detoxikace závislá na *p*H probíhající reakce [5, 6].

Po druhé světové válce začalo hledání nových dekontaminačních prostředků zejména z důvodu nepoužitelnosti chlornanů při nízkých teplotách. V roce 1960 byl přijat DS2 (Decontamination solution 2), což je reaktivní dekontaminant s dobrou skladovací stabilitou a širokým teplotním využitím. Jedná se o polární nevodnou směs obsahující 70 % diethylentriaminu, 28 % ethylenglykol-monomethyletheru a 2 % hydroxidu sodného. DS2 však může poškozovat některé materiály [7].

2.2.1 Základní rozdělení dekontaminačních metod a postupů

Dekontaminace je komplexní proces, který může být proveden různými způsoby a dle různých kritérií se může dělit do několika skupin:

a) podle použitých dekontaminačních látek a postupů [8]***:***

- dezaktivace – odstranění radioaktivního spadu,
- odmořování – rozklad nebo odstranění BChL,
- dezinfekce – zničení choroboplodných zárodků a toxinů.

b) podle naléhavosti situace [8]***:***

- pasivní – dekontaminace přirozeným procesem rozkladu bez lidského nebo mechanického zásahu,
- aktivní – využití chemického, případně mechanického působení k odstranění nebo neutralizaci BChL.

c) podle operačního hlediska [8]***:***

- okamžitou – provádí ji jednotlivec k záchraně života a zmenšení následků okamžitě po zasažení BChL, zahrnuje rovněž dekontaminaci výstroje a výzbroje;
- částečnou – provádí ji jednotlivec nebo jednotka a jejím cílem je snížit možnost styku s kontaminantem na co nejmenší míru a umožnit pokračování bojové činnosti. Provádí se v průběhu plnění bojového úkolu, a to zpravidla vojskovými soupravami pro dekontaminaci;
- úplnou – provádí ji jednotka vlastními silami a prostředky nebo s podporou jiné jednotky. Jejím cílem je co nejvíce snížit kontaminaci osob, výzbroje, materiálu a pracovišť, umožnit částečné nebo úplné sejmutí ochranných prostředků a pokračovat v bojové činnosti s co nejmenším zdržením;
- čistou – jedná se o dekontaminaci výzbroje a osob, které jsou dočasně nebo trvale vyňaty z bojové činnosti, na úroveň umožňující neomezené přesuny, údržbu, použití nebo vyřazení z výzbroje.

Z metodologického pohledu lze dekontaminační postupy rozdělit na: *(i)* chemickou dekontaminaci, *(ii)* biologickou dekontaminaci, *(iii)* fyzikální dekontaminaci a *(iv)* mechanickou dekontaminaci. Toto rozdělení dekontaminačních metod je jen schematické, neboť při praktickém provádění dekontaminace je zvolený dekontaminační proces zpravidla kombinací

těchto dekontaminačních metod. Dosažený stupeň odmoření je pak výsledkem jak chemických, tak fyzikálních a mechanických vlivů zvoleného dekontaminačního procesu [9].

2.2.1.1 Chemické metody

Jednou z výhod chemických metod dekontaminace BChL je jejich schopnost konvertovat toxické BChL na netoxické produkty, které mohou být po dekontaminaci bezpečně odstraněny z dekontaminovaných povrchů. O reálnosti tohoto procesu rozhoduje struktura BChL, dekontaminačního činidla a podmínky, za kterých reakce probíhá (teplota, typ rozpouštědla, katalýza). Nejvýznamnějšími chemickými metodami jsou hydrolýza [10, 11], nukleofilní reakce [12], elektrofilní reakce (oxidace) [13 - 18] a fotochemické reakce [19, 20].

Dekontaminace v Armádě České Republiky (AČR)

K realizaci opatření dekontaminace jsou jednotky AČR vybaveny standardizovanými soupravami, které umožňují její provedení v potřebném rozsahu.

V AČR je také používáno několik druhů a typů dekontaminačních směsí. Proto je do budoucna počítáno s jejich modernizací a následnou redukcí. Zavedené dekontaminační směsi jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 3 Vybrané parametry dekontaminačních směsí zavedených v AČR [4]:

Označení směsi	**Složení směsi**	**Účinnost**	**Jednotková spotřeba ($dm^3.m^{-2}$)**	**Doba působení směsi (min)**
OS 1	10 % dichloramin 90 % dichlorethan	Látka VX, Yperit	0,5	10 - 20
OS 2	10 %NaOH 25 % monoethanolamin 65 % voda	NPL mimo VX	0,5	10 - 20
OR 3	98 g KOH 30 % ethanol 40 % monoethanolamin 30% cyklohexylamin	NPL, Yperit	0,2 – 0,4	30 – 45
ODS-4	3 % detergent Linka – 1 2 % NaOH 95 % voda	G-látky	0,5	10 – 20
ODS-5	3 % detergent Linka-2 97 % voda	G-látky	0,5	10 – 20
Chlornanová	2 % chlornan vápenatý 0,5 % detergent Alfa 1 % motorová nafta 96,5 % voda	NPL, Yperit	1,5 – 2,5	15 - 30

Z uvedené tabulky a složení jednotlivých dekontaminačních směsí je zřejmé, že tyto směsi, využívané AČR, nejsou v žádném případě vhodné pro dekontaminaci citlivých komponent.

2.2.1.2 Biologické metody

Jako biologické metody dekontaminace BChL je nejčastěji využíváno působení enzymů [21, 22] a biodegradace BChL [23].

2.2.1.3 Fyzikální metody

Přestože nejsou fyzikální metody tak efektivní jako chemické metody, je jejich hlavní výhodou universálnost a fakt, že nejsou závislé na chemické povaze BChL. Postupy dekontaminace fyzikálními metodami mohou být: rozpouštěcí a oplachové operace, sorpční metody, vypařování, využití plazmatu [24], termální rozklad nebo ultrazvuk.

2.2.1.4 Mechanické metody

Mechanické metody dekontaminace zajišťují odstranění BChL ze zamořených povrchů, nikoli však jejich detoxikaci. Většina mechanických metod je využívána především při dekontaminaci terénu. Tyto postupy jsou však velmi obtížné, a to zejména z pohledu časové a logistické náročnosti problému. Příklady mechanických metod dekontaminace jsou odstranění svrchní vrstvy, izolace – překrytí vrstvou půdy, vyklepávání, kartáčování nebo vysávání.

2.3 DEKONTAMINACE CITLIVÉHO MATERIÁLU

Prvním aspektem problematiky dekontaminace citlivého materiálu je schopnost některých BChL pronikat do materiálů, z kterých je tato technika vyrobena. Plasty, elastomery a nátěrové systémy povrchové ochrany mohou být BChL například rozpouštěny, příp. změkčovány (vyvolávají bobtnání). Konstrukční materiály pak mohou být také nenávratně poškozeny (optické vlastnosti plastů na bázi akrylátů a polykarbonátů) a přístroj již není možné opakovaně použít. Tyto účinky však nejsou považovány za ty nejpodstatnější. Podstatou nebezpečnosti chemických látek je jejich schopnost vytvářet v málo odolných materiálech nebezpečné depozity, pokud tyto látky nejsou účinně a včas z povrchů odstraněny. Zpětnou difusí ze struktury materiálu k jeho povrchu mohou v případě přímého kontaktu přestupovat do jiných materiálů (např. do pokožky člověka), nebo se mohou odpařovat do okolí, vytvářet vysoké koncentrace a působit na živou sílu inhalačně, příp. perkutánně. Dalším z aspektů je odolnost citlivých komponent vůči působení dekontaminačních činidel a postupů, což se stává stále významnějším problémem. Mnohé konstrukční materiály (plasty, elastomery a nátěrové systémy), používané k výrobě citlivých komponent, jsou značně citlivé k nebezpečným látkám. Vedle toho je známo, že dosud běžně používané dekontaminační směsi, postupy a prostředky se vyznačují nadměrnou materiálovou agresivitou, což způsobuje nepřípustné poškození dekontaminovaných citlivých komponent.

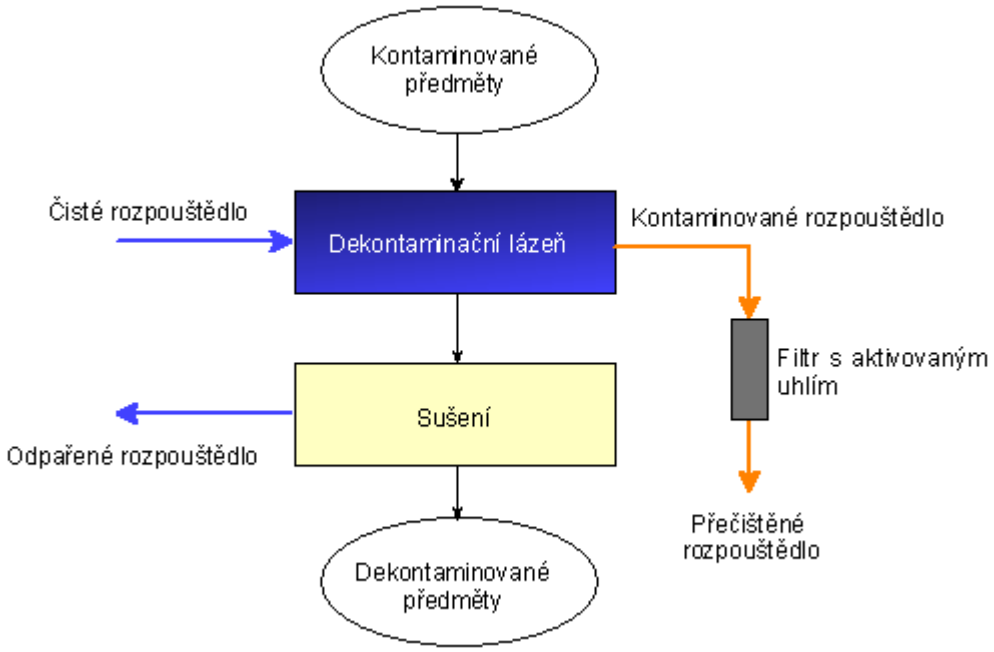
2.3.1 Extrakční metody

Extrakční metody využívají schopnosti použitých rozpouštědel rozpouštět BChL a zároveň je extrahovat z dekontaminovaného materiálu, pokud do něj již pronikly. Využití této metody nevede k přímé detoxikaci BChL, proto po tomto procesu musí být zařazen separační stupeň, kdy je BChL z rozpouštědla odstraněna. Použitá rozpouštědla musí vyhovovat řadě požadavků, z nichž na prvním místě stojí:

- materiálová neagresivnost, tj. použité rozpouštědlo nesmí jakkoliv poškozovat funkci čištěného předmětu,

- použité rozpouštědlo musí spolehlivě odstraňovat všechny BChL (včetně jejich zahuštěných receptur), a to jak z povrchů kontaminovaných předmětů, tak i ze struktury materiálu, kam mohly do doby zahájení dekontaminace proniknout,
- musí poskytovat předpoklad pro následnou dokonalou separaci toxické látky od rozpouštědla (tj. recyklace rozpouštědla),
- musí umožňovat účinné odstranění radioaktivních látek z povrchu předmětu a taktéž buď inaktivovat anebo alespoň dostatečně účinně odstraňovat bojové biologické prostředky z povrchů,
- musí být ekologicky přijatelné a nesmí být humánně toxické.

Jednu z těchto metod popisují autoři [26, 27], kteří volí extrakční způsob dekontaminace pomocí fluorovaných uhlovodíků. Popsaná technologie je využitelná zejména pro dekontaminované předměty menších rozměrů. Zařízení obsahuje dekontaminační lázeň (objem 19 - 53 litrů), kontinuálně plněnou čistým rozpouštědlem, předehřátým ve varné lázni (objem 75 litrů). Dekontaminační lázeň je míchána ultrazvukem o výkonu 500 W a frekvenci 40 kHz. Kapalina vycházející z dekontaminační lázně se vrací zpět do procesu přes filtr, který z ní odstraní toxické látky. Celý proces probíhá při teplotě lázně 45°C, čas obměny lázně je 45,5 minuty a doba pobytu komponenty v lázni je 4,7 minuty. Z dekontaminační lázně se komponenty přesouvají do sušícího zařízení. Páry rozpouštědla, které zde vznikají, se kondenzují a vracejí zpět do procesu.



Obrázek 1 Postup čištění citlivých komponent vojenské techniky v zařízení *fy*. Entropic Systems, Inc., USA [26]

Kandidátem na dekontaminační médium z řady fluorovaných uhlovodíků bylo rozpouštědlo 2,3-dihydrodekafluoropentan (Vertrel XF), z fluorovaných etherů byla uvažována rozpouštědla methoxynonafluorobutan (HFE 7100) a ethoxynonafluorobutan (HFE 7200). Dále jejich azeotropické směsi:

- Vertrel XF s trans-1,2-dichlorethylenem (Vertrel MCA),
- Vertrel XF s trans-1,2-dichlorethylenem a cyklopentanem (Vertrel MCA+),
- Vertrel XF s methanolem (Vertrel XM),

- Vertrel XF s trans-1,2-dichloethylenem, cyklopentanem a methanolem (Vertrel XMS),
- Vertrel XF s 2-propanolem (Vertrel XP-10) od firmy DuPont,
- HFE-7100 s trans-1,2-dichlorethylenem (HFE 71DA),
- HFE-7100 s trans-1,2-dichlorethylenem a ethanolem (HFE 71DE),
- HFE-7100 s 2-propanolem (HFE 71IPA) od výrobce 3M a pyrrolidonový kosolvent.

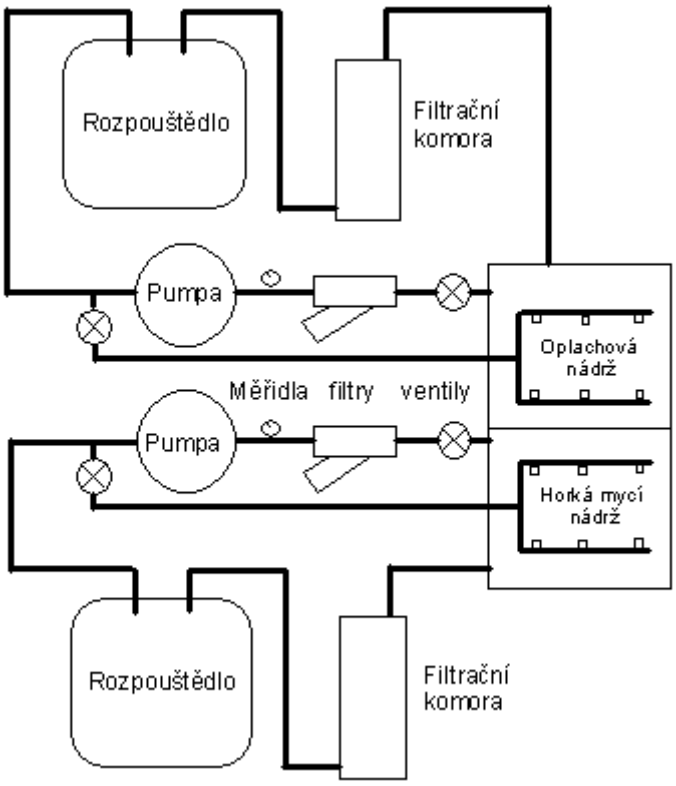
Tato rozpouštědla však poměrně špatně rozpouštějí yperit (Vertel XP-10, Vertel XF, HFE 7100 a HFE 7200 zachytí 8 % HD, Vertel MCA+ 17 %). Z uvažovaných rozpouštědel bylo vybráno HFE 7100, a to z důvodů dobré rozpustnosti BChL, snadné regenerace filtrací přes aktivní uhlí a materiálové neagresivity k dekontaminovaným komponentám.

Obrázek 2 Fotografie kalkulátoru v průběhu extrakční dekontaminace [26]

Při pokusech s modelovými BChL se ukázalo, že musí být zvýšena frekvence ultrazvuku, a to ze 40 kHz na 138 kHz a teplota sušení zvýšena na 70 °C. Modelové BChL pak byly účinně odstraněny. V zařízení se testovala dekontaminace multimetru, kalkulátoru, přijímače GPS, prostředku pro noční vidění, digitální kamery, notebooku, pistole a jiných. Bylo také prokázáno snížení plošné koncentrace bakteriálních spórů o 2 až 5 řádů, účinná destrukce vegetativní formy bakterií a úplné odstranění částic radioaktivního prachu. Předměty ponořené do

lázně na dobu 15 minut nebyly poškozeny a po vysušení byly plně funkční. Účinnost dekontaminace byla kromě modelových BChL ověřována pomocí fluorovaného oleje, který obsahoval fluorescenční barvivo. Tento olej byl nanesen na testované předměty a poté byla provedena dekontaminace v extrakčním zařízení. Tyto předměty pak byly v průběhu experimentu fotografovány při normálním a ultrafialovém světle (obrázek 2).

Extrakční postup je popsán v příspěvku [28], v němž autoři podrobně analyzují korosivní účinky jednotlivých kapalin použitelných pro dekontaminaci oplachem a extrakčními postupy na čištěnou techniku, jejich vliv na materiály elektronických a optoelektronických zařízení a na funkčnost těchto zařízení po působení testovaných kapalin. Z materiálů, užívaných pro konstrukci elektronických a optoelektronických zařízení, se zabývali například povlaky mazadel a tuků, užívanými pro přenos tepla a pro optické díly, akrylátovými, uretanovými a silikonovými povlaky, optickými povlaky a tmely, pojivy optických součástí, apod. Zde může docházet k bobtnání, praskání a rozrušování spojů. Bobtnáním a praskáním může docházet i k narušení pájených spojů. Filmy detergentů na elektronice mohou ovlivnit funkci zařízení. Kapalina proniklá do vnitřních prostor zařízení sem může zanést kontaminant, a pokud není dokonale odstraněna, může postupně zařízení korodovat. Snížení spolehlivosti zařízení může být i latentní, projevující se až po čase. Autoři se přiklání k použití vodně-alkoholických směsí s obsahem 70-80 % alkoholu, protože jsou mísitelné s vodou, rozpouštějí organické látky a sterilizují povrchy. Přitom neodštěpují silikonové a akrylátové povlaky a většina organických materiálů a adheziv v nich výrazně nebobtná. Rychlé schnutí snižuje nebezpečí poškození spojů skleněných dílů. Je zde sice nebezpečí plynoucí z jejich hořlavosti, ale při konstrukci zařízení je možno užít například pneumatické ovládání.

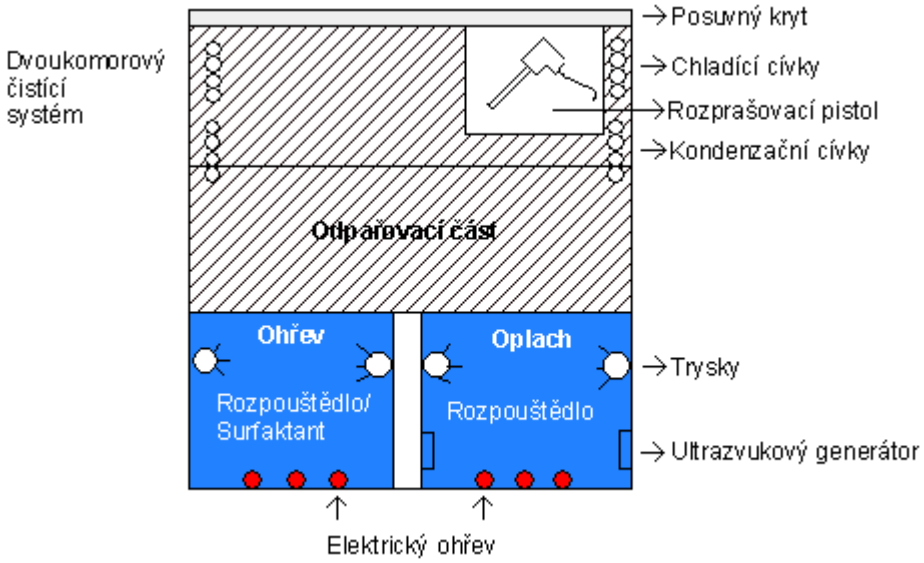


Obrázek 3 Schéma zařízení pro dekontaminaci elektronických zařízení podle Scotta [28]

Dále pak navrhuje zařízení (obrázek 3), které je tvořeno horkou komorou určenou pro účinný ohřev rozpouštědla a oplachovou komorou. Součástí je i filtr pro recyklaci rozpouš-

tědla s náplní aktivního uhlí a ionexové pryskyřice. Zařízení je možno doplnit ultrazvukovým systémem.

Jiní autoři [29] pro dekontaminaci BChL předpokládali použití superkritického CO_2, který by měl být k dekontaminované technice neagresivní. Dále autoři uvažovali o použití organických rozpouštědel, isopropylalkoholu, perfluorovaných uhlovodíků, vodných systémů, o čištění mikrovlnným plazmatem a odmašťování parou. Po posouzení všech alternativ se rozhodli pro proces odmašťování parami fluorovaných uhlovodíků (HFC) nebo fluorovaných etherů (HFE). V publikaci popisují použité zařízení, které se skládalo z varné a oplachové části (zde byly kromě oplachových trysek umístěny i zdroje ultrazvukových kmitů). Na zařízení byla ověřena schopnost odmořovat simulanty látek HD, GD, VX a GB z elektronických zařízení. Systém rozpouštědlo – surfaktant tyto látky z povrchu odstranil, přičemž účinnost dekontaminace se zvýšila s působením ultrazvuku. Vhodná frekvence byla určena mezi 40 – 68 kHz. V průběhu procesu se ale odstraňovaly akrylátové povlaky a docházelo i k narušení silikonových povlaků, zatímco epoxidové, polyuretanové a parylenové (polyparaxylenové) materiály narušovány nebyly.



Obrázek 4 Schéma zařízení pro dekontaminaci parami rozpouštědla podle Kennedyho a kol. [29]

2.3.2 Dekontaminace parami peroxidu vodíku

Již řadu let je známé využití par peroxidu vodíku především pro dezinfekci povrchů. K hlavním výhodám metody patří její širokospektrální účinnost vůči všem významným potenciálně patogenním mikroorganismům [30]. Tato technologie může být použita také pro dekontaminaci BChL, přičemž jedno z využití této metody je dekontaminace citlivých komponent. Yperit lze dekontaminovat samotnými parami peroxidu vodíku, přičemž vznik nežádoucího sulfonu je možný zejména při delší expozici kapek yperitu vůči parám peroxidu. Reakce látky VX s parami peroxidu vodíku je srovnatelně snadnější než v kapalném peroxidu vodíku a reaktivitu je možno ještě dále zvýšit přídavkem amoniaku. Ten musí být přidáván především při dekontaminaci somanu, protože ten s parami peroxidu vodíku nereaguje téměř vůbec. V takovém případě hovoříme o modifikované metodě. Samotný proces dekontaminace ovlivňují především teplota, vlhkost a rychlost proudění. Za optimální pracovní koncentraci par je považována koncentrace par peroxidu vodíku v rozmezí 1000 až 1500 ppm a koncentrace amoniaku v rozmezí 100 až 200 ppm [31, 32]. Příkladem praktického využití této metody je dekontaminační komora pro citlivé komponenty *fy.* Bioquell zobrazená na obrázku 5.

Obrázek 5 Dekontaminační komora pro citlivé komponenty využívající páry peroxidu vodíku *fy.* Bioquell [33]

2.3.3 Sorpční metody

Za jednoho z kandidátů na prakticky využitelný dekontaminační sorbent je považován oxid hlinitý (γ – alumina) [34]. Tento anorganický sorbent má neagresivní účinky a disponuje vyšší schopností detoxikovat standardní BChL, než zavedený polymerní dekontaminační sorbent AMBERGARD XE-555 [35], což je směs velmi jemně granulovaných iontoměničových pryskyřic (silných katexů a anexů) s vysoce rozvinutou vnitřní strukturou mezo- a mikropórů. Sorbent se stal základem individuálních prostředků americké armády pro detoxikaci kůže (M291) a osobních zbraní (M295) i vyvíjeného sorbentového systému, určeného pro dekontaminaci vnitřních povrchů vojenské techniky a materiálů [36]. Prostředek však není vhodný pro dekontaminaci optiky a nemá desinfekční účinky. Proto jsou výzkumné práce vedeny k nalezení vhodnější náhrady.

Jiným typem reaktivního polymerního sorbentu je polydivinylbenzen impregnovaný hydroxidem sodným, polyethylenglykolem a polyethyleniminem [34], jehož vlastnosti byly výzkumně ověřovány. Výsledky prokázaly, že sorbent má schopnost jednak účinně vázat kapalnou fázi BChL a jednak ji rychle a účinně detoxikovat.

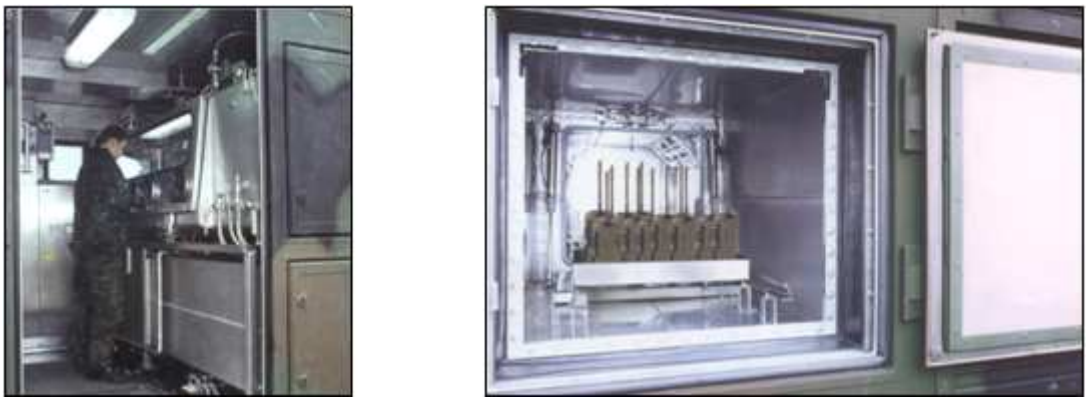
Dekontaminační souprava SX 34 firmy Cristanini S.p.A. [37] také využívá sorpční princip. Stlačená směs, označovaná SX 34, obsahuje sorbent, rozpouštědlo a propelent. Po nastříkání na kontaminovaný povrch působí ve dvou fázích. Nejdříve tekutá fáze umožní částečné uvolnění kontaminující látky z povrchu. Tato látka se pak vsákne do pevné porézní složky a zůstane v ní zadržena. Jakmile směs zaschne, může být poté odstraněna odsáváním. Výrobek byl testován na detoxikaci somanu, látky VX a yperitu.

Sorpční metody jsou využívány také v AČR, kde je problém dekontaminace citlivých komponent řešen využitím improvizovaných prostředků. Jedná se o ruční postupy založené na

aplikaci bentonitového sorbentu z individuálního protichemického balíčku IPB-80. Avšak bentonit, stejně jako například aktivní uhlí, nemá schopnost BChL detoxikovat a uplatňuje se zde pouze sorpce kapalné fáze BChL.

2.3.4 Vakuové metody

Tato metoda je součástí dekontaminačního zařízení DSSM – Decontamination System for Sensitive Material (firmy Kärcher a GIAT) [38]. Systém je určen pro úplnou dekontaminaci korozně citlivých komponent, jako jsou například: optické přístroje, elektronika, osobní zbraně a prvky individuální ochrany. Dekontaminace je založena na využití několika metod, které se vybírají jednak podle povahy kontaminace a jednak podle charakteru komponenty (objektu), která má být dekontaminována. Jsou to: vakuové odpařování toxických látek při současném ohřevu pomocí infrazářičů (jeví se jako nejšetrnější), ruční čištění pomocí neagresivních rozpouštědel (užití mycích postupů), nástřik neagresivních rozpouštědel (nebo směsí) s jejich následným okamžitým odsátím pomocí speciální proudnice a působení vodní páry s okamžitým odsátím produktů dekontaminace. Zařízení pro vakuovou dekontaminaci se sestává z komory o objemu 280 litrů, ve které je vyvinut tlak $9{,}86 \times 10^{-6}$ Pa a současně zvyšována teplota pomocí infrazářiče (70 °C). Autor uvádí stoprocentní odmoření BChL do 30 minut.

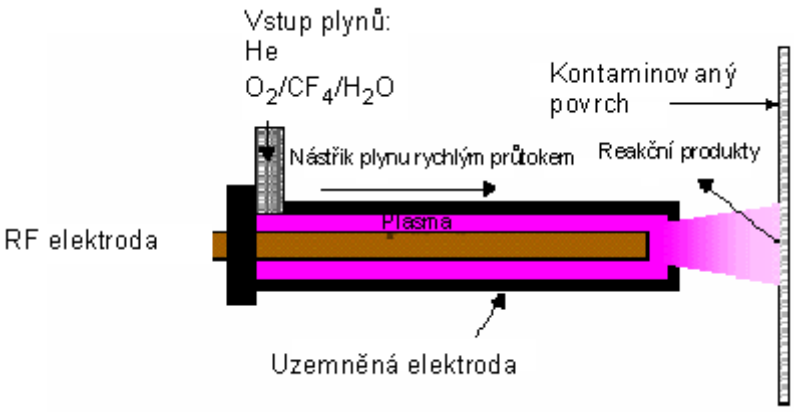


Obrázek 6 Ilustrace dvou technologických jednotek systému DSSM (*vlevo komora pro ruční čištění citlivých komponent, vpravo vakuová odpařovací komora*) [38]

2.3.5 Metody s využitím plazmatu

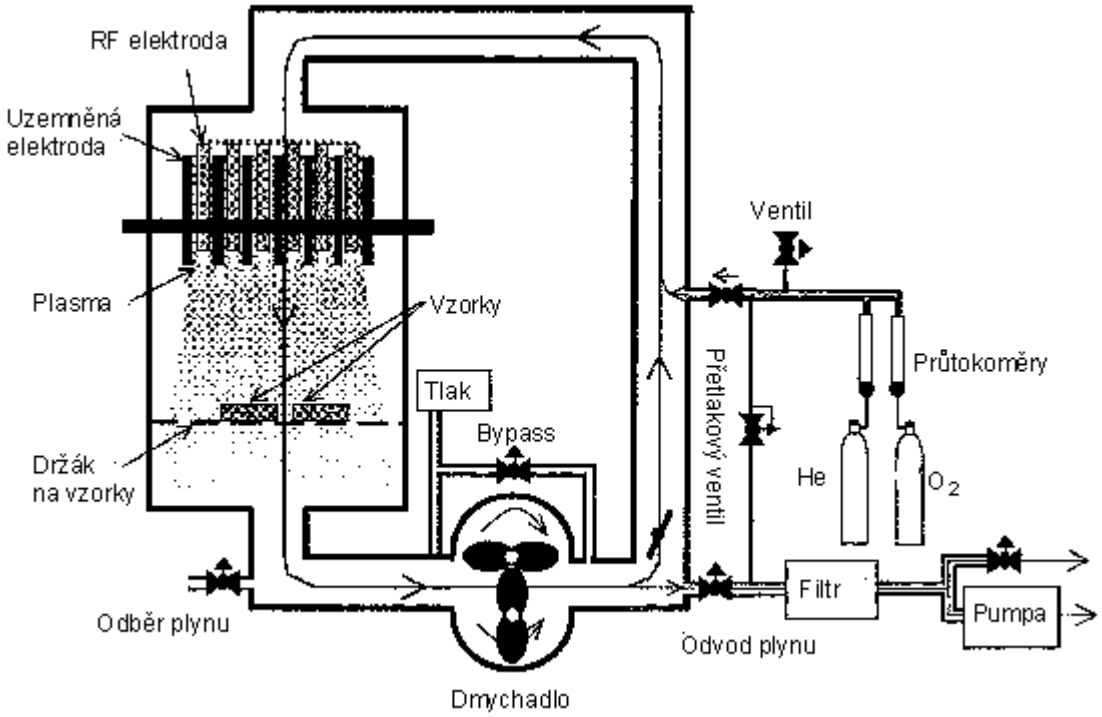
Jiným principem je použití usměrněné energie nízkoteplotního plazmatu [39]. Nízkoteplotní plazma, jehož podstatou jsou částice ionizovaného kyslíku a ozonu o teplotě 50 – 300 °C, je generováno ze směsi helium – kyslík (99 : 1). Za výhody této metody lze považovat fakt, že je založena na využití neškodných plynů a rovněž produkty nejsou toxické. Další výhodou této technologie oproti jiným postupům je, že plasma snadno proniká do nejmenších povrchových pórů dekontaminovaného materiálu a čistí bez ohledu na tvar a poréznost materiálu, dále pak, že dekontaminace probíhá pouze s minimálními nebo žádnými vedlejšími produkty, neboť plasma rozloží látku na neškodné, většinou plynné produkty a k dekontaminaci není zapotřebí voda ani žádné speciální dekontaminační prostředky. Samotná dekontaminace je pak „suchým“ fyzikálním a neagresivním procesem, který je dostatečně rychlý a vyznačuje se i určitým dosahem do hloubky dekontaminovaného materiálu. Působení plazmatu na yperit vede k jeho oxidaci na sulfon, který z části může podléhat i eliminační reakci za vzniku HCl a mono- nebo divinylsulfonu. Látka VX je štěpena na odpovídající pyro-

fosfát a disulfid. Bylo zjištěno, že nízkoteplotní plazma úplně ničí i velmi rezistentní spóry antraxu.



Obrázek 7 Schéma vytváření plazmatu ve vysokofrekvenčním ionizátoru [39]

Stejní autoři využili plazmatu také k dekontaminaci citlivých komponent v jimi navržené komoře [40], do které se komponenty přímo vkládaly. V principu se jedná o obdobnou metodu, ovšem s rozdílnou aplikací. V předchozím případě bylo totiž plasma aplikováno pomocí pistole (viz. obrázek 7). V komorovém systému bylo plazma generováno ze směsi helium – kyslík, přiváděno do komory a recirkulováno přes uzavřenou smyčku, aby docházelo k minimálním ztrátám helia.



Obrázek 8 Schéma dekontaminační komory s využitím plazmatu [40]

2.3.6 Metody s využitím superkritického CO_2

Metoda využívá superkritického stavu CO_2, který vzniká stlačením plynného CO_2 nad kritický tlak 7,38 MPa, při jeho současném zahřátí nad kritickou teplotu 31 °C. Superkritický CO_2 se vyznačuje vynikající solubilizační a extrakční schopností srovnatelnou s dichlormethanem, kterou lze ještě zvýšit malým přídavkem alkoholů nebo uhlovodíků. Využití superkritického CO_2 by mohlo nalézt využití při extrakci v komorových nebo vsádkových extraktorech těch citlivých komponent, které jsou schopny mechanicky odolat vysokým tlakům v procesní nádobě [41, 42].

2.4 ROZPOUŠTĚDLO A JEHO VLASTNOSTI

Jednou ze základních složek, podílející se na extrakčním procesu, je rozpouštědlo, do kterého bude v průběhu extrakce přecházet BChL z kontaminovaných povrchů citlivých komponent.

Dříve byl pro extrakční dekontaminaci využíván především freon 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan (CFC-113). Toto rozpouštědlo však bylo zařazeno mezi sloučeniny narušující ozonovou vrstvu a jeho používání bylo zakázáno Montrealským protokolem. Proto byly hledány vhodné alternativní náhrady, které by splňovaly podmínky předpisu „Clean Air Act 1990“: omezení těkavých organických sloučenin, omezení sloučenin narušující ozonovou vrstvu a omezení sloučenin s nepříznivým účinkem na ovzduší. Hydrofluorouhovodíky (včetně hydrofluoroetherů) jsou novou skupinou organických sloučenin, které mají podobné vlastnosti jako CFC-113. Například sloučeniny s komerčním označením HFE obsahují atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, ale oproti CFC-113 neobsahují chlór. Přítomnost atomů vodíku dávají HFE charakter fluoroalkanů, ale také některé vlastnosti uhlovodíků. Jsou materiálové kompatibilní, mají nízkou toxicitu a jsou nehořlavé. Také nejsou klasifikovány jako těkavá organická sloučenina, sloučenina narušující ozonovou vrstvu a sloučenina s nepříznivým účinkem na ovzduší [27].

Obecná kritéria pro výběr vhodných rozpouštědel, využitelných pro extrakci kontaminantů z povrchů jsou uvedena v kapitole 2.3.1. Na základě těchto kritérií bylo vytipováno rozpouštědlo HFE-7200, jehož chemické, fyzikální, toxikologické a ekologické vlastnosti jsou uvedeny v následující kapitole.

2.4.1 Speciální kapalina HFE-7200 [43]

Speciální kapalina Novec™ HFE-7200 na bázi hydrofluoroetherů je chemicky ethoxynonafluorobutan $C_4F_9OC_2H_5$. Je to čirá, bezbarvá kapalina se slabým zápachem. Její vlastnosti, jako jsou vysoká teplota varu, zvýšená odmašťovací schopnost a nízké povrchové napětí, ji činí jako velmi vhodnou pro použití při odmašťování v parách. Kromě toho ji její chemická a tepelná stálost, nehořlavost a nízká toxicita předurčují i pro jiná průmyslová použití jako speciální rozpouštědlo nebo jako kapalinu pro přenos tepla. Typické případy jejího použití jsou následující:

- čisticí prostředek pro čištění za studena (hraný film, rozpouštědlo pro ruční čištění),
- čisticí a oplachovací činidlo pro odmašťování v parách - nenáročné čištění (v čistém stavu) pro odstraňování částicových nečistot, fluorovaných mazadel, lehkých olejů a fluorovaných polymerů,
- nosná kapalina (fluorované uhlovodíky, uhlovodíky a silikony),
- prostředek pro vysoušení vody beze skvrn (s přídavkem povrchově aktivních látek),
- speciální rozpouštědla, disperzní prostředí a reakční prostředí,
- médium pro přenos tepla,

- sprej pro čištění kontaktů,
- činidlo nahrazující chlorofluorouhlovodíky, hydrogenované chlorofluorouhlovodíky, 1,1,1-trichlorethan a pentachlorfenol.

Její nejdůležitější fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 4 Fyzikální vlastnosti HFE-7200

Vlastnost	**Hodnota**
Molekulová hmotnost ($g.mol^{-1}$)	264
Teplota varu (°C)	61
Tenze par (kPa)	14,5
Teplota tuhnutí (°C)	–138
Měrná hmotnost ($g.cm^{-3}$)	1,43
Povrchové napětí ($mN.m^{-1}$)	13,6
Dynamická viskozita (mPa.s)	0,61
Bod vzplanutí (spodní a horní mez)	žádný
Rozsah hořlavosti ve vzduchu (objemová %)	2,4-12,4
Rozpustnost ve vodě (g/100 g vody)	< 200
Výparné teplo ($kJ.kg^{-1}$ při teplotě varu)	125
Specifické teplo ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	1,21

Zkoušky kompatibility kapaliny HFE-7200 s různými materiály (vystavenými 1 hodinu při teplotě varu) ukázaly, že kapalina je kompatibilní s řadou plastů, elastomerů a kovů. Dobrá kompatibilita se zvlášť citlivými plasty, jako jsou polykarbonáty a akrylové polymery ukazuje, že kapalina je vhodná k čištění zařízení obsahujícího četné kompozitní materiály. Stejně jako většina fluorovaných kapalin bude i HFE-7200 absorbována při dlouhodobém vystavení fluorovanými plasty (PTFE) a elastomery (silikonový kaučuk). Přehled plastů a elastomerů odolných vůči působení HFE-7200 je uveden v následující tabulce.

Tabulka 5 Odolnost plastů, kovů a elastomerů vůči působení HFE-7200

Kovy	**Plasty**	**Elastomery**
Hliník	Akrylové polymery (PMMA)	Butylkaučuk
Měď	Polyethylen	Přírodní kaučuk
Uhlíková ocel	Polypropylen	Nitrilkaučuk
Nerezavějící ocel 302	Polykarbonáty	Ethylen-propylen-dien monomer (EPDM)
Mosaz	Polyester	
Molybden	Epoxidové pryskyřice	
Tantal	Polyethylentereftalát	

Kovy	Plasty	Elastomery
Wolfram	Fenolické pryskyřice	
Slitina Cu s Be C172		
Hořčíková slitina AZ32B		

Speciální kapalina HFE-7200 je nehořlavá a při normálních a skladovacích podmínkách nevykazuje charakteristiky zápalnosti. Při skladování a v průběhu používání je vysoce odolná vůči tepelnému rozkladu a hydrolýze.

Toxikologické zkoušky, které byly dosud provedeny s produktem Novec™ HFE-7200 ukazují, že celková toxicita tohoto materiálu je nízká. Prakticky nedráždí oči, minimálně dráždí pokožku, není mutagenní, nepodporuje vývoj toxinů a není senzibilátorem srdečních poruch. Při vdechování je materiál hodnocen jako "prakticky netoxický". Zkoušky vdechování prováděné po dobu 28 dní pomohly stanovit doporučenou hodnotu 200 ppm při expozici pracovníků po dobu 8 hodin denně.

Tabulka 6 Výsledky toxikologických zkoušek HFE-7200

Vlastnost	Účinek
Akutní smrtelná koncentrace při vdechování	> $1{,}07\times10^{+3}$ $g.m^{-3}$ (4 hodiny)
Přijatá orálně	prakticky netoxická (>5 $g.k^{-1}$)
Dráždění očí	prakticky nedráždí
Dráždění pokožky	minimální dráždění
Senzibilace pokožky	není senzibilizátorem pokožky
Zjištěný rozsah vdechování (28 dní)	vystavení koncentraci 2,32 $g.m^{-3}$
Podpora vývoje toxicity	nebyly pozorovány abnormální účinky
Mutagenní účinky	nemá mutagenní účinky
Senzibilace srdečních poruch	při vystavení koncentraci až 232 $g.m^{-3}$
Ekotoxicita	nebyly pozorovány žádné účinky (kompletně testováno)

Tabulka 7 Ekologické a technické vlastnosti HFE-7200

Vlastnost	Hodnota
Potenciál spotřeby ozonu (ODP)	0
Potenciál globálního oteplení (GWP/100 let ITH)	55
Atmosférická životnost (roky)	0,9
Methoxynonafluorobutan (hmotnostní %)	min. 99,0
Netěkavý zbytek ($g.m^{-3}$)	max. 1
Vzhled	čirá, bezbarvá

2.4.2 Možnosti a způsoby recyklace rozpouštědla

Záchytem otravných látek z použitého rozpouštědla se zabývali jak Scott [28], tak i Kaiser s Haraldssenem [27]. Uvedení autoři pro čištění použitých rozpouštědel použili filtrační články plněné aktivním uhlím, Scott pak uhlí kombinoval s blíže neurčenými iontoměniči. Zatímco Scott tyto elementy použil pro čištění vodně-alkoholických směsí, Kaiser s Haraldssenem takto čistili fluorované uhlovodíky. Tito autoři zjistili, že účinnost záchytu látek typu G či yperitu není za jimi použitých aplikačních podmínek úplná, viz. údaje v následující tabulce.

Tabulka 8 Účinnost záchytu otravných látek na filtračním článku z aktivního uhlí [12]

Rozpouštědlo použité k extrakci BChL	**Otravná látka**			
	GB	**GD**	**HD**	**VX**
	Hmotnostní procenta látky zachycené na aktivním uhlí (tj. účinnost separace)			
Vertrel MCA+	0,43	0	30	100
Vertrel XF	28	53	100	100
Vertrel XP-10	0	3,1	100	100
HFE-7100	52	68	96	100
HFE-7200	69	76	92	100
Cyklohexylpyrrolidon	0	0,75	7,9	-

Opluštil a spol. [44] ověřovali způsob čištění extrakčního (organického) rozpouštědla (chemi)sorpcí látek na ionexových pryskyřicích. Výsledky pokusných prací ukázaly, že separace yperitu i látky VX touto cestou je schůdná, pro záchyt somanu však nebyl nalezen vhodný typ iontoměniče. Pro experimenty byly použity dva typy ionexů. Silně kyselý katex Dowex 50W a silně bazický anex Dowex 1. Použité iontoměniče byly převedeny na tyto formy:

- katex Dowex 50W: H^+, Ag^+ a UO_2^{2+};
- anex Dowex 1: OH^-.

Účinnost ionexů byla ověřována na roztocích BChL v isopropylalkoholu s různým přídavkem vody. Autoři zjistili, že reaktivita ionexů je poměrně výrazně závislá na obsahu vody přítomné v rozpouštědle a z výsledků vyvodili závěr, že použité směsné rozpouštědlo by mělo obsahovat alespoň 10 % vody.

Korotchenko a Gagné [45] použili pro recyklaci HFE-7100 monolitické porézní polymery na bázi ethylendiaminu a diethyltriaminu. Účinnost záchytu 2-chlorethyl fenyl sulfidu (simulant yperitu) dosahovala hodnot až 97 %, a to v závislosti na teplotě.

2.5 TEORETICKÁ VÝCHODISKA DEKONTAMINACE CITLIVÝCH KOMPONENT EXTRAKČNÍM POSTUPEM

2.5.1 Kinetika extrakce otravné látky z polymerní matrice do kapaliny

BChL, která se nachází v pevné matrici, je desorbována do proudící kapaliny, je-li na fázovém rozhraní koncentrační spád. Rychlost difuse látky polymerní matricí je možno popsat rovnicí difuse.

Ta má pro případ rovnoměrně kontaminovaného vzorku tvar:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \tag{1}$$

kde D je difusní koeficient a c je koncentrace difundující látky.
nebo pro případ kontaminace kapkou:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\left(rD \frac{\partial c}{\partial r} \right) \tag{2}$$

kde r je poloměr kapky.

Pro přenos látky fázovým rozhraním z prostředí A do prostředí B musí být v tomto místě splněna okrajová podmínka:

$$-F(c_s, t) = -D_a \frac{\partial c_a}{\partial x} = D_b \frac{\partial c_b}{\partial x} \tag{3}$$

kde index a se vztahuje např. k pevné matrici A, index b např. ke kapalnému prostředí B.

V proudící kapalině se při rozhraní s pevným povrchem vytvoří laminární vrstvička o tloušťce δ, přes kterou musí otravná látka difundovat. Na straně pevné fáze se vytvoří koncentrovaný roztok, na opačné straně je koncentrace rovná koncentraci látky v proudícím roztoku. Difusi otravné látky touto vrstvičkou je možno počítat obdobně, jako se počítá přechod rozhraním dvou pevných fází. Pokud ale zjednodušeně předpokládáme, že v této vrstvičce existuje lineární koncentrační spád, pak je možno psát:

$$-D_a \frac{\partial c_a}{\partial x} = D_b \frac{\Delta c}{\delta} = \beta . \Delta c \tag{4}$$

kde Δc je rozdíl mezi koncentrací nasyceného roztoku při fázovém rozhraní a koncentrací v proudícím roztoku.

Konstantu $ß = D_b / \delta$, která vyjadřuje koeficient přenosu hmoty, je možno stanovit experimentálně. Tento výsledek je možno porovnat s okrajovou podmínkou pro odpařování látky z povrchu [46]:

$$-D \frac{\partial c}{\partial x} = \alpha . (c_0 - c_s) \tag{5}$$

kde c_s je koncentrace na fázovém rozhraní a c_0 je koncentrace, která by se ustálila v rovnováze s okolním prostředím.

Při výpočtu desorpce BChL z pevné matrice je tedy možno uvažovat tuto okrajovou podmínku. Pro výpočet je ovšem potřebná znalost tloušťky vrstvičky kapaliny δ a hodnoty difusního koeficientu D_b. U proudícího rozpouštědla je tloušťka laminární vrstvičky závislá na drsnosti pevného povrchu a udává se pro ni vztah:

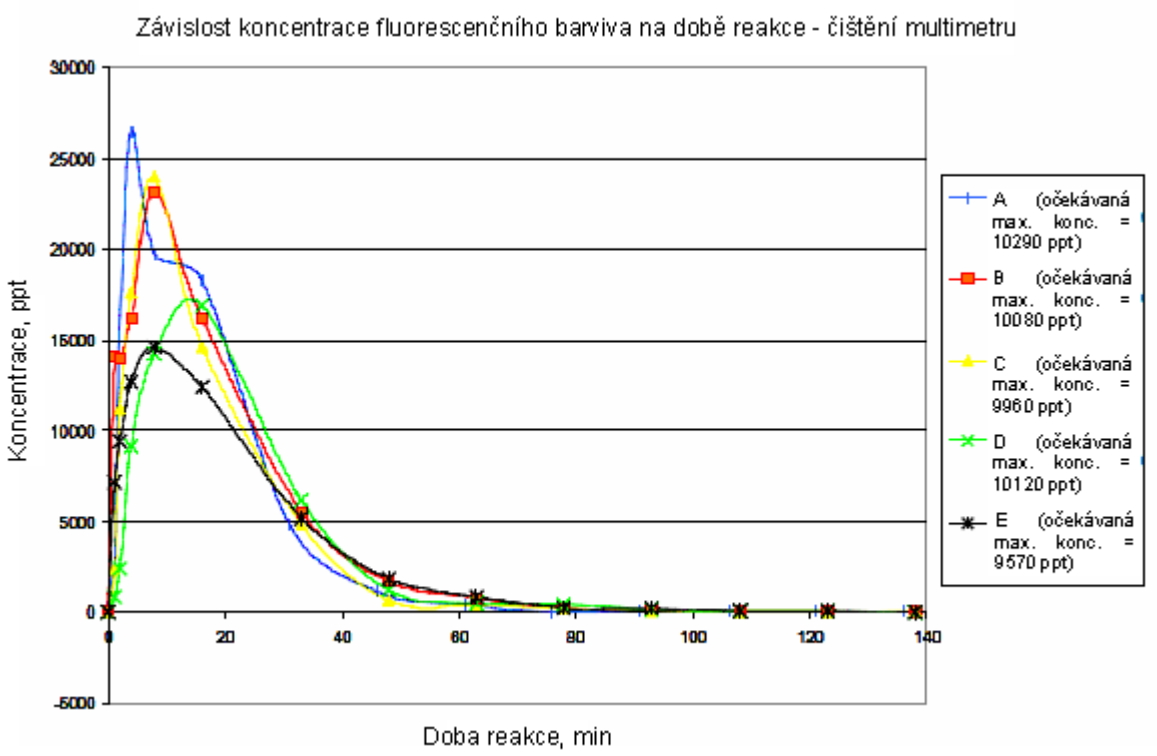
$$\delta = \frac{d_{ekv} \sqrt{\frac{8}{\lambda}}}{Re} \tag{6}$$

kde d_{ekv} je ekvivalentní průměr potrubí, kterým rozpouštědlo proudí, λ je koeficient tření.

Koeficient tření má v laminárním proudu hodnotu $\lambda = 64/Re$ a v turbulentním proudu $\lambda = 0{,}316\ Re^{-0,25}$. Jestliže je střední výška nerovností povrchu vyšší ($\lambda > d_{ekv}\ (Re/\ 27)^{-7/8}$), pak hodnota koeficientu λ závisí na výšce nerovností: $\lambda = 0{,}12\ (r\ /\ \varepsilon)^{-0,25}$. *Re* je Reynoldsovo číslo $Re = \frac{u.d.\rho}{\eta}$, kde *u* je rychlost proudící kapaliny, symbol *d* značí charakteristický lineární rozměr, např. (ekvivalentní) průměr potrubí, ρ je hustota a η dynamická viskozita kapaliny.

2.5.1.1 Difuse kontaminantu do čisticí lázně v zařízení pro dekontaminaci citlivé elektroniky podle Kaisera a Haraldsena

Ve výše popsaném zařízení pro dekontaminaci citlivých elektronických zařízení podle Kaisera a Haraldsena [26] byly prováděny pokusy čištění elektroniky kontaminované modelovými kontaminanty. Na obrázku 9 je uveden časový průběh koncentrace.



Obrázek 9 Průběh koncentrace vyextrahovaného kontaminantu v rozpouštědle.
Užité kontaminanty:
A – 0,07 g čistého silikonového oleje;
B – 0,08 g fluorovaného oleje zahuštěného SiO_2;
C – 0,07 g tributylftalátu zahuštěného Paraloidem (spodní strana);
D – totéž, horní strana;
E – 0,07 g fluorovaného oleje zahuštěného Paraloidem [26]

Jednotlivé křivky odpovídají různým druhům kontaminace elektroniky. Křivky vykazují vzestupnou a sestupnou část. V první fázi roste koncentrace kontaminantu v lázni jeho extrakcí ze znečištěných elektronických přístrojů a rychlost procesu je určována vysokým koncentračním spádem na rozhraní rozpouštědla s kontaminovaným povrchem. Protože je ale rozpouštědlo kontinuálně přečerpáváno přes filtr, ve druhé (sestupné oblasti křivek) koncentrace kontaminantu v lázni postupně klesá, protože koncentrace kontaminantu v lázni je do-

plňována extrakcí z kontaminovaných povrchů pomaleji. Křivky jsou tedy výsledkem dvou procesů, z nichž každý představuje přestup hmoty ze stacionárního do proudícího prostředí nebo naopak.

Závislost rychlosti extrakce kontaminantu na koncentračním spádu popisuje vztah:

$$\frac{dG}{d\tau} = k.\Delta c \tag{7}$$

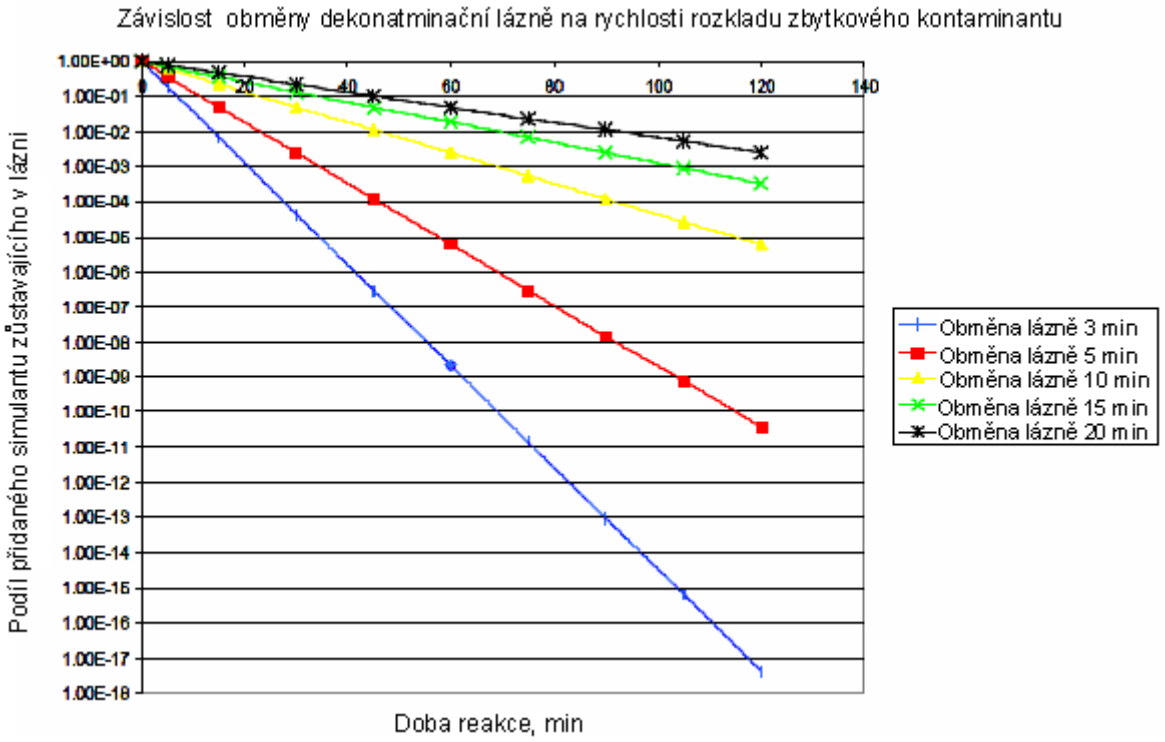
Tento vztah je podobný vztahu pro rychlost reakcí 1. řádu:

$$\frac{dc}{d\tau} = k.c \tag{8}$$

Separací proměnných a integrací v případě dějů kinetiky 1. řádu lze získat:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k.\tau \tag{9}$$

Na dalším obrázku 10 je vynesen logaritmus koncentrace simulantu v lázni jako podíl z celkového množství simulantu na kontaminovaných předmětech v závislosti na čase pro různé rychlosti výměny kontaminovaného rozpouštědla čistým rozpouštědlem, vystupujícím z filtru.



Obrázek 10 Časový průběh logaritmu relativní koncentrace kontaminantu v lázni pro různé rychlosti obměny rozpouštědla [26]

Vzhledem k podobnosti extrakce s dějem kinetiky 1. řádu můžeme směrnici časového průběhu závislosti logaritmu relativní koncentrace kontaminantu v lázni pokládat za koefi-

cient přenosu hmoty. Z provedených měření je zřejmé, že se nemění ani lineární rozměr čištěného předmětu ani difúzní koeficient, přičemž Reynoldsovo číslo je úměrné rychlosti obměny lázně.

Z uvedených poznatků pro přenos látky z pevné fáze do proudícího média nebo pro zachycování látky z proudícího média na pevné fázi vyplývá, že:

- styčný povrch zúčastněných fází by měl být co největší,
- koncentrační gradient při pevném povrchu by měl být co největší,
- rychlost proudícího média by měla být co největší,
- doba extrakce by měla být dostatečně dlouhá.

V popisovaném zařízení byl objem ponorné lázně asi 20 až 50 litrů. Při objemu lázně 30 litrů by obměna lázně jednou za 3 minuty představovala průtokovou rychlost 10 $l.min^{-1}$, obměna jednou za 20 minut odpovídá průtokové rychlosti 1,5 $l.min^{-1}$. Takovou rychlost obměny lázně musí zabezpečit filtrační zařízení.

2.5.2 Vliv teploty na rychlost extrakce

Jedním z faktorů, který může ovlivňovat rychlost extrakce je teplota. Dle modifikované Arrheniovy rovnice lze závislost difusního koeficientu na teplotě popsat podle následujícího vztahu:

$$D_t = D_0 . e^{-\frac{E_D}{R.T}} \tag{10}$$

kde D_t je difusní koeficient, D_0 je pre-exponenciální parametr, E_D je aktivační parametr, R je univerzální plynová konstanta a T je absolutní teplota.

Z uvedené rovnice je zřejmé, že s rostoucí teplotou se bude zvyšovat hodnota difusního koeficientu.

Maximální dosažitelná koncentrace BChL v kontaminované matrici je lineárně závislá na teplotě a lze ji vypočíst dle obecného vzorce:

$$c_{max,s} = c_{max,0} + k_{c\,max} T \tag{11}$$

kde $c_{max,0}$ a $k_{c,max}$ jsou regresní parametry lineární závislosti a T je absolutní teplota.

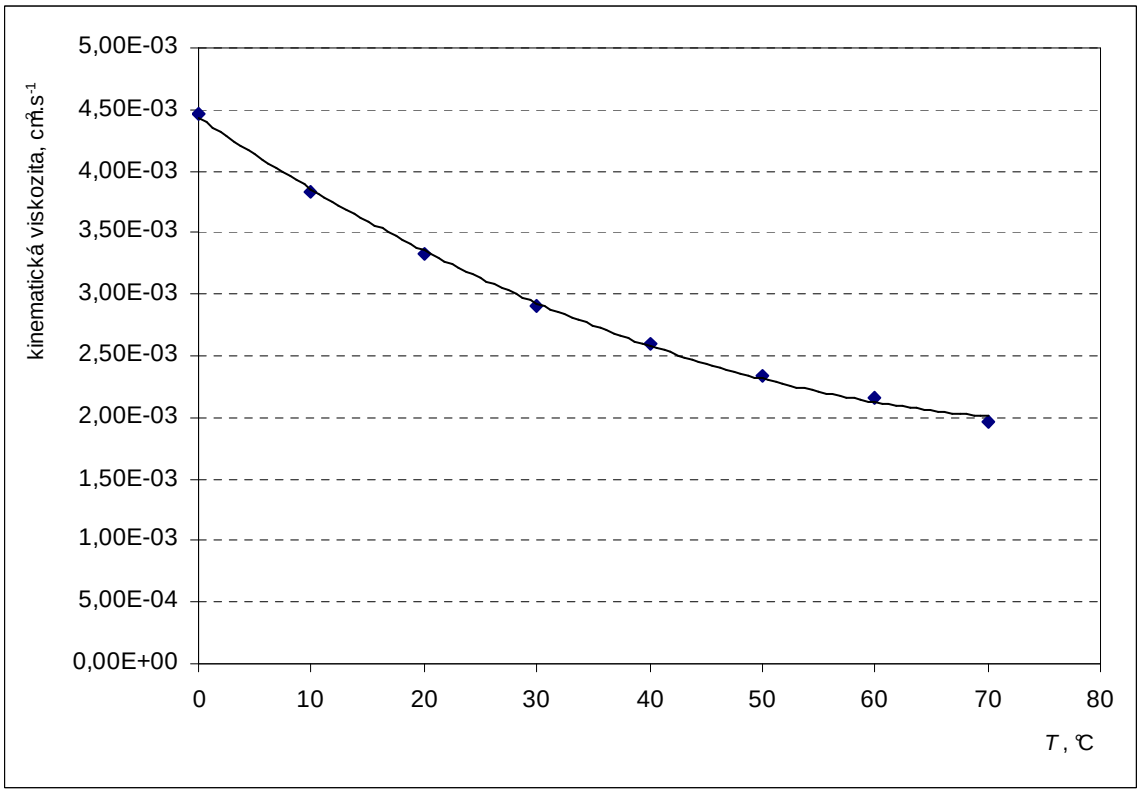
Na teplotě je závislá také viskozita vytipovaného rozpouštědla HFE-7200. Při výpočtu tloušťky laminární vrstvy (rovnice 6) je proto důležité znát hodnotu kinematické viskozity použitého rozpouštědla pro danou teplotu, protože je zahrnuta v Reynoldsově čísle. Z firemní literatury výrobce rozpouštědla HFE-7200, *fy*. 3M byla převzata data o teplotní závislosti dynamické viskozity a ze známé hodnoty hustoty rozpouštědla pro danou teplotu pak byla vypočtena kinematická viskozita. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 9 a na obrázku 11.

Tabulka 9 Hodnoty dynamické a kinematické viskozity HFE-7200 v závislosti na teplotě

Teplota (°C)	Dynamická viskozita (Pa.s)	Hustota ($g.cm^{-3}$)	Kinematická viskozita ($cm^2.s^{-1}$)
0	$6{,}60\times10^{-4}$	1,48	$4{,}46\times10^{-3}$
10	$5{,}60\times10^{-4}$	1,46	$3{,}84\times10^{-3}$
20	$4{,}80\times10^{-4}$	1,44	$3{,}33\times10^{-3}$
30	$4{,}10\times10^{-4}$	1,41	$2{,}91\times10^{-3}$
40	$3{,}60\times10^{-4}$	1,39	$2{,}59\times10^{-3}$
50	$3{,}20\times10^{-4}$	1,37	$2{,}34\times10^{-3}$
60	$2{,}90\times10^{-4}$	1,34	$2{,}16\times10^{-3}$
70	$2{,}60\times10^{-4}$	1,32	$1{,}97\times10^{-3}$

Aby bylo možno kinematickou viskozitu vypočítat pro libovolnou teplotu (*t*, °C), byla odečtená data, viz. tabulka 8, proložena aproximačním polynomem ve tvaru:

$$y = 3{,}8738\times10^{-7}x^2 - 6{,}1755\times10^{-5}x + 4{,}4330\times10^{-3} \quad (12)$$



Obrázek 11 Závislost kinematické viskozity HFE-7200 na teplotě

2.5.3 Šíření ultrazvukových vln v tekutině

Při posuzování role ultrazvukového vlnění na účinnost extrakce BChL z kontaminovaných předmětů do organického rozpouštědla je vhodné popsat šíření akustických vln v kapalině. Zvukový signál, šířící se kapalinou, je uspořádaný kmitavý pohyb molekul, který je přenášen působením sil, jimiž na sebe molekuly vzájemně působí. Je to tedy vlnění molekul, které záleží na střídavém zhušťování a zřeďování tekutého prostředí a jehož rychlost závisí na okamžitých podmínkách (např. ve vzduchu na tlaku, teplotě, vlhkosti). Fázová rychlost šíření těchto vln se označuje jako rychlost šíření zvuku v daném prostředí.

Zvukové vlny se šíří různými prostředími různou rychlostí a přitom se zeslabují. Jejich intenzita se snižuje šířením na větší a větší vlnoplochy, částečným pohlcováním (absorpcí) v prostředí a při odrazu na tělesech. Při podélném vlnění, jímž se zvuk šíří, kmitají jednotlivé částice prostředí uspořádaně podél jistých středních poloh. Vychýlení u objemového elementu prostředí od této střední klidové polohy při vlnění se označuje jako akustická výchylka. Jedná-li se o rovinnou harmonickou vlnu, pak okamžité polohy molekul lze popsat vztahem:

$$u = u_0 . \sin \omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \tag{13}$$

kde u_0 je amplituda vlnění, x je vzdálenost od klidové polohy molekuly, c rychlost šíření zvuku v daném prostředí, t je čas.

Okamžitá akustická rychlost kmitání molekul, $\partial u/\partial t$, je:

$$v = v_0 . \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \tag{14}$$

kde $v_0 = \omega u_0$ je amplituda akustické rychlosti.

Nešíří-li se kapalinou zvuk, je v ní všude stejný tlak p. Postupuje-li však kapalinou zvuková vlna, projevuje se v ní navíc akustický tlak šířící se vlny:

$$p_a = \rho . c . \omega . u_0 . \cos \omega . \left(t - \frac{x}{c} \right) \tag{15}$$

kde ρ je hustota kapaliny.

Výraz $\rho c \omega u_0 = p_0$ se označuje jako amplituda akustického tlaku. Intensitu akustického pole rovinné zvukové vlny (sílu zvuku) definujeme výrazem:

$$I = \frac{1}{2} . p_0 . v_0 = \frac{1}{2} . \frac{p_0^2}{\rho . c} = \frac{1}{2} . \rho . c . v_0^2 \tag{16}$$

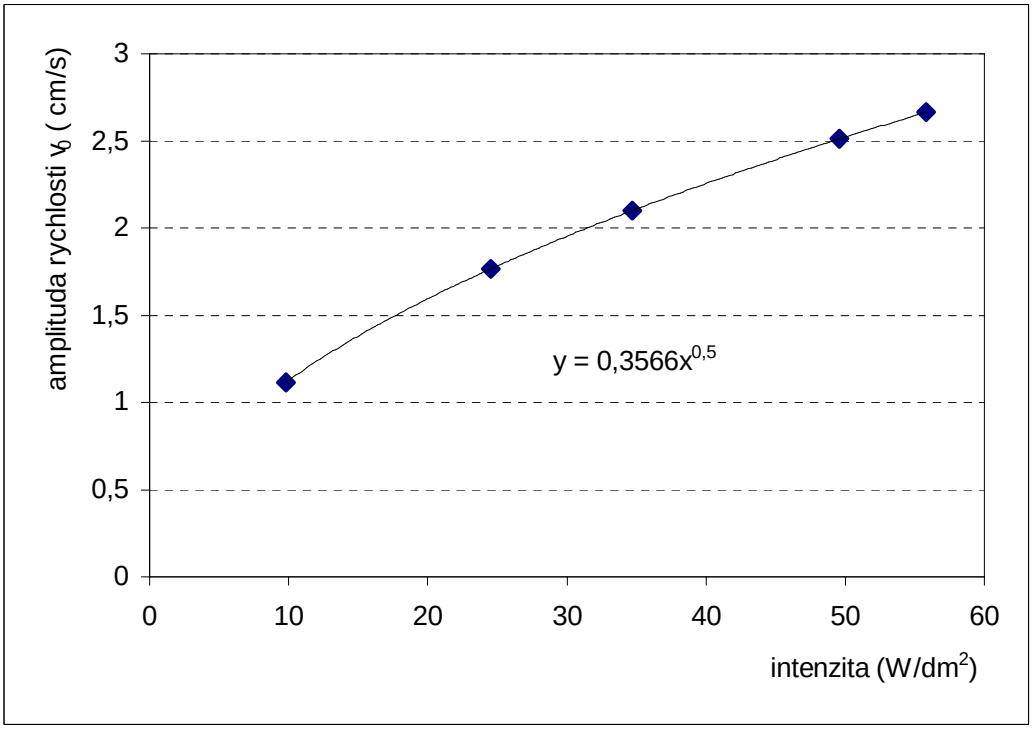
Intensita akustického pole se zpravidla udává v $\mu W.cm^{-2}$.

Výkonem zvuku se rozumí energie, která projde za jednotku času plochou S, to je $P = IS$, pokud ovšem má zvuk v celé ploše stejnou intensitu I, jinak je nutno integrovat.

Pro představu o možných hodnotách amplitudy rychlosti ultrazvukové vlny při dekontaminaci citlivé techniky byl sestrojen graf zobrazený na obrázku 12.

Na základě vztahu mezi intensitou akustické vlny a její amplitudou rychlosti byly odhadnuty hodnoty amplitudy rychlosti zvukové vlny v rozpouštědle HFE-7100, které pro dekontaminaci citlivé techniky ověřili např. Kaiser a kol. [47]. Pro dekontaminaci se doporučuje užít ultrazvuk s hustotou energie nejméně 15 $W.dm^{-3}$ o frekvenci od 40 do 170 kHz. Pro výpočet

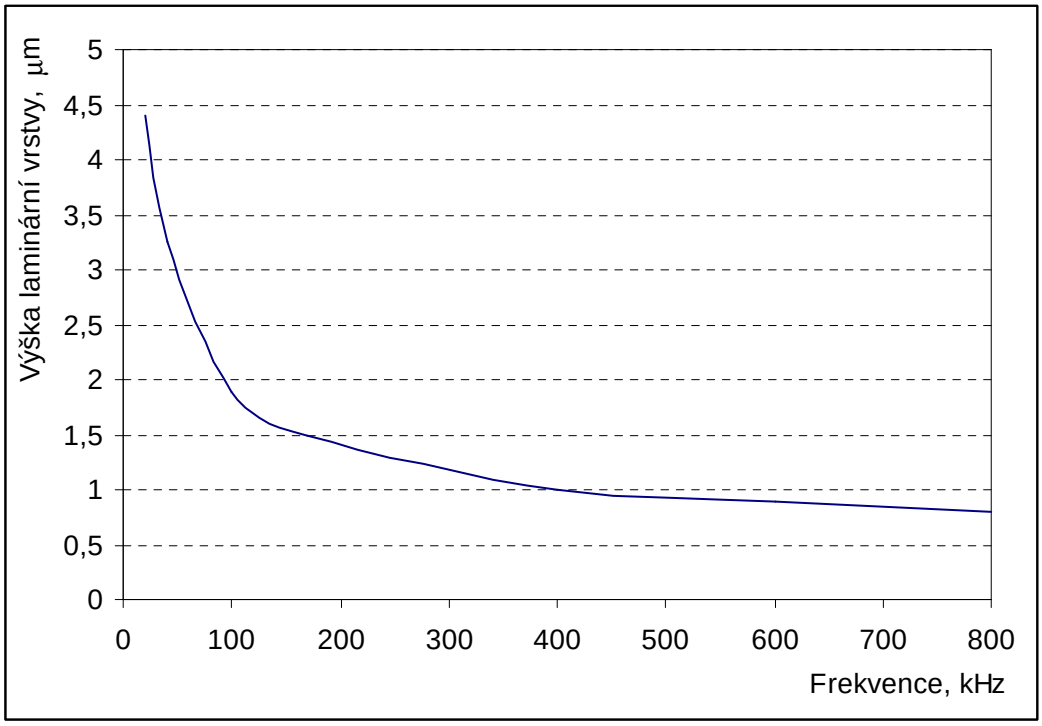
amplitudy rychlosti ultrazvukové vlny je třeba znát hustotu kapaliny ρ a rychlost zvuku c v ní. Při sestrojování grafu byly užity tyto hodnoty: ρ = 1,43 g.cm^{-3} a c = 11 000 m.s^{-1}.



Obrázek 12 Závislost amplitudy rychlosti ultrazvuku (cm/s) na jeho intensitě (W/dm^2) v rozpouštědle HFE-7100

2.5.3.1 Ovlivnění tloušťky laminární vrstvičky v kapalině ultrazvukem

Awad a Nagarajan [48] uvádí, že tloušťka laminární vrstvy při povrchu předmětů je funkcí ultrazvukové frekvence v nádrži. Čím vyšší je frekvence ultrazvuku, tím tenčí je laminární vrstva (obrázek 13). Laminární vrstva (v těsné blízkosti povrchu, kam zvuk nepronikne) je v podstatě bez pohybu. Při frekvenci 40 kHz je výška laminární vrstvy docela silná (2,8 μm). Jak se frekvence zvětšuje, laminární vrstva se snižuje, což umožňuje kapalině dostat se blíže k povrchu Například při 400 kHz je laminární vrstva snížena na 0,98 μm.



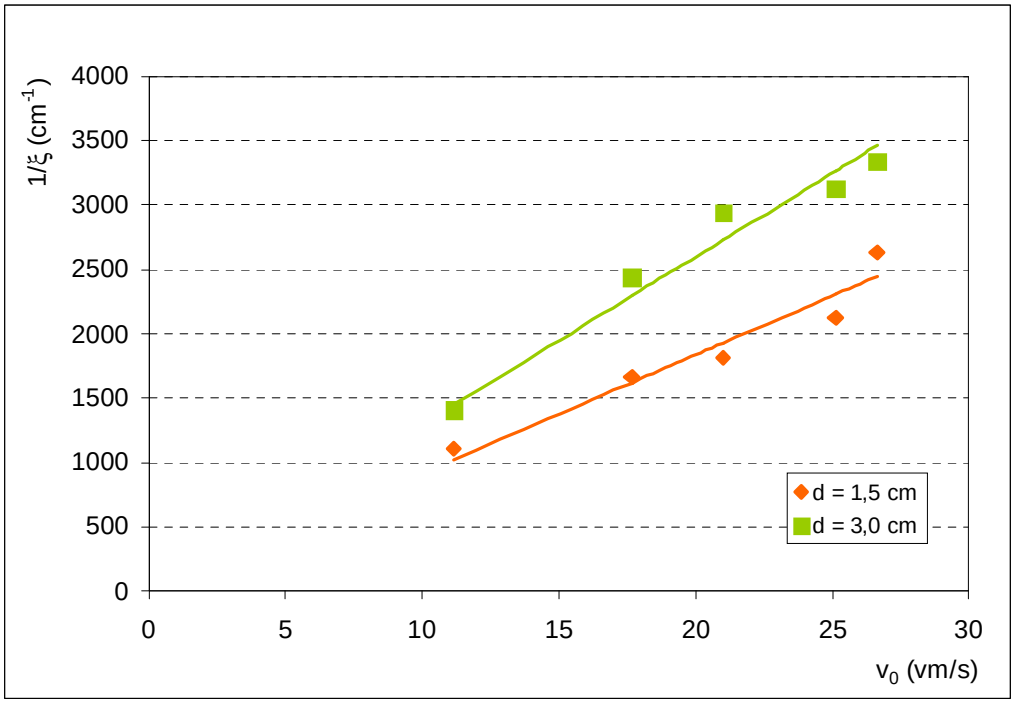
Obrázek 13 Závislost výšky laminární vrstvy rozpouštědla na frekvenci [48]

Vliv ultrazvukového vlnění na tloušťku vrstvičky kapaliny při fázovém rozhraní, ve které probíhá přenos látky z pevné fáze do míchané kapaliny difusí, studovali Booth aj. [49]. Uvedení autoři studovali rychlost rozpouštění *p*-chloranilu v alkalickém vodném roztoku. Reakce probíhá vícestupňově přes tři meziprodukty, přičemž o prvním meziproduktu se předpokládá, že má životnost jen několik mikrosekund a katalýzou OH^- ionty přechází na druhý meziprodukt, který je v rovnováze s meziproduktem třetím. Následuje pomalá hydrolýza na chloranilátový dianion. V případě rozpouštění, kdy ionty OH^- musí k povrchu pevného chloranilu difundovat vrstvičkou o tloušťce δ, je rychlost reakce řízena vztahem:

$$\text{tok (mol.cm}^{-2}\text{.s}^{-1}) = k_{het}\,[OH^-]_o \qquad (17)$$

kde k_{het} (cm.s^{-1}) je mezifázová rychlostní konstanta a index „o“ se vztahuje na koncentraci v roztoku těsně při tuhém povrchu.

Pro monokrystal *p*-chloranilu je $k_{het} = 3{,}8\times10^{-4}$ cm.s^{-1}, pro chloranil ve formě lisovaných tablet $k_{het} = 1{,}1\times10^{-3}$ cm.s^{-1}. Ionty OH^- se nespotřebovávají jen na fázovém rozhraní, ale i v difusní vrstvě. Koncentraci jednotlivých částic autoři počítali z kinetických rovnic pozorované reakce a řešením tohoto systému rovnic jim vyšly pro tloušťku δ pro dvě různé vzdálenosti *d* zdroje ultrazvuku od pevného povrchu hodnoty, které jsou vyneseny na obrázku 14. Ten znázorňuje závislost hodnoty $1/\delta$, která je přímo úměrná koeficientu přenosu hmoty β, na amplitudě rychlosti ultrazvuku $v_0 = (2I / \rho c)^{0.5}$ v okolí zdroje ultrazvuku.



Obrázek 14 Vztah mezi amplitudou rychlosti a ultrazvukové vlny a tloušťkou difusní vrstvičky kapaliny při fázovém rozhraní

Intensita akustického pole klesá se vzdáleností od zdroje a tím klesá i lokální amplituda rychlosti. Z grafu je vidět, že závislost koeficientu přenosu hmoty $\beta = D/\delta$, který určuje rychlost transportu difundující látky z pevné fáze do kapaliny, na amplitudě akustické rychlosti v místě zdroje, je lineární. Je tedy možno psát:

$$\beta = konst.v_0 \qquad (18)$$

přičemž hodnota konstanty je závislá na vzdálenosti fázového rozhraní od zdroje akustických kmitů. S rostoucí vzdáleností od zdroje d intensita vlnění slábne a zmenšuje se tedy i amplituda rychlosti vln. Tloušťka difusní vrstvičky roste. Lze ukázat, že v daném případě hodnota $1/\delta$, která je úměrná koeficientu přenosu hmoty β, rostla úměrně s odmocninou vzdálenosti zdroje kmitů a s amplitudou rychlosti vlnění v blízkosti zdroje podle vztahu:

$$\frac{1}{\delta} = 75.\sqrt{d}.v_0 \qquad (19)$$

Tomuto vztahu odpovídají přímky proložené experimentálními body.

Dosadíme-li tedy při výpočtu Reynoldsova čísla za rychlost amplitudu akustické rychlosti ultrazvuku v_0, můžeme popsat transport difundující látky difusní vrstvičkou standardně pomocí mocniny Reynoldsova čísla. Autoři citovaného článku však ukázali, že mechanismus fázového přenosu může být komplikován podílem kavitace, která se začíná uplatňovat při vyšších intensitách ultrazvukového pole po překročení kavitačního prahu. Při větší intensitě ultrazvuku pozorovali na ploše monokrystalu chloranilu erozi, která urychluje fázový transport a mění jeho mechanizmus.

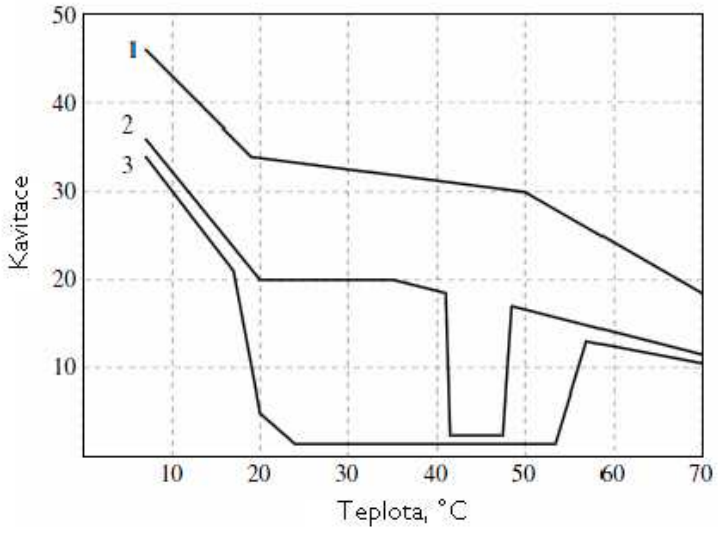
Kinetiku extrakce za účasti ultrazvuku řeší také několik publikací, zabývající se extrakcí rozpustných frakcí z rostlinného materiálu [50 - 52]. Publikované vztahy však popisovaly prů-

běh extrakce jen v pozdějších fázích tohoto procesu. Také mechanismus extrakce rostlinných materiálů je specifický v tom, že fázové rozhraní (buněčná stěna) představuje difusní odpor, takže tento popis nelze aplikovat na dekontaminaci citlivých materiálů.

2.5.3.2 Kavitace

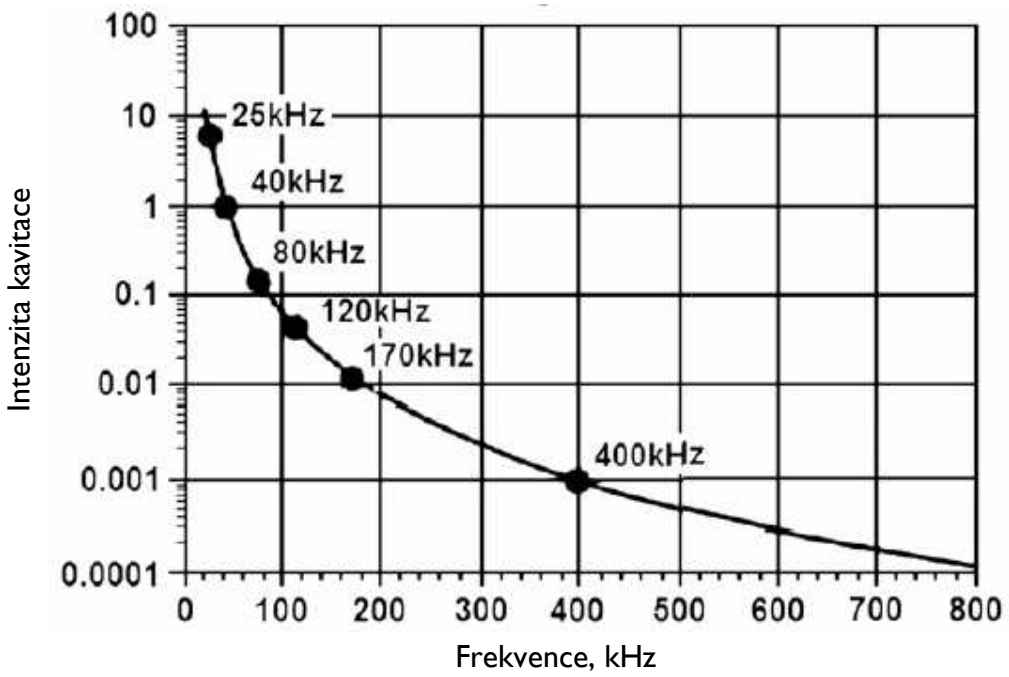
Kavitace je množina jevů spojená se vznikem, růstem a zánikem dutin v kapalině. V důsledku působení ultrazvukových vln na kapalinu dochází lokálně k periodickému zhušťování a zřeďování kapaliny. Při poklesu tlaku dochází v určitých místech kapaliny ke vzniku bublinek vakua (neviditelné pouhým okem), které jsou do určité míry vyplněné parou, plynem nebo jejich směsí. Při následném nárůstu tlaku dochází k jejich kolapsu, implosi, doprovázené prudkým zvýšením tlaku a teploty. Lokální nárůst teploty, spojený s tímto dějem, se odhaduje až na 3000 °C a tlaky v oblastech stovek MPa v nanosekundových časových úsecích. Kavitace se objevuje, když amplituda budící akustické vlny dosáhne určité hodnoty, která se nazývá kavitační práh. Míra kavitace závisí na teplotě, na obsahu rozpuštěného plynu a také na výšce sloupce kapaliny v čistící aparatuře. Při vytváření kavit dochází k narušování chemických vazeb a ke vzniku radikálů, například ve vodě radikálů OH•, což je podstata sonochemických reakcí. Výsledkem tvorby kavit je, že při fázovém rozhraní dochází k erozi pevné fáze. Laminární stacionární vrstvička kapaliny při tuhém povrchu je tedy ultrazvukovými vlnami jednak rozkmitávána a jednak je při fázovém povrchu narušována kavitací [53, 54].

Neimczewski [55] studoval vznik a intenzitu kavitace ve vodní ultrazvukové lázni v závislosti na teplotě a výkonu ultrazvuku. Nejvyšší intenzity kavitace bylo dosaženo při nejnižší teplotě (7 °C), viz obrázek 15. Poté kavitace do teploty asi 20 °C klesala prudce a od této teploty klesala pomalu. Křivka (2) se náhle ohýbá při 41 °C a kavitace se zmenšuje z 18 na 2 jednotky. Při 48 °C se křivka vrací k původnímu průběhu. Podobné přerušení kavitace, ale v mnohem větším teplotním rozmezí, bylo pozorováno u křivky (3). V tomto případě byla kavitace přerušena v oblasti teplot 18 až 54 °C. Dle autora je výklad tohoto jevu následující: Při obsahu vzduchu 18 $ml.l^{-1}$ a výkonu ultrazvuku 570 W (a více při 530 W) je zde určitá oblast teplot, kdy výkon ultrazvuku nestačí překročit kavitační práh.



Obrázek 15 Intenzita kavitace ve vodovodní vodě s počáteční teplotou 5°C, deoxidované 0,1% $Na_2S_2O_3$ v závislosti na teplotě, úrovně výkonu ultrazvuku: (1) ~900W, (2) ~ 570 W, a (3) ~530 W (na 30 l lázně) [55]

Kavitace je kromě teploty a výkonu ultrazvuku závislá také na frekvenci ultrazvuku [48]. Při nízkých hodnotách frekvence je intenzita kavitace větší, zatímco při vyšších hodnotách frekvence se intenzita kavitace zmenšuje (viz. obrázek 16).



Obrázek 16 Závislost intenzity kavitace na frekvenci ultrazvuku [48]

Kavitace se využívá i k čištění povrchů. Při ultrazvukovém čištění dochází ke kombinaci efektu kavitace kapaliny s chemickým působením obsažených účinných látek na povrch čištěného předmětu. Implose kavitačních bublinek vytváří energii, která uvolňuje z povrchu čištěného předmětu nečistoty. Účinnost čištění závisí na počtu implodujících bublin a na síle jejich implose [56].

2.5.3.3 Ultrazvuková zařízení

Ultrazvuková zařízení, využitelná pro náš účel, jsou dodávána ve dvou typových provedeních. Prvním typem jsou ultrazvukové lázně, které se komerčně vyrábí buď pro laboratoře, nebo například pro průmyslové čištění. Objemy a výkony těchto lázní mohou nabývat nejrůznějších hodnot od malých zařízení až po ultrazvukové lázně o objemu několik desítek litrů. Druhým typem jsou tyčová ultrazvuková zařízení, která se skládají z elektrického zdroje a sonifikátoru. Sonifikátor je pak složen z piezoelektrického měniče, ve kterém dochází k přeměně elektrické energie na mechanické kmity a vlnovodu, kde dochází ke zvětšení amplitudy mechanického kmitu. Vlnovody mohou mít různé tvary (kuželový, exponenciální, katenoidální, fourierovský nebo stupňovitý), které určují amplitudu výchylky na jeho zakončení a také jeho mechanické napětí [57].

Někteří autoři se zabývali rozložením lokální intenzity ultrazvukového pole ultrazvuku. Klíma a spol. [58] například řešili rozložení intenzity ultrazvuku v lázni numerickou simulací. Počítačovou simulací oscilace kavitačních bublin ve vodě v přítomnosti ultrazvukových vln se zabývali i Yasui aj. [59]. Jejich výpočty odhalily, že charakteristické vlastnosti bublin jsou závislé na typu reaktoru, totiž, jedná-li se o reaktor s tyčovým vlnovodem (horn) nebo o pole se stojatými vlnami. Je-li akustická amplituda větší, bubliny většinou obsahují vodní páru, i když

nakonec implodují a teplota uvnitř bublin při jejich kolapsu je poměrně nízká. Naproti tomu, je-li akustická amplituda poměrně nízká, bubliny obyčejně obsahují nekondenzovatelný plyn a při jejich kolapsu teplota poměrně značně stoupne. V sonochemickém reaktoru s tyčovým vlnovodem jsou dominantní bubliny prvního typu, protože se mnoho bublin vytvoří v blízkosti nástavce vlnovodu, kde je akustická amplituda vysoká. Naproti tomu v reaktoru se stojatými akustickými vlnami jsou dominantní bubliny druhého typu v oblastech s poměrně nízkou amplitudou.

Obrázek 17 Příklad sonifikátoru se stupňovitým vlnovodem [57]

Matematické modelování rozložení intenzity ultrazvuku v lázni je poměrně obtížné a není jediným způsobem objasnění této otázky. Hodnett [60] se zabýval zjišťováním rozložení úrovně akustického pole v kapalině v nádobě experimentálně, a to pomocí referenční nádoby, kde byly umístěny podvodní mikrofony s piezoelektrickým válcovým prvkem.

3 CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Cílem dizertační práce bylo:

(a) stanovit pomocí experimentálního zařízení rychlost extrakce v závislosti na třech operačních faktorech: rychlosti průtoku rozpouštědla, teplotě a výkonu ultrazvuku;

(b) vypracovat matematický model, popisující (co možná nejpřesněji) procesy, které se účastní extrakčního postupu a pomocí tohoto matematického modelu určit difusní charakteristiky, míru vlivu teploty a ultrazvuku na extrakční postup;

(c) ověřit na vybraných typech a modelech výpočetní a komunikační techniky možnost použití vytipovaného rozpouštědla, teploty a ultrazvuku;

(d) ověřit možnost recyklace vybraného rozpouštědla.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 POUŽITÉ POMŮCKY

4.1.1 Přístroje a pracovní pomůcky

(a) plynový chromatograf 6890 N, *Agilent Technologies*, s detektorem FPDS, autoinjektorem [1] a podávacím karuselem [2];
(b) ultrazvuková lázeň, typ SONOREX SUPER 10P, *Bandelin Elektronic*;
(c) analytické váhy, typ SI-234A, *Denver Instrument*;
(d) vakuová sušárna, typ Vacucell, *BMT*;
(e) pipety s nastavitelným objemem dávkování (objem 100, 1000, 5000 µl), *Eppendorf Research*;
(f) osmikanálová digitální pipeta (objem 10 µl), *Socorex*;
(g) extrakční kyvety (nerez), *VVÚ, s.p. Brno*;
(h) průtočná extrakční cela, *VVÚ, s.p. Brno*;
(i) celoplastové zubové čerpadlo s externím chlazením, typ Eclipse 02, *Pulsafeeder*;
(j) vektorový frekvenční měnič, typ SK 500E, *Nord*;
(k) termostat, typ Thermo Haake DC10 + Haake W15, *Thermo Scientific*;
(l) průtokoměr, typ Rheotest PF 03;
(m) teploměr, *Exatherm*;
(n) automatická dávkovací stříkačka s odsávacím třícestným ventilem, typ Socorex 174, *Socorex Swiss*;
(o) stopky, typ Electronic Timer Clock, *MarienFeld*.

4.1.2 Bojové chemické látky

(a) sulfidický yperit, (bis(2-chlorethyl)sulfid), pro experimenty byla použita látka o čistotě 92,5 %, dále též HD;
(b) soman, (3,3´-dimethylbutan-2-yl)-methylfosfonofluoridát, dále též GD. Pro experimenty byla použita látka o čistotě 85,6 %;
(c) látka VX, S-[2-(diisopropylamino)ethyl]-O-ethyl-methylfosfonothioát. Pro práce byla použita látka o čistotě 82,9 %.

4.1.3 Chemikálie

(a) etoxynonafluorobutan (HFE-7200), *3M*;
(b) 2-trifluoromethyl-3-ethoxydodecofluorohexan (HFE-7500), *3M*;
(c) isopropylalkohol, p.a. *Merci*;
(d) Tit143 (směsný oxido-hydroxid Ti/Zn), *ČTC AP, a.s. Přerov*;
(e) silikagel impregnovaný dusičnanem stříbrným (obsah $AgNO_3$ 10 % hm.), *Sigma-Aldrich*.

---

[1] Typ G2613A *Agilent* 7683 Series
[2] Typ G2614A *Agilent* 7683 Series

4.1.4 Vzorky

(a) černá pryž, směs č. 162 (přírodní a syntetický butadienový kaučuk, obsah plniva (sazí) ca. 30 %), 50 × 50 × 2 mm, *MITAS Zlín*;
(b) ocelový plech třídy 11, 50 × 50 × 1 mm, *VVÚ, s.p. Brno*.

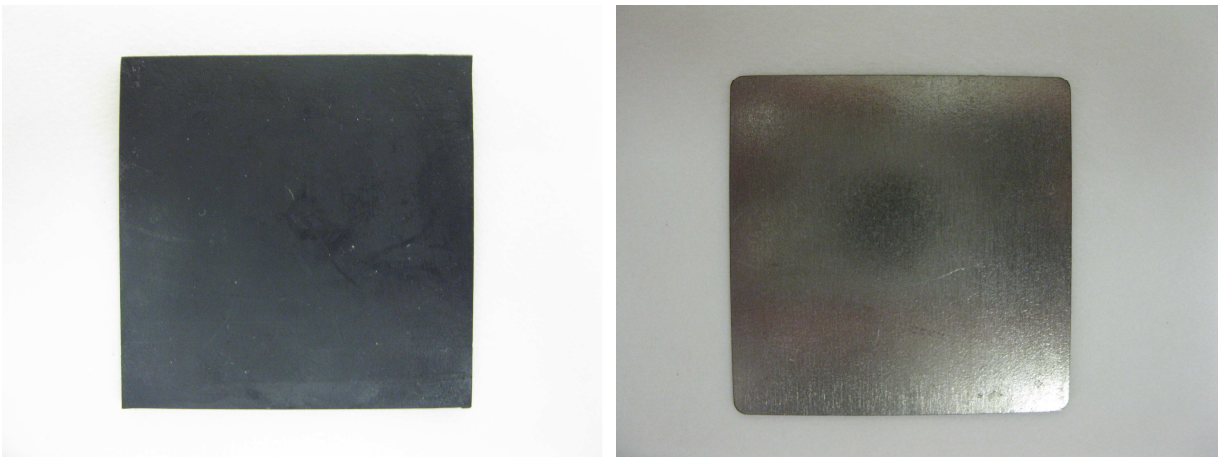
4.2 STANOVENÍ ROZPUSTNOSTI YPERITU V HFE-7200

Rozpustnost yperitu v rozpouštědle HFE-7200 byla měřena tak, že do vialek (objem 4 ml) byl dávkován yperit v množství 0,5 g a byly k němu přidány 2 ml rozpouštědla. Směs byla důkladně protřepána a ponechána po dobu ca. 10 hodin v termostatu. Poté byla opatrně odebrána spodní frakce rozpouštědla obsahující yperit a metodou GC/FPDS byl v rozpouštědle stanoven obsah yperitu. Před stanovením byla provedena kalibrace plynového chromatografu na směs yperit-rozpouštědlo. Měření rozpustnosti yperitu bylo provedeno při třech teplotách, a to 25, 35 a 50 °C.

4.3 STANOVENÍ PRŮBĚHU EXTRAKCE

Průběh extrakčních křivek byl měřen při různých hodnotách tří operačních faktorů:
(a) průtoku rozpouštědla;
(b) teplotě;
(c) výkonu ultrazvuku.

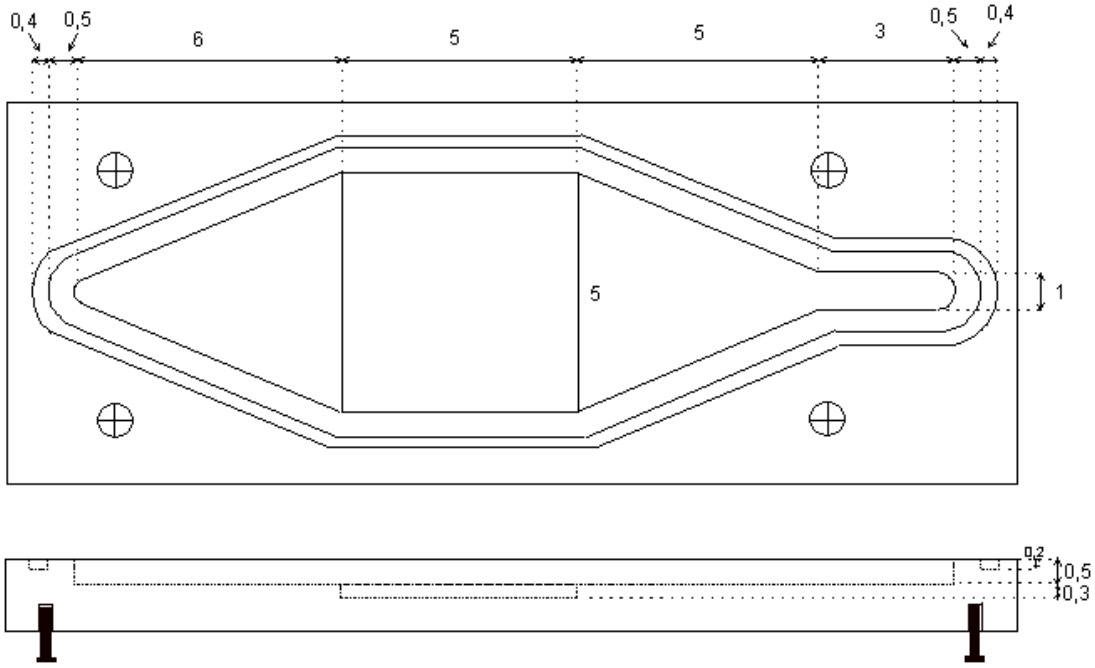
Zároveň byly tyto průběhy měřeny pro tři různé situace:
(a) rozpouštění kapek yperitu;
(b) desorpce yperitu z pryže;
(c) rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže.



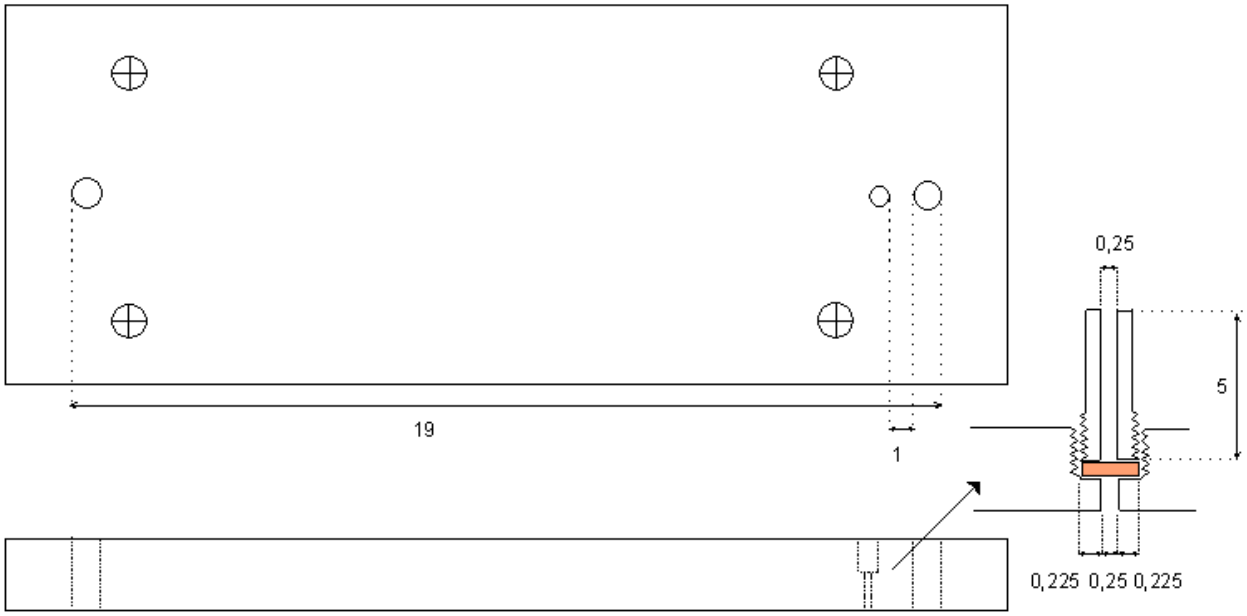
Obrázek 18 *Vlevo*: pryžový vzorek, *vpravo*: ocelový vzorek

Průběh extrakce byl měřen pomocí extrakční cely, která byla vyrobena dle vlastního návrhu. Jednalo se o průtočnou komoru, která se skládala ze dvou hliníkových dílů. Ve spodní části cely (obrázek 19) byl vyfrézovaný vlastní prostor cely o hloubce 0,5 cm. Uprostřed bylo sedlo pro vzorek 5 × 5 × 0,3 cm. Okolo tohoto prostoru byl pak malý žlábek pro těsnění. V horním dílu (obrázek 20) byly dva průřezy, jejichž rozpětí odpovídalo koncům vyfrézovaného prostoru a tvořily tak nápustnou a výpustnou část cely. Ve vzdálenosti 0,5 cm od jednoho z průřezu bylo odběrové místo znázorněné na detailu. Jednalo se o otvor o šíři 2,5 mm

ca. do půli tohoto dílu. Ve druhé půli byl závit o průměru 7 mm. Zde bylo umístěno septum. Nad ním byl zašroubovaný šroub o délce ca. 5 cm s vnitřním otvorem pro jehlu (2,5 mm). Odběrové místo bylo zvoleno tak, aby odebírané rozpouštědlo bylo co nejvíce homogenizováno. Odběr rozpouštědla byl prováděn pomocí automatické dávkovací stříkačky s odsávacím třícestným ventilem, jejíž jehla byla zavedena přes septum do extrakční cely.



Obrázek 19 Nákres dolního dílu extrakční cely, rozměry jsou uvedeny v centimetrech

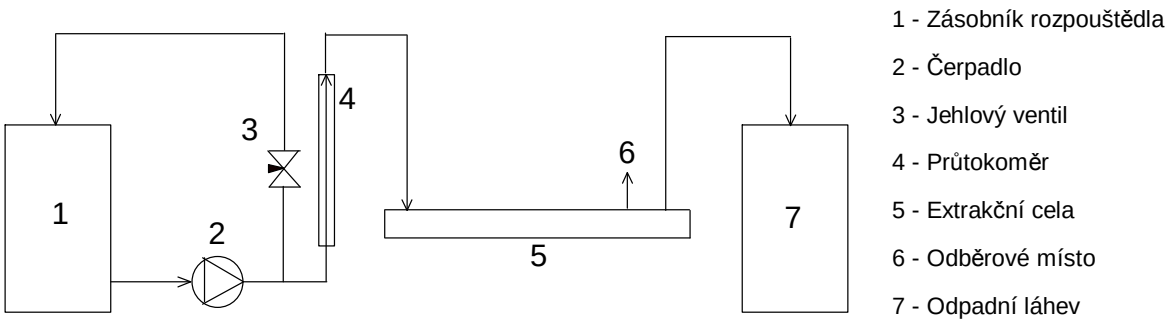


Obrázek 20 Nákres horního dílu extrakční cely, rozměry jsou uvedeny v centimetrech

Obrázek 21 Fotografie extrakční cely. *Vlevo nahoře*: celkový pohled, *vpravo nahoře*: horní díl, *vlevo a vpravo dole*: spodní díl s pryžovým vzorkem

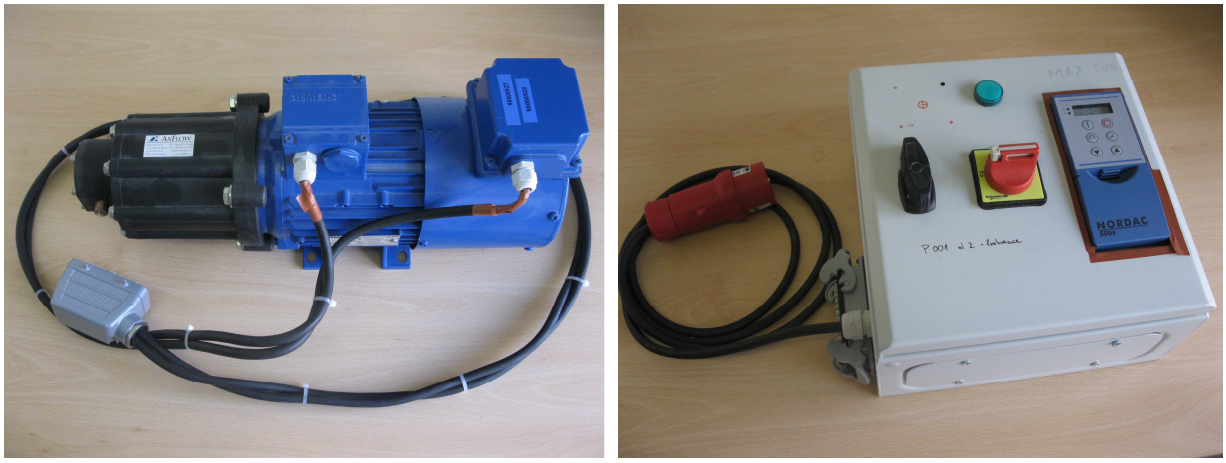
4.3.1 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla

Pro experimenty byla sestavena následující aparatura (viz. obrázek 22): ze zásobní láhve bylo rozpouštědlo čerpáno čerpadlem (obrázek 23) přes průtokoměr do extrakční cely. Z ní byly v předem určených časových intervalech odebírány vzorky rozpouštědla. Rozpouštědlo kontaminované yperitem bylo jímáno do odpadní láhve. Ve vzorcích rozpouštědla byla na plynovém chromatografu stanovena koncentrace yperitu. Průběh extrakčního procesu byl při experimentu měřen pro tři hodnoty průtoku rozpouštědla, a sice: 0,1667 $ml.min^{-1}$; 0,3056 $ml.min^{-1}$; 0,4444 $ml.min^{-1}$.



Obrázek 22 Schéma aparatury pro stanovení průběhu extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla

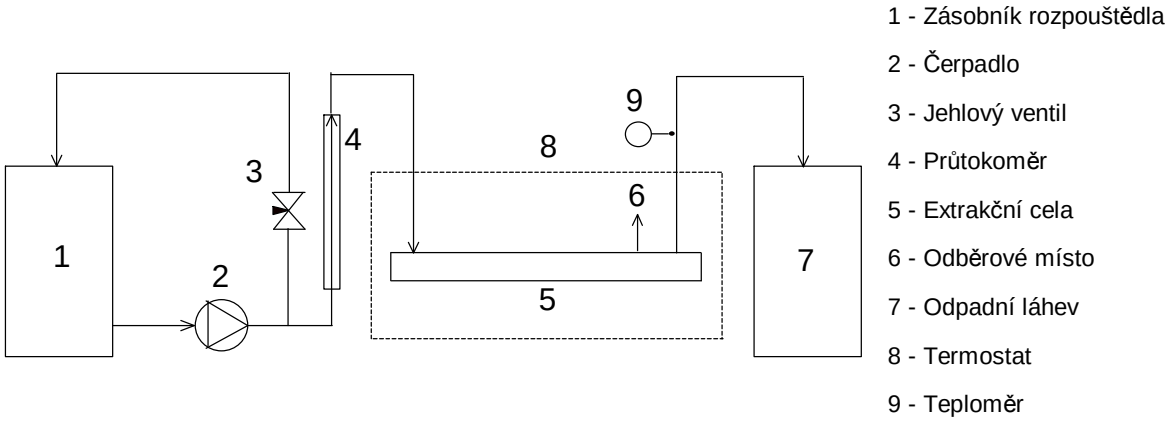
Průtok byl nastavován pomocí přemostění a jehlového kohoutu a jeho hodnota byla ověřována průtokoměrem. Po skončení experimentu bylo rozpouštědlo obsahující yperit recyklováno na skleněné koloně, která byla plněna směsným sorbentem Tit143 + Ag^{+}-silikagel.



Obrázek 23 *Vlevo*: čerpadlo, *vpravo*: frekvenční měnič

4.3.2 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na teplotě

Aparatura pro stanovení průběhu extrakce v závislosti na teplotě byla obdobná jako v předchozím experimentu. Jedinou změnou bylo umístění extrakční cely do termostatu, sloužícím k regulování teploty rozpouštědla. Teplota byla měřena pomocí teploměru, který byl instalován za výstupem z extrakční cely. Experiment byl měřen pro tři teplotní hladiny: 25 °C, 35 °C a 50 °C. Při experimentu byla hodnota průtoku rozpouštědla 0,3056 $ml.min^{-1}$.



Obrázek 24 Schéma aparatury pro stanovení rychlosti extrakce v závislosti na teplotě

4.3.3 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku

V experimentech pro stanovení průběhu extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku byla extrakční cela umístěna v ultrazvukové lázni, jejíž výkon byl měněn v řadě 64,5 W; 129 W a 215 W, přičemž průběh extrakčního procesu byl měřen při hodnotě průtoku rozpouštědla 0,1667 $ml.min^{-1}$.

Po ukončení experimentů (rychlost, teplota, ultrazvuk) byly pryžové vzorky vloženy do extrakčních kyvet, které byly plněny 10 ml isopropylalkoholu. Kyvety byly uloženy do stojanu a spolu s ním do ultrazvukové extrakční vany. Yperit byl ze zkušebních vzorků extrahován po dobu 60 minut, při teplotě 30 °C a 100 % nastaveném výkonu ultrazvukové vany. Získaný extrakt byl odebrán do zkumavek, vzorek opláchnut pomocí střičky isopropylalkoholem, osušen a opět extrahován v čistém rozpouštědle po dobu 60 minut. V obou extraktech byla pomocí plynového chromatografu stanovena koncentrace yperitu.

4.4 STANOVENÍ RECYKLOVATELNOSTI ROZPOUŠTĚDLA

Přes kolonku plněnou 3 g testovaného sorbentu byl při konstantní rychlosti průtoku přepouštěn roztok yperitu v rozpouštědle HFE-7200. Rychlost průtoku byla nastavována zábrusovým kohoutem a přesně vážkově měřena. Průběžně byla zaznamenávána doba průtoku a odpovídající hmotnost rozpouštědla, které v dané době přešlo přes kolonu. Přečištěné rozpouštědlo bylo za kolonou odebíráno do (předem) odvážených vialek v přibližně jednogramových frakcích. Pro experimenty byla vzata skleněná kolonka s jemnou fritou a zábrusovým kohoutem. Objem kolony byl 10 ml, vnitřní průměr 1,22 cm. Testovaný práškový preparát byl do kolony dávkován v množství 3 gramů [3)]. Před použitím byl vysušen na zbytkový obsah vody 0,3 % hm. Sušení probíhalo ve vakuové sušárně při teplotě 105 °C po dobu 60 minut, zpočátku (30 min) za atmosférického tlaku, zbývajících 30 minut za vakua 5 kPa. Pokud byl preparát využíván v kombinaci se silikagelovými sorbenty, byly tyto předsoušeny za stejných podmínek. Předem byl připraven zásobní roztok dané otravné látky v solventu HFE-7200. Koncentrace otravných látek v něm byla volena v rozmezí ca. 0,4 až 1 %. Skutečné koncentrace látek jsou uvedeny níže při popisu provedení experimentů.

4.5 VLIV ROZPOUŠTĚDLA NA RŮZNÉ TECHNICKÉ PRVKY

Zkoušky vlivu ověřované dekontaminační procedury vycházely z předpokladu o reálném postupu, jehož první etapou je (ultrazvuková) extrakce ve zvoleném rozpouštědle s dobou trvání 30 minut a druhou etapou je sušení při teplotě 50 °C. Pro ověřování vlivu ultrazvuku byla použita ultrazvuková vana, která byla při zkouškách malých dílů plněna vodou, do níž byla vložena kádinka s ověřovanou komponentou a fluorovaným rozpouštědlem. Pokud byl ověřován vliv postupu na notebook, byla vana plněna přímo rozpouštědlem.

[3)] Při této navážce činila zádrž rozpouštědla ve vrstvě sorbentů ca. 1,8 ml.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 STANOVENÍ ROZPUSTNOSTI YPERITU V HFE-7200

Na procesu extrakce otravné látky z materiálu se podílí i rozpouštění kapek této látky, pokud jsou při zahájení dekontaminace touto metodou přítomny na povrchu kontaminovaného materiálu. Protože rychlost přestupu otravné látky do extrakčního činidla (rozpouštědla) mj. závisí i na její maximální rozpustnosti v použitém rozpouštědle, je užitečné, aby tato charakteristika byla zjištěna měřením.

Tabulka 10 Rozpustnost yperitu v hydrogenfluorovaném uhlovodíku HFE-7200

Teplota (°C)	**HFE-7200**
	Rozpustnost yperitu (mg.ml^{-1})
25	93,26
35	104,24
50	114,91

Z tabulky je patrné, že rozpustnost yperitu s teplotou zvolna roste. Uvedená data byla proložena lineární regresí a z rovnice regrese pak bylo možné vypočíst hodnotu rozpustnosti pro libovolnou teplotu. Podobnou metodikou byla měřena i rozpustnost somanu a látky VX. Bylo však zjištěno, že oba fosfonáty se mísí s HFE-7200 neomezeně. Proto odpovídající meze jejich rozpustnosti nebyly stanoveny.

5.2 STANOVENÍ PRŮBĚHU EXTRAKCE

Výsledky všech experimentálních řad jsou uvedeny v následujících kapitolách, zejména pak v tabulkách a grafech. Z výsledků je patrné, že extrakční křivky mají pro všechny tři operační faktory a tři různé situace obdobný průběh: zpočátku koncentrace yperitu v rozpouštědle prudce stoupá a poté co dosáhne maxima, začíná pozvolna klesat a v době ca. 25 minut od zahájení extrakce se vrací k hodnotám blízkým nule. Pro jednotlivé situace, nastíněné v kapitole 4.3, lze vyvodit tyto závěry:

(a) rozpouštění kapek yperitu – počáteční vzestupná část extrakčních křivek odpovídá rozpouštění kapek yperitu a v momentě, kdy je yperit zcela rozpuštěn, odpovídá sestupná část těchto křivek prostému vymývání extrakční cely. Experiment byl prováděn tak, že na ocelový vzorek (obrázek 18) bylo dávkováno 5 kapek yperitu (vzdálenost kapek 1 cm, hmotnost individuální kapky yperitu 1 mg (objem ca. 1 µl)) a poté byl vložen do extrakční cely.

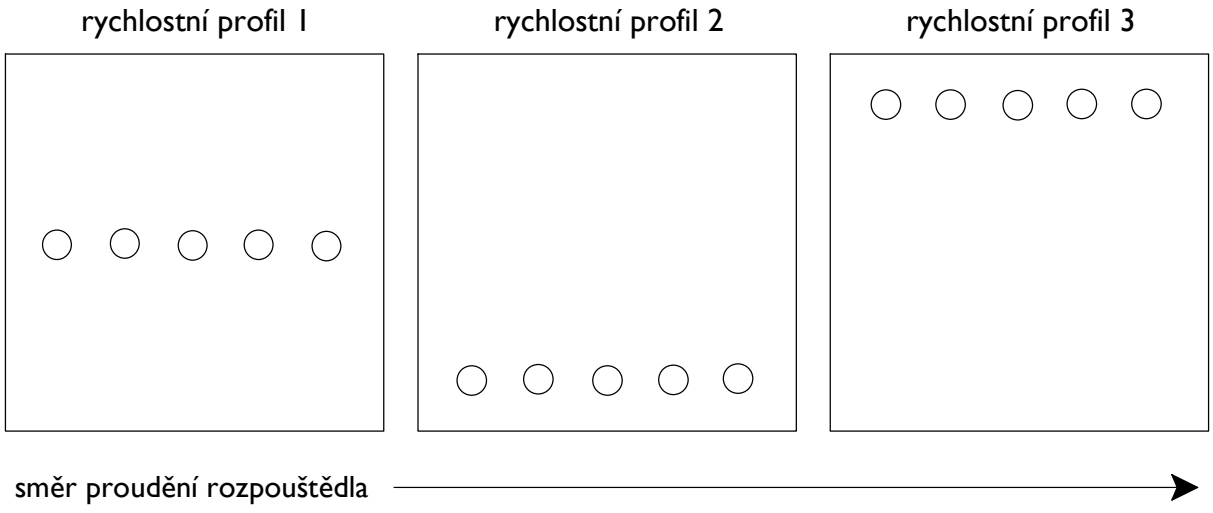
(b) desorpce yperitu z pryže – také v tomto případě odpovídá vzestupná část extrakčních křivek rozpouštění kapek yperitu. Zde se však nejedná o stejný proces jako v předchozím případě, neboť kapky yperitu byly před extrakčním procesem omyty. Přesto je z výsledků zřejmé, že omytí není dokonalé a na povrchu vzorku zůstalo nepatrné množství yperitu. Sestupná část extrakčních křivek pak znázorňuje postupné uvolňování yperitu ze struktury vzorku. Provedení experimentu: na pryžový vzorek (obrázek 18) bylo dávkováno 25 kapek yperitu, po 60 minutách byly kapky omyty isopropylalkoholem, vzorek byl osušen buničitou vatou a vložen do extrakční cely.

(c) rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže – v těchto experimentech jsou spojeny dva procesy popsané výše, rozpouštění a desorpce yperitu. Pryžový vzorek

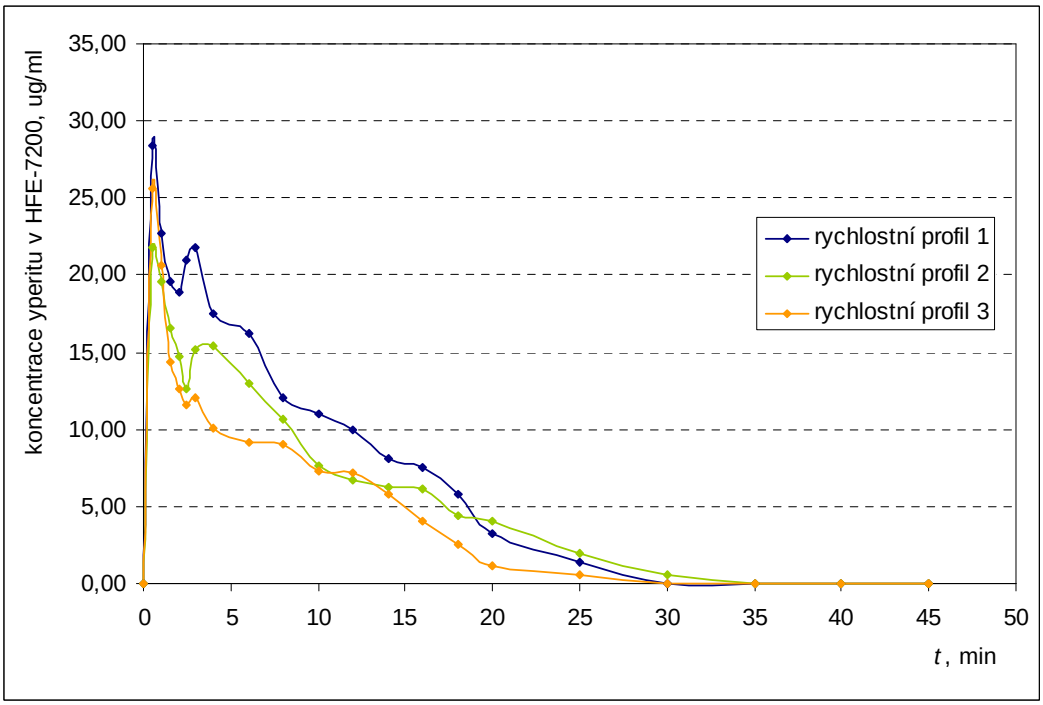
byl kontaminován 5 kapkami yperitu, po 60 minutách byl vzorek vložen do extrakční cely.

5.2.1 Rychlostní profil v extrakční cele

Cílem experimentu bylo ověřit, zda má rychlostní profil v extrakční cele shodný charakter, resp. zda je tok rozpouštědla v extrakční cele rovnoměrně rozdělen a nevznikají zde tzv. hluchá místa. Na pryžový vzorek bylo dávkováno 5 kapek yperitu, a to ve třech různých pozicích, jak je znázorněno na obrázku 25. Po 60 minutách byl vzorek vložen do extrakční cely a bylo provedeno měření. Rychlost rozpouštědla v extrakční cele byla 0,3056 ml.min^{-1}.

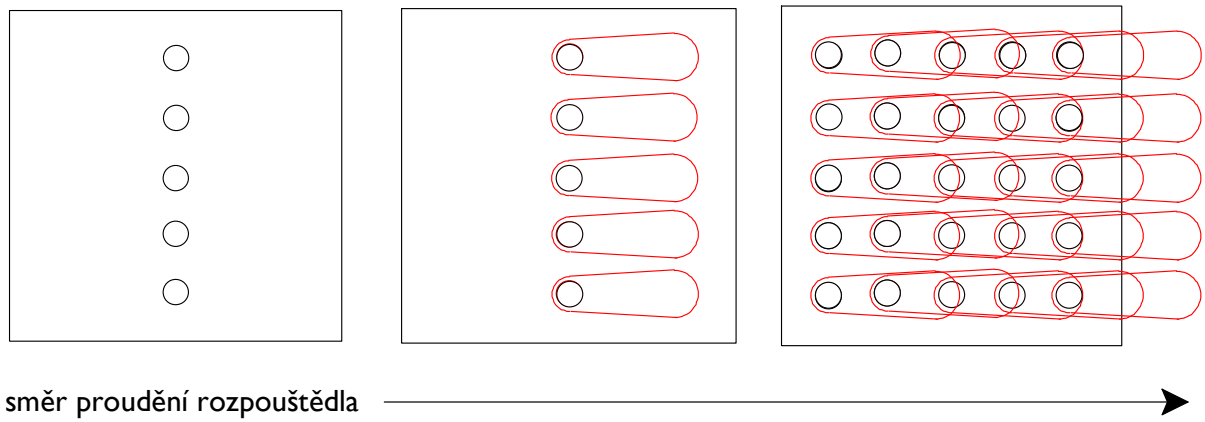


Obrázek 25 Znázornění umístění kapek yperitu na pryžovém vzorku



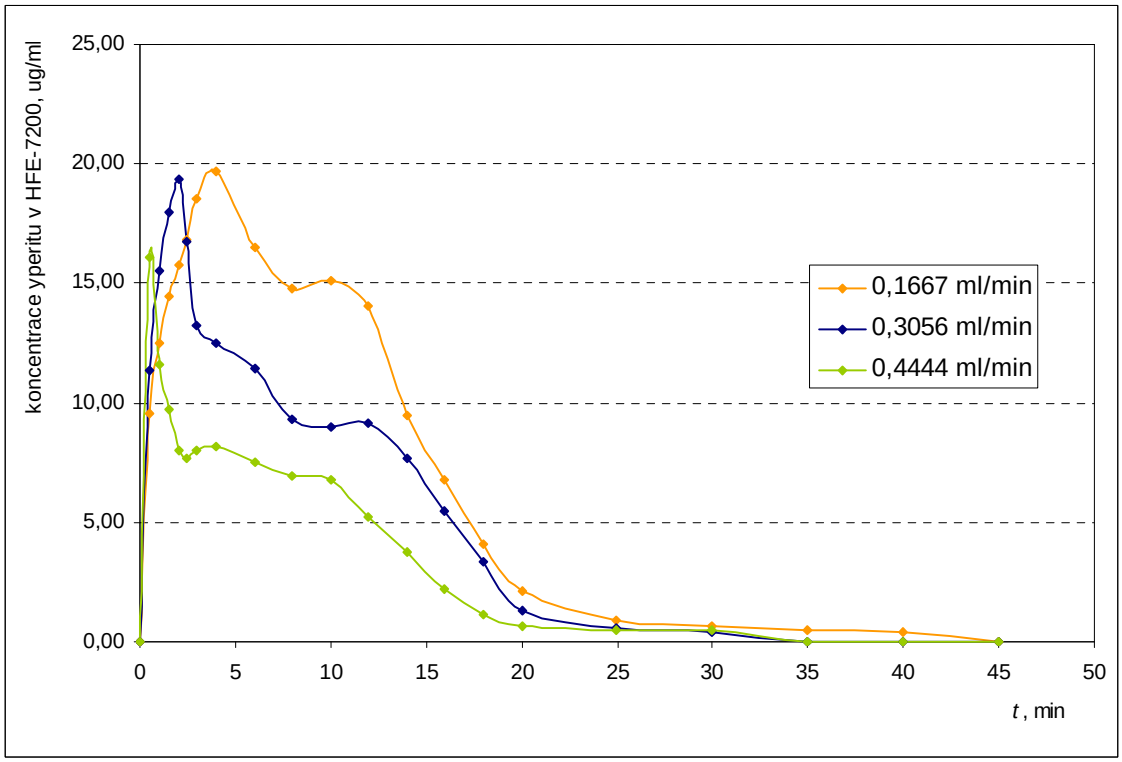
Obrázek 26 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a rychlostním profilu v extrakční cele

Z obrázku je patrné, že rychlostní profil rozpouštědla je téměř stejný pro všechny tři pozice kapek yperitu na pryžovém vzorku. Dle aliančního dokumentu AEP-58 jsou podmínky kontaminace následující: počáteční plošná hustota kontaminace 10 $g.m^{-2}$, velikost individuální kapky yperitu 1 mg (ca. 1 µl), což dopovídá 25 kapkám yperitu na 25 cm^2 vzorku. V následujících experimentech byl však vzorek kontaminován pouze pěti kapkami yperitu. Způsob kontaminace vzorku a jeho umístění v extrakční cele je zobrazen na obrázku 27. Důvodem byla eliminace jevu popsaného dále. V momentě, kdy začne rozpouštědlo proudit extrakční celou, začnou se postupně kapky yperitu rozpouštět a v prostoru nad kapkou se postupně zvyšuje koncentrace yperitu. Ten je potom unášen proudem rozpouštědla a vzniká tzv. mrak. V případě, že je vzorek kontaminován kapkami řazenými za sebou ve směru proudění rozpouštědla, ovlivňuje tento „mrak" koncentrační spád v prostorech nad následujícími kapkami, protože koncentrace yperitu v tomto místě již není nulová. Tento jev je však pouze jakýmsi předpokladem, neboť pro jeho ověření by musela být extrakční cela upravena tak, aby bylo možné pozorovat chování kapek. Přesto byl ve třech experimentálních řadách (kdy byly kapky před extrakcí odstraněny) vzorek kontaminován 25 kapkami (viz. 4.3 (b)), protože koncentrace yperitu ve vzorcích byla příliš nízká a nebylo jej možné detekovat.



Obrázek 27 Způsob kontaminace vzorků a znázornění vývinu koncentrace yperitu v proudu rozpouštědla

Byl také proveden experiment, kdy byla do extrakční cely před vzorek s yperitem vložena bariéra. Ta měla za úkol vytvářet odpor a tímto tak homogenizovat proud rozpouštědla, aby byl co nejvíce rovnoměrný. Bariéra byla tvořena polyethylenovou mřížkou (velikost otvorů 1 mm), do které byl vložen poskládaný ústřižek obvazového materiálu. Experiment byl proveden pro tři hodnoty průtoku rozpouštědla extrakční celou. Výsledky však nebyly příliš reprodukovatelné (obrázek 28). Je zde sice patrný rozdíl mezi jednotlivými extrakčními křivkami v závislosti na průtoku rozpouštědla extrakční celou, avšak tento rozdíl by měl být větší. Také sestupná část extrakčních křivek není příliš hladká. U všech tří křivek se objevují „schody", jejichž výskyt není možné objasnit.



Obrázek 28 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a rychlosti proudění rozpouštědla celou, na jejíž vstup byla umístěna propustná bariéra

5.2.2 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla

Výsledky experimentů pro jednotlivé situace dle kapitoly 5.2 jsou uvedeny v následujících tabulkách 11, 12 a 13 a na obrázcích 29, 30 a 31. Ve všech třech případech je patrná závislost průběhu extrakce na hodnotě průtoku rozpouštědla extrakční celou. Při vyšší rychlosti proudění rozpouštědla je vzrůst koncentrace yperitu rychlejší a také i maxima koncentrace je dosahováno v kratší době.

Rozpouštění kapek yperitu

V první fázi byl měřen průběh extrakce yperitu, kterým byl kontaminován nepropustný vzorek. Z naměřených dat je patrné, že od 20. minuty již není v extrakční cele přítomen žádný yperit. Kapky jsou zcela rozpuštěny a yperit je z extrakční cely vymyt.

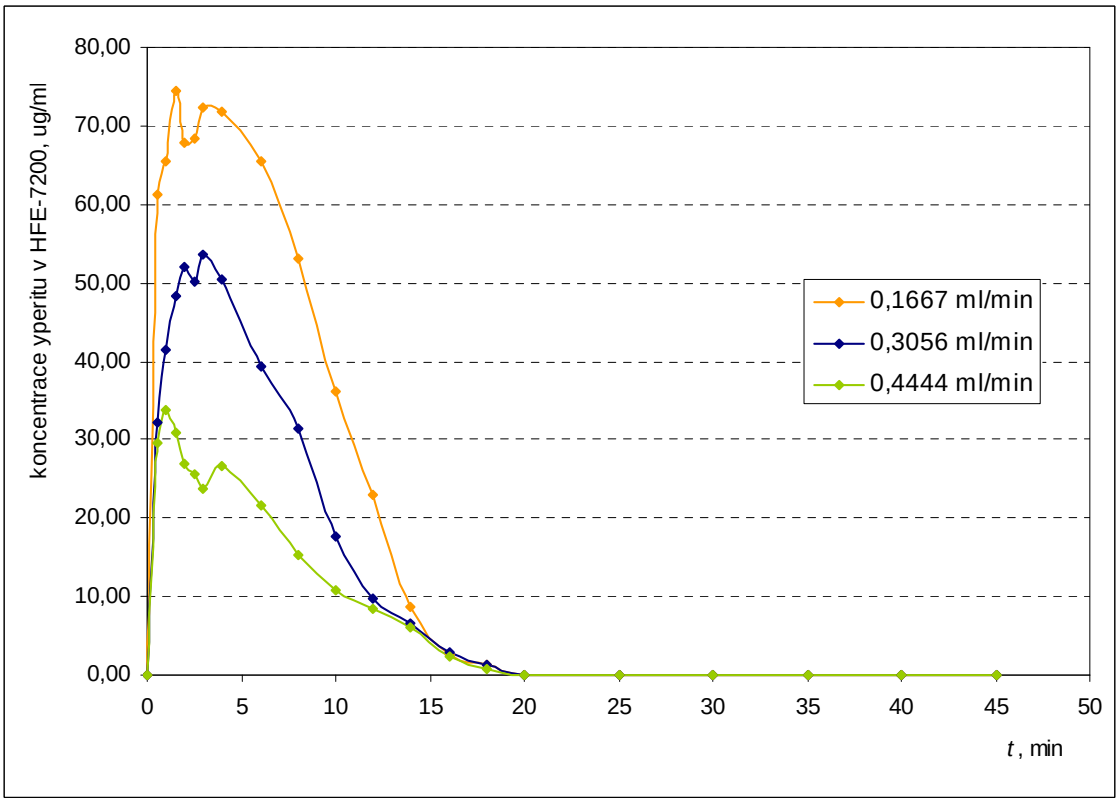
Podmínky experimentu:

- vzorek: nepropustný, ocel (viz. 4.1.4 (b));
- kontaminace: 5 kapek yperitu;
- doba expozice: 0 minut;
- hodnota průtoku rozpouštědla: 0,1667, 0,3056 a 0,4444 $ml.min^{-1}$;
- teplota: 20 °C;
- výkon ultrazvuku: 0 W.

Tabulka 11 Koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) v závislosti na době extrakce a rychlosti proudění rozpouštědla celou

Doba extrakce (min)	Průtok rozpouštědla extrakční celou (ml.min^{-1})		
	0,1667	0,3056	0,4444
	Koncentrace yperitu v rozpouštědle (µg.ml^{-1})		
0	<MD[4]	<MD	<MD
0,5	61,17	32,29	29,49
1	65,49	41,55	33,71
1,5	74,39	48,20	30,77
2	67,84	52,05	26,93
2,5	68,26	50,23	25,71
3	72,28	53,71	23,87
4	71,90	50,47	26,69
6	65,41	39,37	21,59
8	52,94	31,51	15,22
10	36,16	17,58	10,87
12	22,86	9,89	8,49
14	8,60	6,63	6,01
16	2,69	2,86	2,44
18	1,27	1,44	0,92
20	<MD	<MD	<MD
25	<MD	<MD	<MD
30	<MD	<MD	<MD
35	<MD	<MD	<MD
40	<MD	<MD	<MD
45	<MD	<MD	<MD

[4] <MD značí hodnoty pod mezí detekce



Obrázek 29 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a rychlosti proudění rozpouštědla celou

Desorpce yperitu z pryže

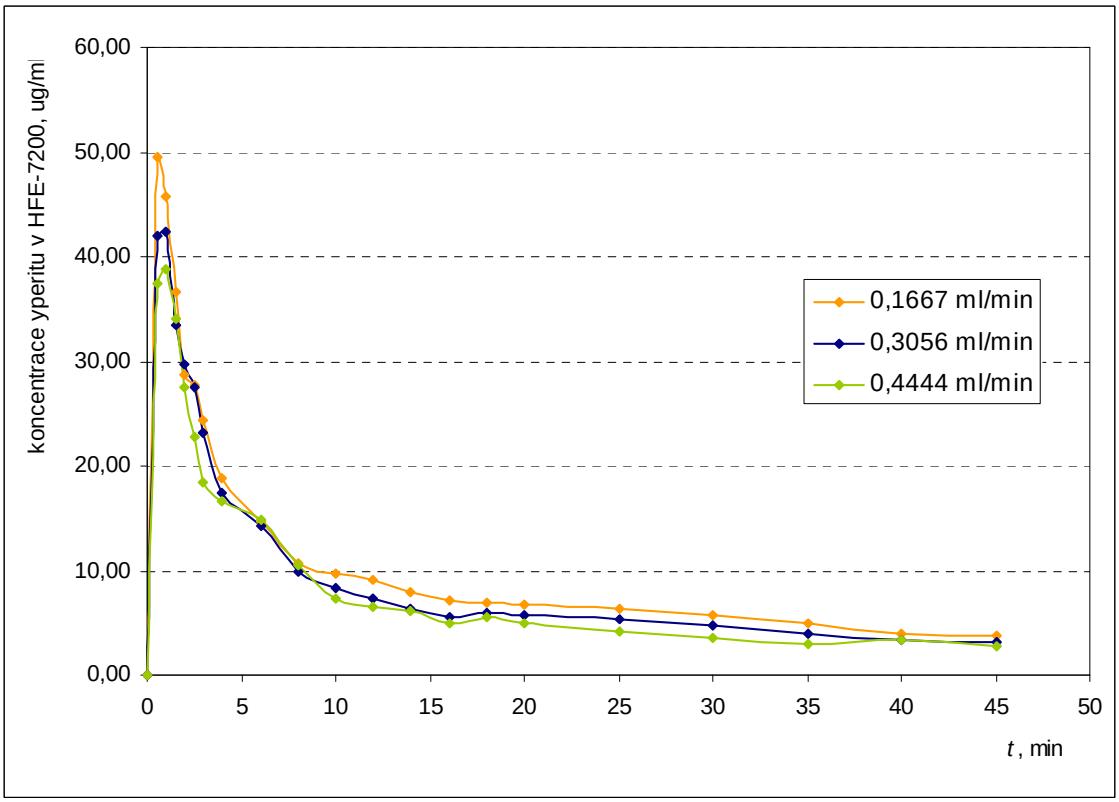
V tomto případě není vysvětlení naměřených výsledků jednoduché. Maxima jednotlivých křivek dosahují očekávaných hodnot, avšak teoreticky by mělo být maximum pro nejmenší průtok rozpouštědla posunut na časové ose k vyšším hodnotám. Také sestupná část extrakčních křivek by se snižujícím se průtokem měla být pozvolnější. Protože desorpce yperitu z pryže je příliš pomalá, nedošlo v průběhu experimentu k úplnému odmoření yperitu.

Podmínky experimentu:

- vzorek: propustný, pryž (viz. 4.1.4 (a));
- kontaminace: 25 kapek yperitu;
- doba expozice: 60 minut;
- hodnota průtoku rozpouštědla: 0,1667, 0,3056 a 0,4444 $ml.min^{-1}$;
- teplota: 20 °C;
- výkon ultrazvuku: 0 W.

Tabulka 12 Koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) v závislosti na době extrakce a rychlosti proudění rozpouštědla celou

Doba extrakce (min)	Průtok rozpouštědla extrakční celou (ml.min^{-1})		
	0,1667	0,3056	0,4444
	Koncentrace yperitu v rozpouštědle (µg.ml^{-1})		
0	<MD	<MD	<MD
0,5	49,55	41,97	37,46
1	45,67	42,43	38,91
1,5	36,64	33,42	34,00
2	28,70	29,62	27,56
2,5	27,64	27,44	22,69
3	24,41	23,22	18,48
4	18,90	17,38	16,62
6	14,61	14,24	14,92
8	10,60	9,88	10,49
10	9,70	8,25	7,27
12	9,04	7,42	6,46
14	7,94	6,29	6,10
16	7,12	5,63	5,04
18	6,85	6,02	5,45
20	6,66	5,71	4,96
25	6,36	5,38	4,22
30	5,73	4,67	3,63
35	4,89	3,90	2,96
40	3,92	3,30	3,39
45	3,85	3,07	2,86



Obrázek 30 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a rychlosti proudění rozpouštědla celou

Rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

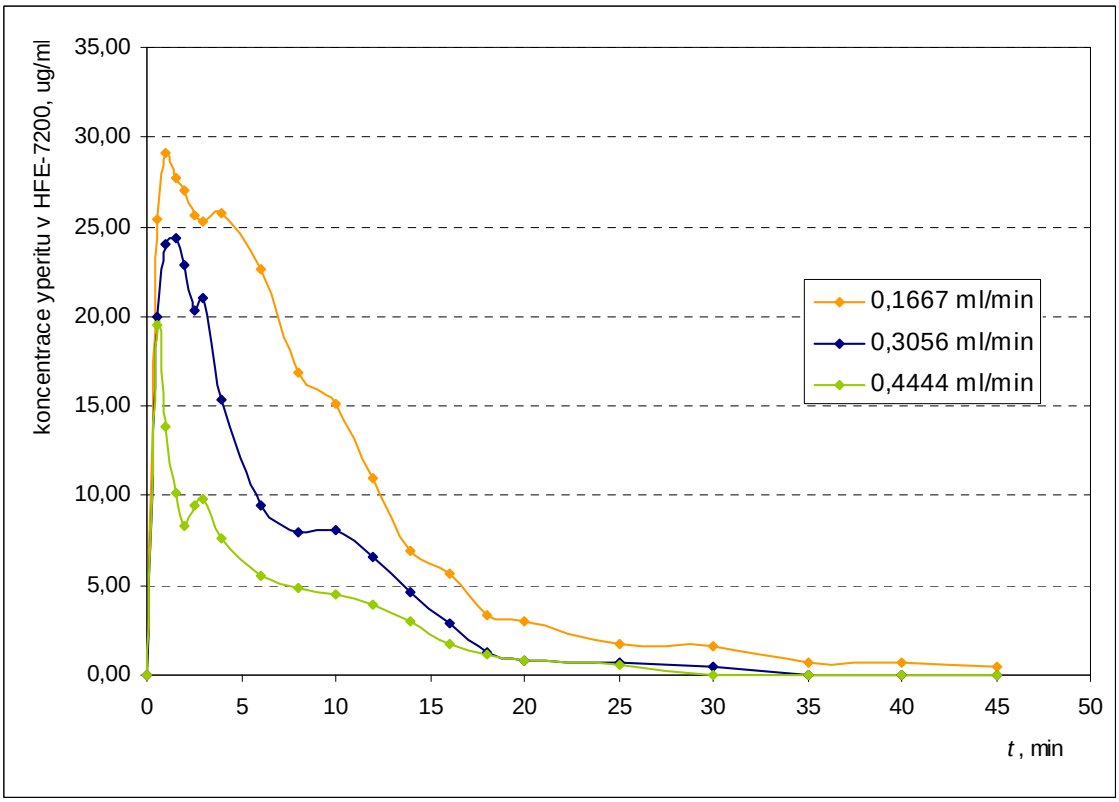
Průběh jednotlivých extrakčních křivek je obdobný jako v případě prostého rozpouštění kapek yperitu. Jediným rozdílem je čas úplného odmoření, kterého je pro hodnoty průtoků 0,3056 a 0,4444 ml.min^{-1} dosaženo až po 30. minutě. Pro hodnotu průtoku 0,1667 ml.min^{-1} nebyl vzorek za dobu experimentu zcela odmořen.

Podmínky experimentu:

- vzorek: propustný, pryž (viz. 4.1.4 (a));
- kontaminace: 5 kapek yperitu;
- doba expozice: 60 minut;
- hodnota průtoku rozpouštědla: 0,1667, 0,3056 a 0,4444 ml.min^{-1};
- teplota: 20 °C;
- výkon ultrazvuku: 0 W.

Tabulka 13 Koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) v závislosti na době extrakce a rychlosti proudění rozpouštědla celou

Doba extrakce (min)	Průtok rozpouštědla extrakční celou (ml.min^{-1})		
	0,1667	0,3056	0,4444
	Koncentrace yperitu v rozpouštědle (µg.ml^{-1})		
0	<MD	<MD	<MD
0,5	25,46	19,94	19,49
1	29,11	23,97	13,88
1,5	27,75	24,39	10,14
2	27,01	22,87	8,32
2,5	25,69	20,32	9,51
3	25,30	20,97	9,84
4	25,73	15,35	7,57
6	22,62	9,47	5,53
8	16,89	7,93	4,87
10	15,12	8,05	4,46
12	10,98	6,63	3,96
14	6,95	4,67	3,03
16	5,61	2,90	1,79
18	3,30	1,23	1,17
20	2,98	0,85	0,76
25	1,76	0,67	0,55
30	1,65	0,44	<MD
35	0,74	<MD	<MD
40	0,65	<MD	<MD
45	0,49	<MD	<MD



Obrázek 31 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a rychlosti proudění rozpouštědla celou

5.2.3 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na teplotě

Naměřená data pro závislost průběhu extrakce na teplotě rozpouštědla jsou uvedena v tabulkách 14, 15 a 16 a na obrázcích 32, 33 a 34. Průběh extrakčních křivek je odlišný od předchozí série popisující závislost na průtoku rozpouštědla extrakční celou a je z něj patrné, že teplota má na průběh extrakce porovnatelně větší vliv. Se zvyšující se teplotou dosahují maxima extrakčních křivek vyšších hodnot. Sestupné části jsou pak pro vyšší hodnoty teplot strmější, a to přesto, že rychlost rozpouštědla extrakční celou byla pro všechny teplotní hladiny konstantní.

U následujících experimentálních dat se objevují jisté analogie jako v předchozí experimentální řadě. Při sérii rozpouštění kapek yperitu je vzorek zcela odmořen, a to do 20. minuty (s vyšší teplotou i dříve). Při desorpci yperitu z pryže není vzorek do skončení experimentu odmořen, stejně jako v sérii rozpouštění kapek yperitu a jeho následné desorpce ze vzorku.

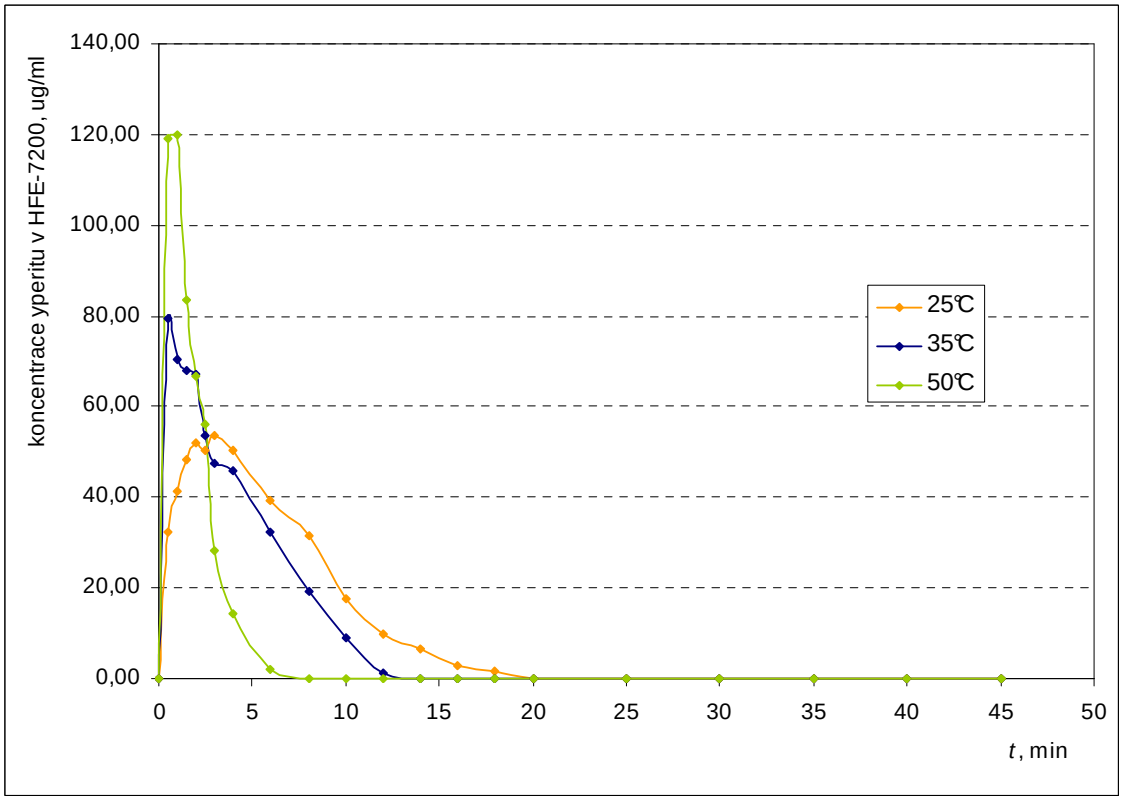
<u>Rozpouštění kapek yperitu</u>

Podmínky experimentu:

- vzorek: nepropustný, ocel (viz. 4.1.4 (b));
- kontaminace: 5 kapek yperitu;
- doba expozice: 0 minut;
- hodnota průtoku rozpouštědla: 0,3056 $ml.min^{-1}$;
- teplota: 25, 35 a 50 °C;
- výkon ultrazvuku: 0 W.

Tabulka 14 Koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) v závislosti na době extrakce a teplotě rozpouštědla

Doba extrakce (min)	Teplota rozpouštědla v extrakční cele (°C)		
	25	35	50
	Koncentrace yperitu v rozpouštědle (µg.ml^{-1})		
0	<MD	<MD	<MD
0,5	32,29	79,28	118,98
1	41,55	70,29	119,93
1,5	48,20	67,98	83,55
2	52,05	67,00	66,57
2,5	50,23	53,53	56,08
3	53,71	47,63	28,40
4	50,47	45,97	14,26
6	39,37	32,47	2,08
8	31,51	19,05	<MD
10	17,58	9,12	<MD
12	9,89	1,28	<MD
14	6,63	<MD	<MD
16	2,86	<MD	<MD
18	1,44	<MD	<MD
20	<MD	<MD	<MD
25	<MD	<MD	<MD
30	<MD	<MD	<MD
35	<MD	<MD	<MD
40	<MD	<MD	<MD
45	<MD	<MD	<MD



Obrázek 32 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a teplotě rozpouštědla

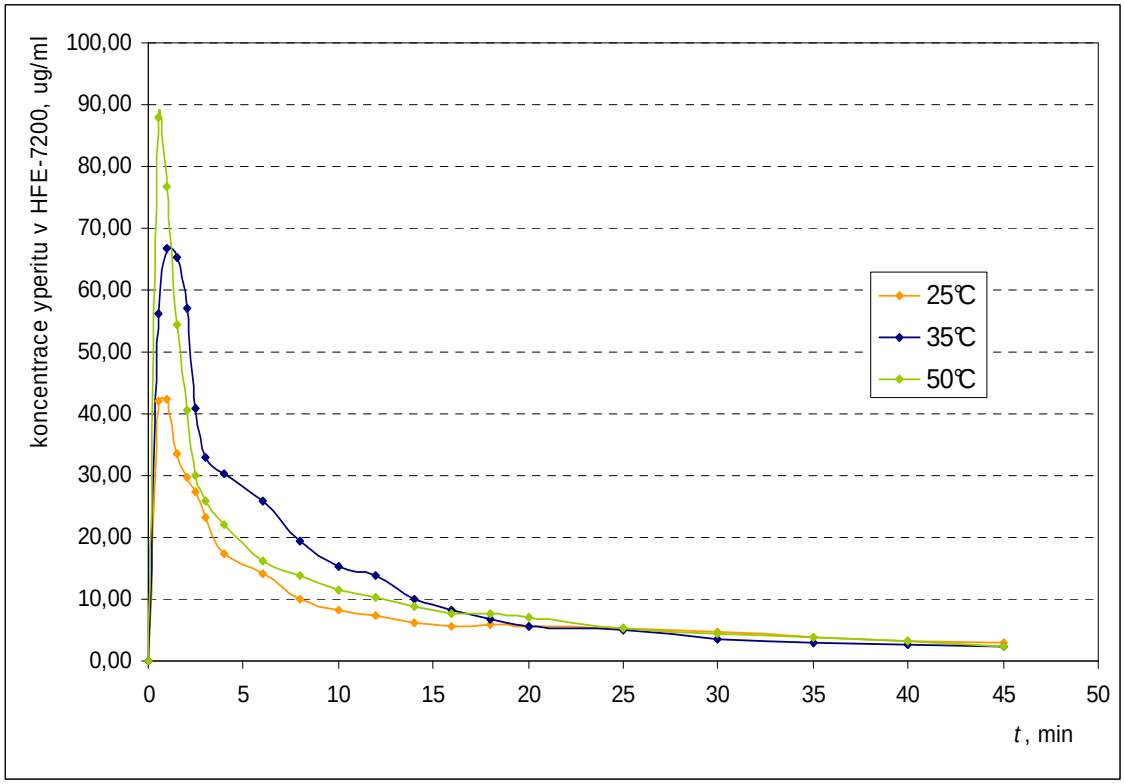
Desorpce yperitu z pryže

Podmínky experimentu:

- vzorek: propustný, pryž (viz. 4.1.4 (a));
- kontaminace: 25 kapek yperitu;
- doba expozice: 60 minut;
- hodnota průtoku rozpouštědla: 0,3056 $ml.min^{-1}$;
- teplota: 25, 35 a 50 °C;
- výkon ultrazvuku: 0 W.

Tabulka 15 Koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) v závislosti na době extrakce a teplotě rozpouštědla

Doba extrakce (min)	Teplota rozpouštědla v extrakční cele (°C)		
	25	35	50
	Koncentrace yperitu v rozpouštědle (μg.ml^{-1})		
0	<MD	<MD	<MD
0,5	41,97	56,23	88,01
1	42,43	66,66	76,76
1,5	33,42	65,19	54,29
2	29,62	56,98	40,53
2,5	27,44	40,88	30,06
3	23,22	33,00	26,02
4	17,38	30,21	22,11
6	14,24	25,91	16,26
8	9,88	19,45	13,92
10	8,25	15,44	11,34
12	7,42	13,91	10,16
14	6,29	9,98	8,81
16	5,63	8,17	7,77
18	6,02	6,79	7,75
20	5,71	5,60	7,13
25	5,38	4,87	5,43
30	4,67	3,44	4,48
35	3,90	2,92	3,82
40	3,30	2,66	3,14
45	3,07	2,40	2,41



Obrázek 33 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a teplotě rozpouštědla

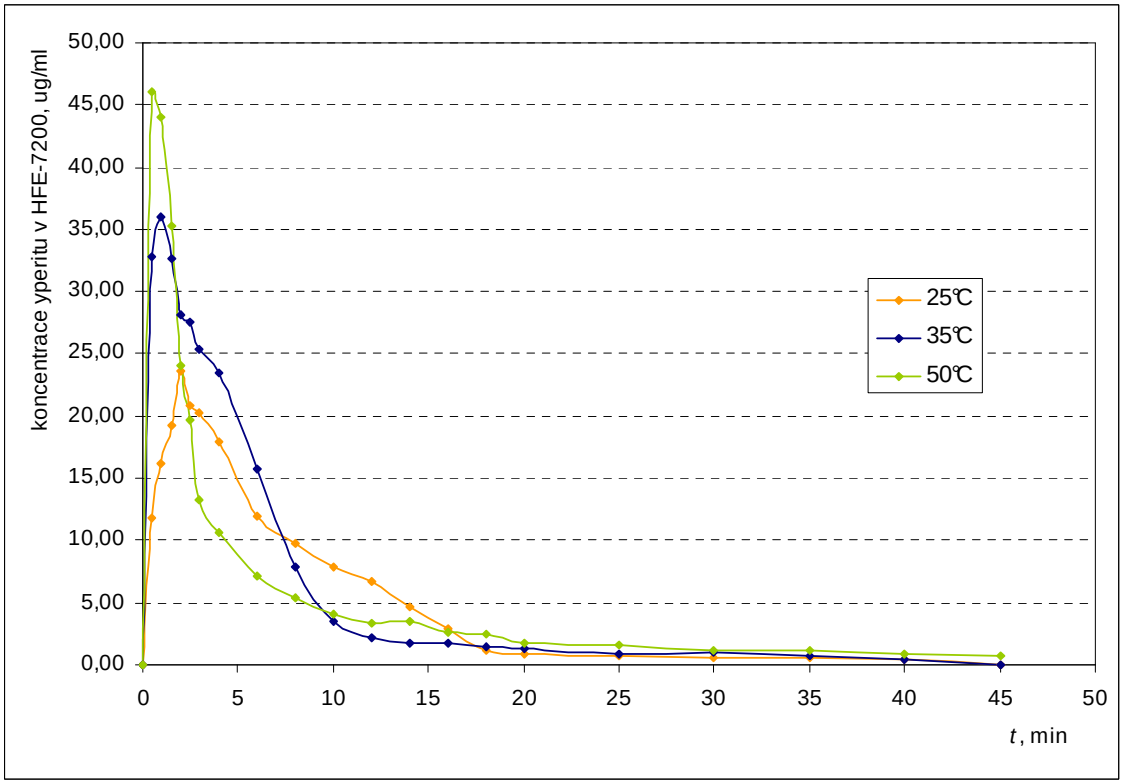
Rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

Podmínky experimentu:

- vzorek: propustný, pryž (viz. 4.1.4 (a));
- kontaminace: 5 kapek yperitu;
- doba expozice: 60 minut;
- hodnota průtoku rozpouštědla: 0,3056 $ml.min^{-1}$;
- teplota: 25, 35 a 50 °C;
- výkon ultrazvuku: 0 W.

Tabulka 16 Koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) v závislosti na době extrakce a teplotě rozpouštědla

Doba extrakce (min)	Teplota rozpouštědla v extrakční cele (°C)		
	25	35	50
	Koncentrace yperitu v rozpouštědle (μg.ml^{-1})		
0	<MD	<MD	<MD
0,5	11,74	32,85	46,11
1	16,16	35,98	44,06
1,5	19,29	32,71	35,34
2	23,64	28,17	24,04
2,5	20,84	27,56	19,69
3	20,26	25,43	13,28
4	17,88	23,52	10,63
6	11,97	15,73	7,08
8	9,70	7,92	5,32
10	7,92	3,54	4,10
12	6,63	2,26	3,33
14	4,67	1,77	3,44
16	2,90	1,74	2,62
18	1,23	1,45	2,52
20	0,85	1,25	1,80
25	0,77	0,89	1,64
30	0,65	0,97	1,12
35	0,52	0,76	1,18
40	0,48	0,48	0,93
45	<MD	<MD	0,72



Obrázek 34 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a teplotě rozpouštědla

5.2.4 Stanovení průběhu extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku

Výsledky a naměřená data stanovení rychlosti extrakce na výkonu ultrazvuku jsou uvedeny v tabulkách 17, 18 a 19 a na obrázcích 35, 36 a 37.

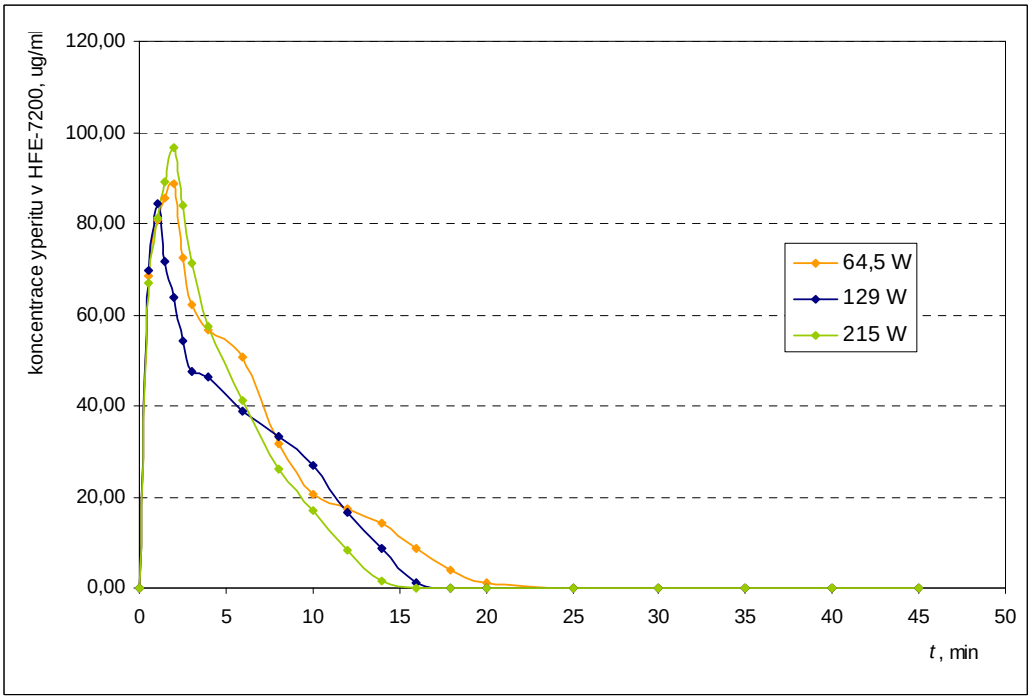
Rozpouštění kapek yperitu

Podmínky experimentu:

- vzorek: nepropustný, ocel (viz. 4.1.4 (b));
- kontaminace: 5 kapek yperitu;
- doba expozice: 0 minut;
- hodnota průtoku rozpouštědla: 0,1667 $ml.min^{-1}$;
- teplota: 20 °C
- výkon ultrazvuku: 64,5; 129 a 215 W.

Tabulka 17 Koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) v závislosti na době extrakce a výkonu ultrazvuku

Doba extrakce (min)	Výkon ultrazvuku (W)		
	64,5	129	215
	Koncentrace yperitu v rozpouštědle ($\mu g.ml^{-1}$)		
0	<MD	<MD	<MD
0,5	68,33	69,75	67,13
1	80,80	84,17	81,03
1,5	85,66	71,53	88,93
2	88,90	63,95	96,80
2,5	72,57	54,11	83,82
3	62,11	47,60	71,37
4	56,78	46,37	57,38
6	50,78	38,96	41,08
8	31,80	33,26	26,15
10	20,55	26,96	16,88
12	17,33	16,60	8,20
14	14,18	8,80	1,57
16	8,79	1,19	<MD
18	3,89	<MD	<MD
20	1,28	<MD	<MD
25	<MD	<MD	<MD
30	<MD	<MD	<MD
35	<MD	<MD	<MD
40	<MD	<MD	<MD
45	<MD	<MD	<MD



Obrázek 35 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a výkonu ultrazvuku

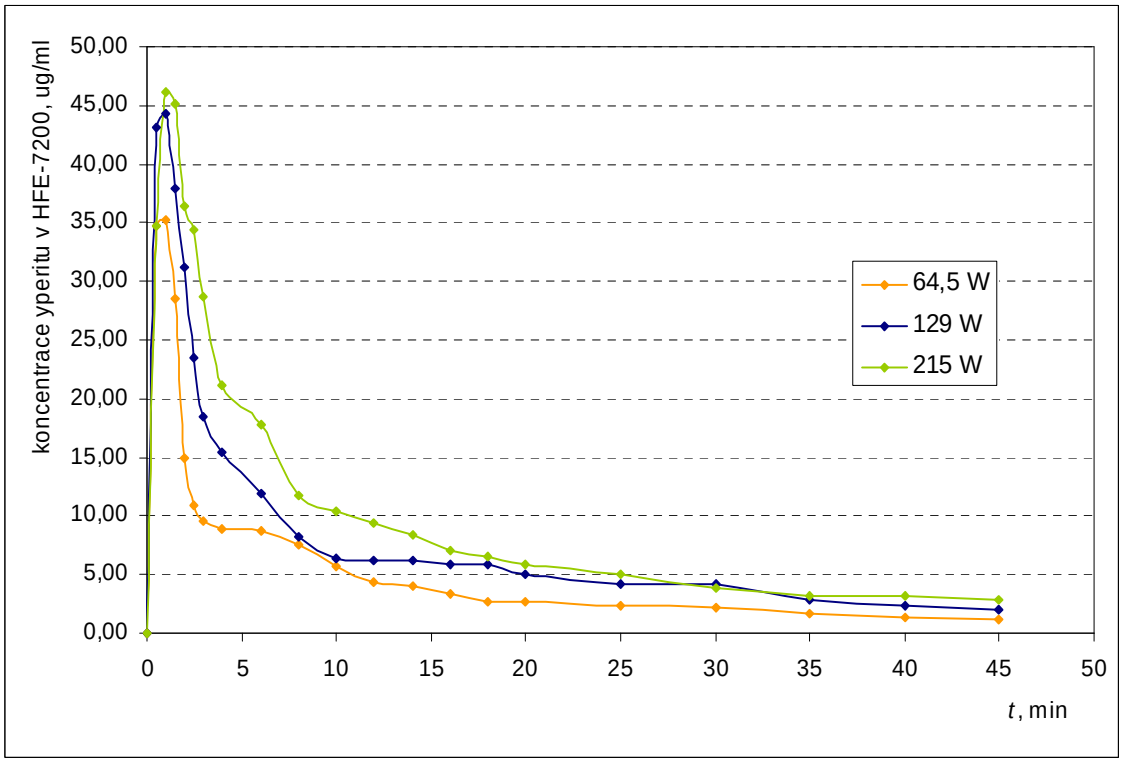
Desorpce yperitu z pryže

Podmínky experimentu:

- vzorek: propustný, pryž (viz. 4.1.4 (a));
- kontaminace: 25 kapek yperitu;
- doba expozice: 60 minut;
- hodnota průtoku rozpouštědla: 0,1667 $ml.min^{-1}$;
- teplota: 20 °C;
- výkon ultrazvuku: 64,5; 129 a 215 W.

Tabulka 18 Koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) v závislosti na době extrakce a výkonu ultrazvuku

Doba extrakce (min)	Výkon ultrazvuku (W)		
	64,5	129	215
	Koncentrace yperitu v rozpouštědle ($\mu g.ml^{-1}$)		
0	<MD	<MD	<MD
0,5	34,76	43,18	34,76
1	35,30	44,30	46,08
1,5	28,57	37,92	45,17
2	14,94	31,21	36,34
2,5	10,84	23,53	34,34
3	9,57	18,43	28,71
4	8,89	15,43	21,07
6	8,79	11,84	17,86
8	7,63	8,19	11,75
10	5,76	6,39	10,38
12	4,44	6,21	9,45
14	3,98	6,13	8,44
16	3,42	5,93	6,98
18	2,68	5,80	6,49
20	2,73	4,96	5,86
25	2,42	4,24	5,06
30	2,15	4,18	3,89
35	1,71	2,82	3,27
40	1,28	2,40	3,26
45	1,20	2,00	2,80



Obrázek 36 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a výkonu ultrazvuku

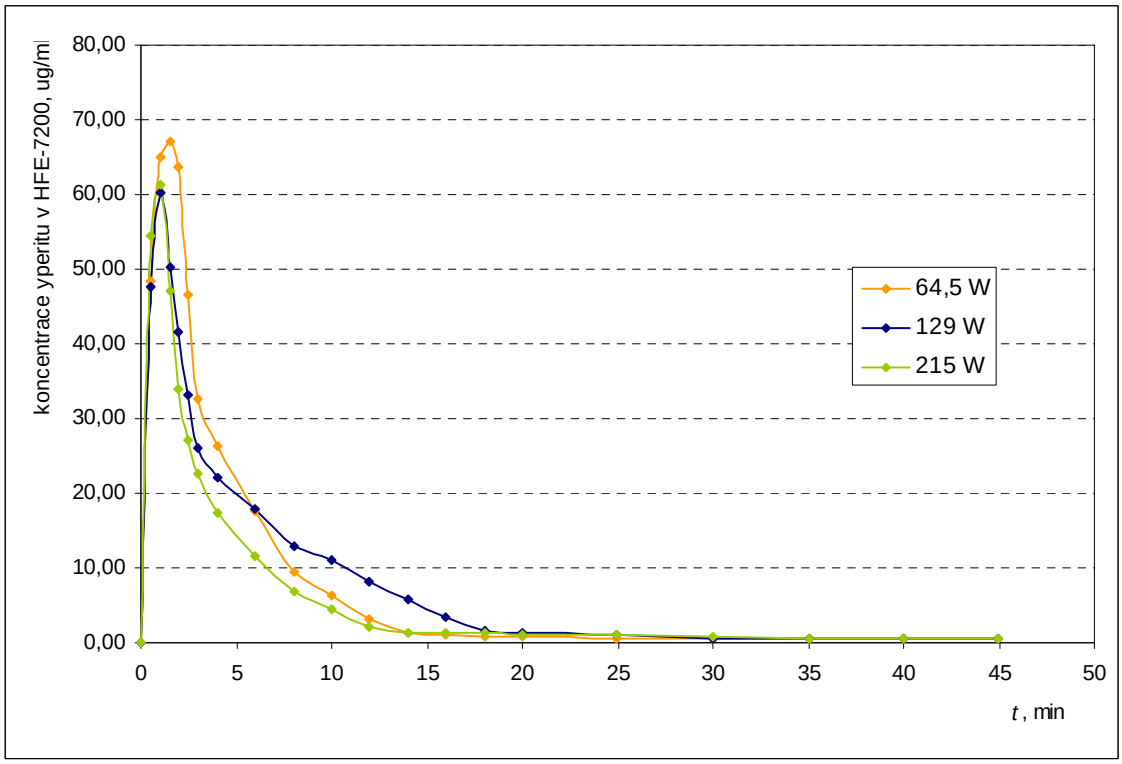
Rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

Podmínky experimentu:

- vzorek: propustný, pryž (viz. 4.1.4 (a));
- kontaminace: 5 kapek yperitu;
- doba expozice: 60 minut;
- hodnota průtoku rozpouštědla: 0,1667 $ml.min^{-1}$;
- teplota: 20 °C;
- výkon ultrazvuku: 64,5; 129 a 215 W.

Tabulka 19 Koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) v závislosti na době extrakce a výkonu ultrazvuku

Doba extrakce (min)	Výkon ultrazvuku (W)		
	64,5	129	215
	Koncentrace yperitu v rozpouštědle ($\mu g.ml^{-1}$)		
0	<MD	<MD	<MD
0,5	48,48	47,53	54,36
1	65,00	60,37	61,21
1,5	67,17	50,37	47,04
2	63,56	41,58	34,04
2,5	46,55	33,13	27,23
3	32,71	25,93	22,56
4	26,40	22,17	17,50
6	17,66	17,91	11,62
8	9,48	12,99	6,93
10	6,26	10,96	4,44
12	3,26	8,20	2,05
14	1,44	5,87	1,45
16	1,01	3,39	1,24
18	0,92	1,71	1,32
20	0,73	1,28	1,13
25	0,61	0,99	0,94
30	0,55	0,46	0,78
35	0,52	0,46	0,65
40	0,49	0,43	0,63
45	0,41	0,42	0,54



Obrázek 37 Závislost koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce a výkonu ultrazvuku

5.2.5 Stanovení zbytkové kontaminace v pryžových vzorcích

V pryžových vzorcích, s kterými byla prováděna většina experimentů, bylo stanoveno zbytkové zamoření yperitem. Tyto experimenty nebyly provedeny pro případ rozpouštění kapek yperitu, protože k tomuto pokusu byly vzaty ocelové vzorky, do kterých yperit neproniká. Ze známé počáteční kontaminace (vážkové stanovení ihned po kontaminaci vzorku yperitem) a množství yperitu nalezeného ve vzorku po experimentu pak bylo možné vypočíst účinnost celého extrakčního postupu. Výsledky stanovení zbytkové kontaminace v pryžových vzorcích jsou uvedeny v tabulkách 20 a 21. Zde je také uvedeno procento odmoření pro jednotlivé operační faktory, které odpovídá účinnosti extrakčního postupu.

Tabulka 20 Koncentrace yperitu v pryžových vzorcích po extrakčních experimentech pro jednotlivé operační faktory (rozpouštění kapek yperitu a jeho následná desorpce ze vzorku)

parametry			plošná kontaminace počáteční	koncentrace v pryžovém vzorku	snížení poč. kontaminace	průměr
			µg.cm^{-2}	µg.cm^{-2}	%	%
průtok	teplota: 20 °C výkon UZ: 0 W	**1,131 ml.min^{-1}**	240,00	26,38	89,01	**90,99**
		2,073 ml.min^{-1}	244,00	27,97	88,54	
		3,016 ml.min^{-1}	236,00	10,79	95,43	
teplota	průtok: 0,3056 ml.min^{-1} výkon UZ: 0 W	**25 °C**	260,00	28,05	89,21	**88,95**
		35 °C	236,00	27,94	88,16	
		50 °C	268,00	28,19	89,48	
výkon UZ	průtok: 0,1667 ml.min^{-1} teplota: 20 °C	**64,5 W**	244,00	27,92	88,56	**90,12**
		129 W	256,00	26,38	89,70	
		215 W	252,00	19,88	92,11	

Tabulka 21 Koncentrace yperitu v pryžových vzorcích po extrakčních experimentech pro jednotlivé operační faktory (desorpce yperitu ze vzorku)

parametry			plošná kontaminace počáteční	koncentrace v pryžovém vzorku	snížení poč. kontaminace	průměr
			µg.cm^{-2}	µg.cm^{-2}	%	%
průtok	teplota: 20 °C výkon UZ: 0 W	**1,131 ml.min^{-1}**	316,00	91,81	70,95	**72,14**
		2,073 ml.min^{-1}	420,00	143,87	65,75	
		3,016 ml.min^{-1}	644,00	130,47	79,74	
teplota	průtok: 0,3056 ml.min^{-1} výkon UZ: 0 W	**25 °C**	220,00	78,26	64,43	**72,31**
		35 °C	412,00	113,45	72,46	
		50 °C	412,00	82,19	80,05	
výkon UZ	průtok: 0,1667 ml.min^{-1} teplota: 20 °C	**64,5 W**	324,00	85,03	73,76	**73,56**
		129 W	332,00	88,41	73,37	
		215 W	348,00	92,06	73,55	

Z naměřených a vypočtených hodnot je patrné, že celková účinnost extrakčního procesu není příliš vysoká. V případě rozpouštění kapek yperitu a jeho následné desorpce z pryžového vzorku se pohybuje okolo 90 %. U desorpce ze vzorku dosahuje účinnost pouze 70 %. Z tabulek je také zřejmé, že ani jeden z operačních faktorů nemá na celkovou účinnost dekontaminace výraznější vliv, což ovšem nevylučuje jejich příspěvek k rychlosti extrakce, který je zřejmý a je objasněn v předešlých kapitolách.

5.3 ANALÝZA VÝSLEDKŮ ZÍSKANÝCH PŘI MĚŘENÍ RYCHLOSTI EXTRAKCE

5.3.1 Matematický model popisující procesy podílející se na extrakci

Cílem analýzy bylo vypracování modelu, který bude co možná nejpřesněji popisovat děje, které se podílejí na úhrnném procesu extrakce a získání hodnot parametrů matematického popisu (modelu).

Ten byl založen na následujících předpokladech:

(a) *difuse yperitu do vzorku* - v průběhu expozice yperit proniká do vnitřní struktury pryže a míra průniku je ovlivňována difusními parametry (difusním koeficientem *) a maximální dosažitelnou koncentrací yperitu v pryži *)), době expozice a úhrnné ploše, kte-

rou kapky yperitu zaujímají na povrchu kontaminované pryže, čímž je charakterizováno rozdělení yperitu v pryži na počátku extrakce;

(b) *rozpouštění kapalné fáze yperitu do rozpouštědla* - po vložení kontaminovaného vzorku do průtočné extrakční cely a zahájení experimentu dochází jednak k rozpouštění kapek yperitu do rozpouštědla na rozhraní mezi kapalnou fází yperitu a rozpouštědlem, jednak pokračuje proces pronikání yperitu do pryže, přičemž rychlost procesu rozpouštění yperitu v extrakčním činidle je závislá na několika parametrech: *(i)* maximální koncentraci yperitu *), která se ustavuje na rozhraní mezi yperitem a rozpouštědlem, *(ii)* hodnotě difusního koeficientu *) charakterizujícího šíření yperitu v laminární vrstvě rozpouštědla, *(iii)* rychlosti proudícího rozpouštědla, která ovlivňuje tloušťku laminární vrstvy rozpouštědla *) i koeficient obměny rozpouštědla v extrakční cele a *(iv)* koncentraci yperitu v hlavním proudu rozpouštědla procházejícím průtočnou extrakční celou a *(v)* ploše, přes kterou k difusi dochází;

(c) *extrakce yperitu ze vzorku* - po rozpuštění kapalné fáze yperitu na povrchu pryže dochází k přestupu této látky z kontaminovaného materiálu do proudu rozpouštědla a tento proces je řízen (stejně jako oba předcházející) koncentračním spádem, přičemž jej lze popsat parametry difuse yperitu v pryži a v laminární vrstvě rozpouštědla, viz. výše;

*) takto označené veličiny jsou ještě dále závislé na teplotě

Difuse yperitu do vzorku

Matematický popis difusních pochodů lze obecně popsat Fickovou rovnicí, viz. rovnice 1 a 2 na straně 26. Je zřejmé, že volba typu difuse jako jednorozměrné představuje zjednodušení, protože při experimentech byla pryž kontaminována kapkami. Za takových podmínek se látka do prostředí šíří nejenom ve směru (normálové) osy kapky, ale i radiálně (cylindricky). Cylindrické, dvourozměrné, numerické řešení je však značně časově zdlouhavé, i když by tak mohl být použitý matematický popis adekvátnější.

Existuje několik metod pro řešení difusních procesů. Pro analýzu experimentálních dat byla použita Schmidtova numerická metoda řešení Fickovy rovnice pro jednorozměrnou difusi přes složená prostředí popsaná Crankem [61]. Podle Schmidtovy metody je matrice, přes niž látka jednorozměrně proniká, rozdělena na vrstvy ve směru šíření látky. Její koncentraci v difusním prostředí je možno vypočíst podle vztahu:

$$c_{\mathrm{i},(\tau+\Delta\tau)} = c_{\mathrm{i},\tau} + D_t \cdot \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2}\left[c_{(\mathrm{i}-\mathrm{l}),\tau} - 2c_{\mathrm{i},\tau} + c_{(\mathrm{i}+\mathrm{l}),\tau}\right] \qquad (20)$$

kde symbol $c_{i,(\tau+\Delta\tau)}$ značí koncentraci látky v *i*-té vrstvě v čase $(\tau+\Delta\tau)$, veličina $c_{i,\tau}$ znamená koncentraci látky v *i*-té vrstvě v čase τ, symbol D_t značí difusní koeficient při teplotě *t*, $\Delta\tau$ je časový krok numerické integrace, Δx je tloušťka vrstvy, $c_{(i\text{-}1),\tau}$ je koncentrace látky v (*i*-1)-té vrstvě v čase τ, a $c_{(i+1),\tau}$ je koncentrace látky v (*i*+1)-té vrstvě v čase τ

Hodnota časového kroku je závislá na volbě tloušťky vrstvy (Δx). Aby postup numerického řešení podle rovnice (20) byl stabilní, musí časový krok integrace splňovat podmínku [61]:

$$\Delta\tau < 0{,}5.\frac{(\Delta x)^2}{D_t} \qquad (21)$$

ve které význam užitých symbolů je vysvětlen výše, viz. poznámky k rovnici (20).

Při výpočtu však bylo zjištěno, že tato podmínka není pro tento účel dostatečná a je ji nutno zpřísnit o jeden dekadický řád, tzn.:

$$\Delta\tau < 0{,}05.\frac{(\Delta x)^2}{D_t} \tag{22}$$

Na počátku expozice pryže BChL je koncentrace látky v celé struktuře pryžového vzorku nulová. Po nanesení kapky látky na povrch se při povrchové vrstvě pryže ustaví maximální dosažitelná koncentrace látky ($c_{max,rub}$) a je konstantní po celou dobu existence kapalné fáze BChL na povrchu.

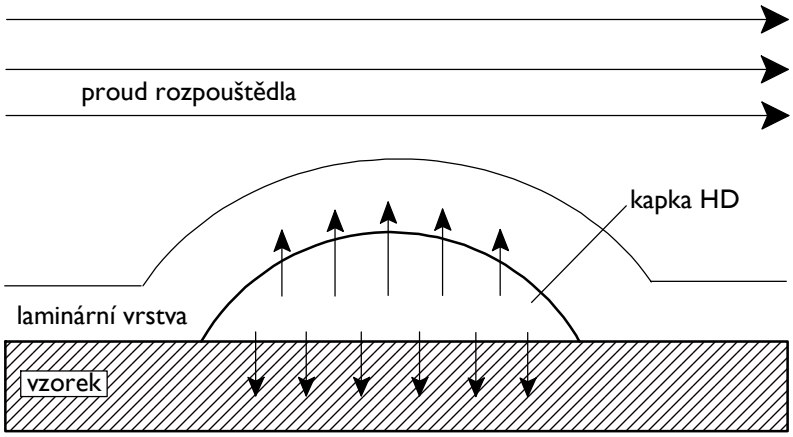
Zadní strana zkušebního vzorku, která nebyla kapkami yperitu kontaminována, byla při extrakci umístěna v sedle extrakční cely. Matematický popis předpokládá, že tato strana je nepropustně izolována a yperit přes ni nemůže ze vzorku difundovat. Pro zadní (n-tou) vrstvu zkušebního vzorku tedy platí okrajová podmínka:

$$c_{n,(\tau+\Delta\tau)} = c_{n,\tau} + 2D_t \cdot \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2}\left[c_{(n-l),\tau} - 2c_{n,\tau}\right] \tag{23}$$

Rozpouštění kapalné fáze yperitu do rozpouštědla

Když začne rozpouštědlo proudit extrakční celou, začne přecházet kapalná fáze yperitu do rozpouštědla přes laminární vrstvu. Zároveň také pokračuje difuse yperitu do vzorku (obrázek 38). Proces pronikání yperitu do vzorku lze popsat stejně jako v předchozím případě pomocí rovnic 20 a 23.

Na rozhraní mezi kapalnou fází yperitu a rozpouštědla se ustaví maximální dosažitelná koncentrace yperitu v rozpouštědle odpovídající jeho rozpustnosti a tato podmínka platí po celou dobu, po kterou je na povrchu kapalná fáze yperitu, tj. dokud se veškerý yperit nerozpustí v extrakčním činidle.



Obrázek 38 Ilustrace difusních transferů yperitu z kapky do pryžového vzorku a do proudu rozpouštědla přes laminární vrstvu

Na druhé straně laminární vrstvy je (proměnlivá) koncentrace, která odpovídá koncentraci yperitu v hlavním proudu extrakčního činidla procházejícího celou, viz. rovnice (24) uvedená níže pro koncentraci yperitu na výstupu z extrakční kyvety. Za předpokladu, že do extrakční kyvety vstupuje rozpouštědlo bez yperitu, lze pro jeho koncentraci na výstupu z extrakční kyvety psát

$$c_{HD,(\tau+\Delta\tau)} = c_{HD,\tau} + D_{t,HD-sol} \cdot \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} . (c_{Sol,n,\tau} - c_{HD,\tau}) . S_k \cdot \frac{n_k}{V_k} - \frac{Q}{V_k} . c_{HD,\tau} . \Delta\tau \qquad (24)$$

kde symbol $c_{HD},(\tau+\Delta\tau)$ představuje koncentraci yperitu v hlavním proudu rozpouštědla v době extrakce $(\tau+\Delta\tau)$, c_{HD},τ je koncentrace v čase τ, $\Delta\tau$ značí časový krok numerické integrace, $D_{Sol,t}$ je difusní koeficient yperitu v laminární vrstvě rozpouštědla při teplotě t, Δx je prostorový krok integrace, $c_{Sol,n,\tau}$ značí koncentraci yperitu v posledním (numerickém) řezu laminární vrstvy rozpouštědla, S_k je povrch (kulového vrchlíku) kapky yperitu na vzorku, n_k je celkový počet kapek na povrchu vzorku, V_k je objem průtočné kyvety a Q znamená objemový průtok rozpouštědla extrakční celou.

Výraz $D_{t.HD-sol} \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2} (c_{Sol,n,\tau} - c_{HD,\tau})$ představuje tok látky difundující z laminární vrstvy do hlavního proudu vztažený na jednotkovou plochu. V bilanční diferenční rovnici (24) představuje tzv. zdrojový člen. Druhý výraz této rovnice $\left(\frac{Q}{V_k} . c_{HD,\tau} . \Delta\tau \right)$ představuje vstupně-výstupní člen. Je založen na zjednodušujícím předpokladu, že koncentrace yperitu, c_{HD}, je v celém hlavním proudu stejná, tzn., že yperit je v hlavním proudu ideálně promícháván.

Při výpočtu je také nezbytné znát výšku laminární vrstvy rozpouštědla (vzorec 6).

Matematický popis předjímá, že povrch a tvar kapky se po dobu extrakce mění. Poloměr kapky se v čase zmenšuje v závislosti na rychlosti proudění rozpouštědla a difusních parametrech a pro následující časový krok je vypočítáván podle vzorce:

$$r = \sqrt{\frac{V_{kap} - \frac{1}{6} h^3}{\frac{1}{6} \pi h 3}} \qquad (25)$$

kde V_{kap} je objem kapky a h je její výška.

S časem se také exponenciálně zmenšuje výška kapky:

$$h = h_0 - k_h t^2 \qquad (26)$$

kde h_0 je výška kapky na počátku experimentu a k_h je empirická konstanta úměrnosti, jejíž hodnota byla určena při analýze získaných experimentálních dat.

Se snižujícím se poloměrem a výškou kapky se úměrně zmenšuje její povrch a objem.

Extrakce yperitu ze vzorku

V okamžiku, kdy je objem kapky nulový, přestává být přestup kapalného yperitu do laminární vrstvy rozpouštědla uvažován a je následován přímým přestupem yperitu z pryže do rozpouštědla. Koncentrace v rozpouštědle je vždy nižší než v pryžovém vzorku, neboť extrakční cela je průběžně vymývána rozpouštědlem, neobsahujícím yperit. Proto je očekáváno, že yperit přechází jednostranně ze vzorku do rozpouštědla.

Pokud látka přechází mezi různými prostředími (např. obecně z prostředí A do B), která se liší hodnotou difusního koeficientu, pak při stejném prostorovém integračním kroku Δx

lze časově posloupnou koncentraci látky v první prostorové vrstvě $c_{B,1}$ vypočíst pomocí vztahu:

$$c_{\mathrm{Bl},(\tau+\Delta\tau)} = c_{\mathrm{i},\tau} + \frac{\Delta\tau}{(\Delta x)^2}\left[D_{\mathrm{A},t}.(c_{\mathrm{Al},\tau} - c_{\mathrm{Bl},\tau}) - D_{\mathrm{B},t}.(c_{\mathrm{Bl},t} - c_{\mathrm{B2},t})\right] \tag{27}$$

kde symboly označené indexem A či B se vztahují k prostředí A nebo B. Význam ostatních veličin je objasněn výše.

Rozpustnost yperitu v HFE-7200 je omezená a je závislá na teplotě (viz. kapitola 5.1). Pokud koncentrace yperitu ve vrstvě vzorku sousedící s laminární vrstvou rozpouštědla překročí hodnotu maximální rozpustnosti yperitu v HFE-7200, je pak tok yperitu do rozpouštědla omezen dle vazebné podmínky, podle které je (při omezení difusního toku daného omezenou hodnotou maximální rozpustnosti yperitu v použitém rozpouštědle) výtok yperitu z matrice a nátok do rozpouštědla shodný:

$$c_{\mathrm{rub},0} = c_{\mathrm{rub,I}} - \left(c_{\mathrm{sol,I}} - c_{\mathrm{sol},2}\right) D_{t,\mathrm{HD\text{-}sol}} / D_{0,\mathrm{rub}} / (dx)^2 , \tag{28}$$

kde $D_{t,\mathrm{HD\text{-}sol}}$ je koeficient, charakterizující difusi yperitu do rozpouštědla, $D_{0,\mathrm{rub}}$ je difusivita v pryži a symboly $c_{\mathrm{rub},0}$, $c_{\mathrm{rub,I}}$, $c_{\mathrm{sol,I}}$, $c_{\mathrm{sol,I}}$ jsou lokální koncentrace vytvořené v odpovídajících vrstvách vnitřní struktury dané matrice.

Koncentrační profil yperitu v pryžovém vzorku odpovídá rozdělení yperitu ve vzorku vytvořeném v předchozích dvou fázích celkového procesu (difuse a rozpouštění). Stejně je tomu i u rozdělení yperitu v laminární vrstvě rozpouštědla a jeho hlavním proudu.

Je nezbytné zmínit i to, že matematický popis je zjednodušením reálného procesu. Neuvažuje například zpětnou resorpci yperitu z rozpouštědla do struktury pryže v místech, na kterých pryž původně nebyla kontaminována. Tento proces ve skutečnosti probíhá, neboť bezprostředně při povrchu pryže mohou být koncentrace yperitu rozpuštěného v HFE-7200 dost vysoké. Stejně tak popis neuvažuje vliv rozpouštědla na difusní charakteristiky pryže. Je proto nezbytné jej považovat pouze za přibližný model, který nevystihuje všechny děje zúčastněné na reálné desorpci (extrakci).

Matematický popis procesu extrakce yperitu byl založen na předpokladech uvedených výše. Proces byl popsán řadou parametrů, z nichž část byla do popisu zadána jako fixní, zatímco hodnoty některých byly výpočetně upřesňovány tak, aby bylo dosaženo maximální shody mezi experimentálními daty a vypočtenými hodnotami. Optimalizace byla prováděna v programovacím jazyku Delphi (version 4.0) od firmy Borland. Zápis programu je uveden v příloze 10.1. V následujícím odstavci jsou souhrnně uvedeny upřesňované parametry pro všechny operační faktory (rychlost, teplota, ultrazvuk). Změnou uvedených parametrů byla programem hledána nejmenší odchylka sumy čtverců mezi naměřenými a vypočtenými daty.

Upřesňované parametry

a) aktivační parametr $E_{D,\mathrm{HD\text{-}sol}}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,\mathrm{HD\text{-}sol}}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle dle rovnice 10;
b) aktivační parametr $E_{D,\mathrm{rub}}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,\mathrm{rub}}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v pryži dle rovnice 10;
c) aktivační parametr $E_{D,\mathrm{rub\text{-}sol}}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,\mathrm{rub\text{-}sol}}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro desorpci yperitu z pryže dle rovnice 10;

d) parametry teplotní závislosti maximální dosažitelné koncentrace yperitu v pryži: $c_{max,0}$ a k_{cmax};
e) konstanty úměrnosti $k_{us,1}$ a $k_{us,2}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na tloušťku laminární vrstvy;
f) konstanta úměrnosti $k_{D,HD\text{-}sol}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle;
g) konstanta úměrnosti $k_{D,rub}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro šíření yperitu v pryži;
h) konstanta úměrnosti $k_{D,rub\text{-}sol}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro desorpci yperitu z pryže.

V dalších kapitolách jsou jednotlivé parametry uváděny podle významnosti dějů podílejících se na daném procesu.

5.3.2 Průběh extrakce v závislosti na průtoku rozpouštědla

Neupřesňované parametry

- vnitřní rozměry průtočné extrakční cely (š×v×h = 5×5×0,5 cm);
- specifická hmotnost yperitu (1,27 $g.ml^{-1}$);
- objem individuální kapky yperitu dávkované na povrch vzorku při kontaminaci (1 µl);
- průtok rozpouštědla celou [5)] v experimentální řadě: 0,1667; 0,3056 a 0,4444 $ml.min^{-1}$;
- kinematická viskosita rozpouštědla HFE-7200 při 20 °C podle tabulky 9;
- teplota prostředí (tj. rozpouštědla i kontaminovaného vzorku) při extrakci (20 °C);
- maximální rozpustnost yperitu v rozpouštědle HFE-7200 vypočtená pro danou teplotu pomocí rovnice regresní přímky, viz. kapitola 5.1.

Pro jednotlivé situace se neupřesňované a upřesňované parametry liší, proto jsou v předchozím odstavci uvedené jen ty neupřesňované parametry, které jsou stejné pro všechny situace. V následujících kapitolách je seznam těchto parametrů ještě rozšířen.

V tabulce 22 jsou uvedeny charakteristiky toku rozpouštědla extrakční celou pro závislost rychlosti extrakce na průtoku rozpouštědla. Z ní vyplývá, že proudění rozpouštědla extrakční celou má laminární charakter ($Re < 2350$). Vypočtená výška laminární vrstvy dosahuje maximální výšky $7{,}42\times10^{-2}$ cm a se zvyšujícím se průtokem její hodnota klesá.

Tabulka 22 Charakteristiky toku rozpouštědla pro jednotlivé průtoky

Průtok HFE-7200 ($ml.min^{-1}$)	Rychlost toku HFE-7200 ($cm^3.s^{-1}$)	Reynoldsovo číslo	Tloušťka laminární vrstvy (cm)
0,1667	$6{,}67\times10^{-2}$	18,84	$7{,}42\times10^{-2}$
0,3056	$1{,}22\times10^{-1}$	33,15	$5{,}61\times10^{-2}$
0,4444	$1{,}78\times10^{-1}$	46,88	$4{,}70\times10^{-2}$

[5)] Průtok je veličinou, která je mj. základem pro výpočet průměrné rychlosti toku rozpouštědla extrakční celou, Reynoldsova čísla, koeficientu tření λ a teoretické tloušťky laminární vrstvy δ_{lim} rozpouštědla, obtékajícího povrchu vzorku.

5.3.2.1 Rozpouštění kapek yperitu

Při pouhém rozpouštění kapek yperitu má největší vliv na průběh extrakce difusní koeficient pro šíření yperitu v rozpouštědle, který byl do výpočtu zadáván jako upřesňovaný parametr.

Je nutné podotknout, že při výpočtu pro případ pouhého rozpouštění kapek yperitu byla využívána jen část matematického modelu, tzn., že nebyla využívána sorpce yperitu do vnitřní struktury nepropustné oceli. Obdobně tomu bylo i u operačních faktorů teploty a výkonu ultrazvuku.

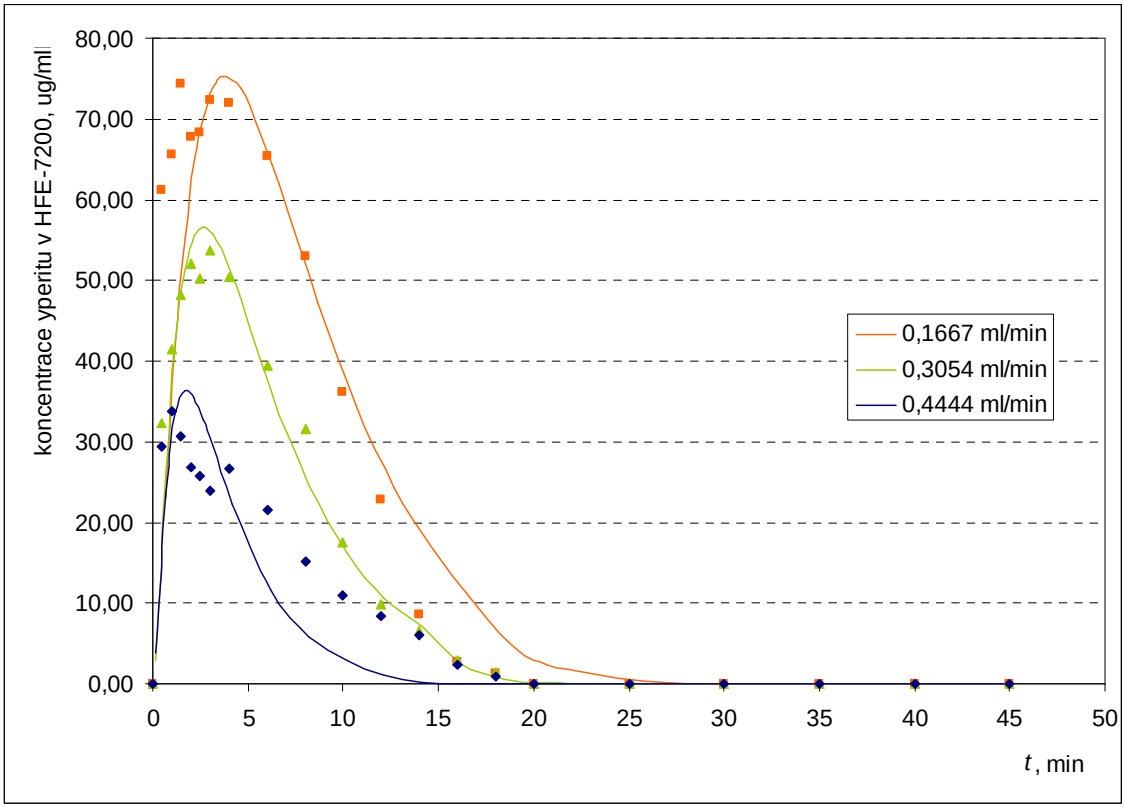
Neupřesňované parametry

- celkový počet kapek na vzorku (tj. 5);
- průměr 1μl kapky yperitu na vzorku (0,15 cm);

Upřesňované parametry

- aktivační parametr $E_{D,HD\text{-}sol}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,HD\text{-}sol}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle dle rovnice 10;

Shoda naměřených a vypočtených dat je uvedena na obrázku 39. Z něj je patrné, že tato shoda není zcela ideální a je zde patrný i určitý rozptyl dat. U nejnižší rychlosti je ve skutečnosti počáteční nárůst koncentrace yperitu strmější a naopak u nejvyšší rychlosti je sestupná část extrakční křivky pozvolnější. Vzhledem k několika zjednodušením, která byla uvedena výše, lze však konstatovat, že bylo výpočtem dosaženo velké míry shody.



Obrázek 39 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech rychlostech

proudění rozpouštědla celou a matematického modelu; *body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti*

5.3.2.2 Desorpce yperitu z pryže

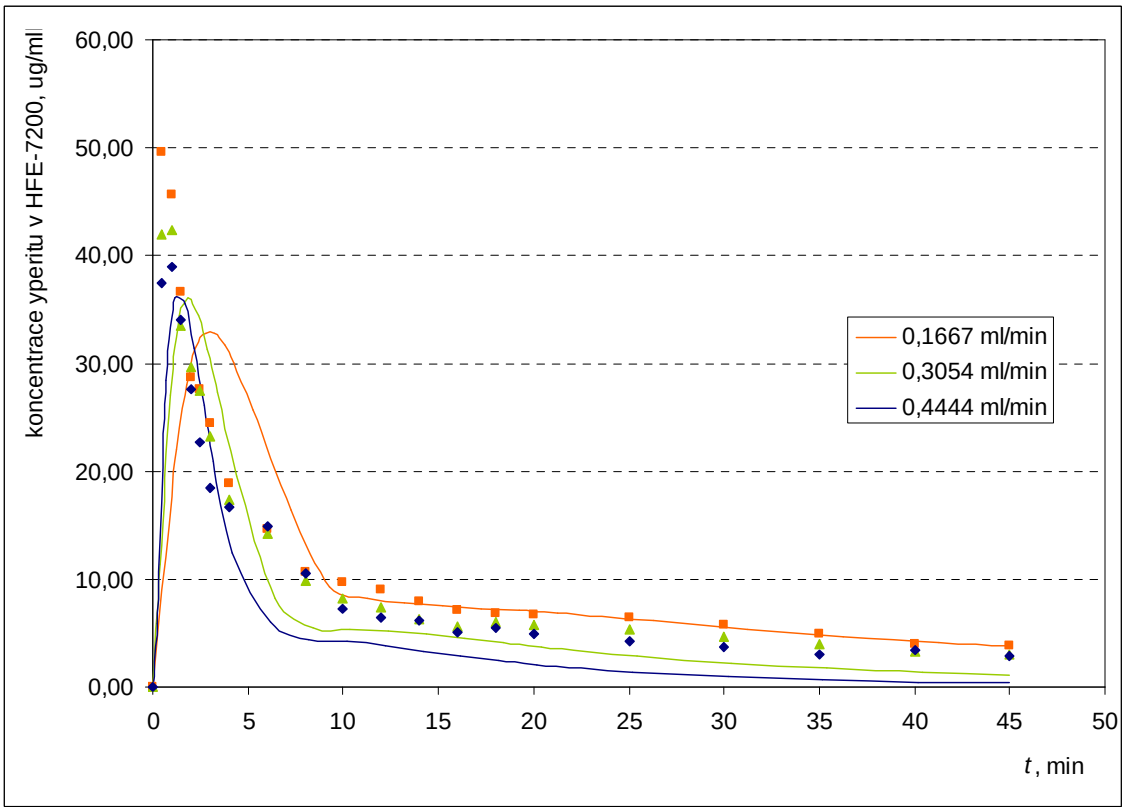
Při optimalizaci desorpce yperitu z pryže bylo již upřesňovaných parametrů více. Sorpce a následná desorpce je totiž složitější děj než pouhé rozpouštění kapek yperitu. Obdobně je tomu i v kapitole 5.3.2.3, kdy byl výpočet téměř shodný. Rozdílný byl pouze počet kapek dávkovaných na vzorek a velikost individuální kapky. V obou případech byly na vzorek dávkovány kapky o objemu 1 µl, avšak v případě desorpce yperitu byly kapky před vložením vzorku do extrakční kyvety odstraněny. Původně bylo ve výpočtu uvažováno nulové zbytkové množství yperitu na vzorku. To se však ukázalo jako mylné, protože maxima extrakčních křivek dosahovala příliš nízkých hodnot. V matematickém popisu bylo proto zavedeno zbytkové množství yperitu, které mohlo zůstat na povrchu zkušebního vzorku i po předchozím oplachu povrchu alkoholem.

Neupřesňované parametry

- doba expozice zkušebních vzorků kapkami yperitu (60 minut) při laboratorní teplotě (20 °C);
- celkový počet kapek na vzorku (tj. 25);
- průměr 1µl kapky yperitu na vzorku (0,109 cm);

Upřesňované parametry

- aktivační parametr $E_{D,\text{HD-sol}}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,\text{HD-sol}}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle dle rovnice 10;
- aktivační parametr $E_{D,\text{rub}}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,\text{rub}}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v pryži dle rovnice 10;
- aktivační parametr $E_{D,\text{rub-sol}}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,\text{rub-sol}}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro desorpci yperitu z pryže dle rovnice 10;
- parametry teplotní závislosti maximální dosažitelné koncentrace yperitu v pryži: $c_{\text{max},0}$ a k_{cmax}.



Obrázek 40 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech rychlostech proudění rozpouštědla celou a matematického modelu; *body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti*

Shoda naměřených a vypočtených dat, uvedená na obrázku 40, není příliš dobrá. Maxima extrakčních křivek u experimentálních dat dosahují vyšších hodnot. Také v sestupné části extrakčních křivek, zejména pro průtoky 0,3054 a 0,4444 $ml.min^{-1}$, nabývaly experimentální data vyšších hodnot. Důvodem může být zjednodušení matematického modelu, neboť ten pracuje s laminární vrstvou a vrstvou hlavního proudu, který je ideálně promícháván. Ve skutečnosti existují mezi laminární vrstvou a hlavním proudem ještě tzv. přechodné vrstvy. Také hlavní proud není ideálně promícháván a to přesto, že komora byla navržena tak, aby tento jev byl co nejvíce minimalizován. Tzn., že odběrové místo bylo umístěno za zúžení hlavního proudu, kde změnou rychlostního profilu dochází k určité turbulenci. Také je nutné brát v úvahu fakt, že odběrová jehla má vnitřní průměr přibližně 1,5 mm, zatímco profil toku rozpouštědla, ze kterého bylo odebíráno, měl šíři 1 cm.

5.3.2.3 Rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

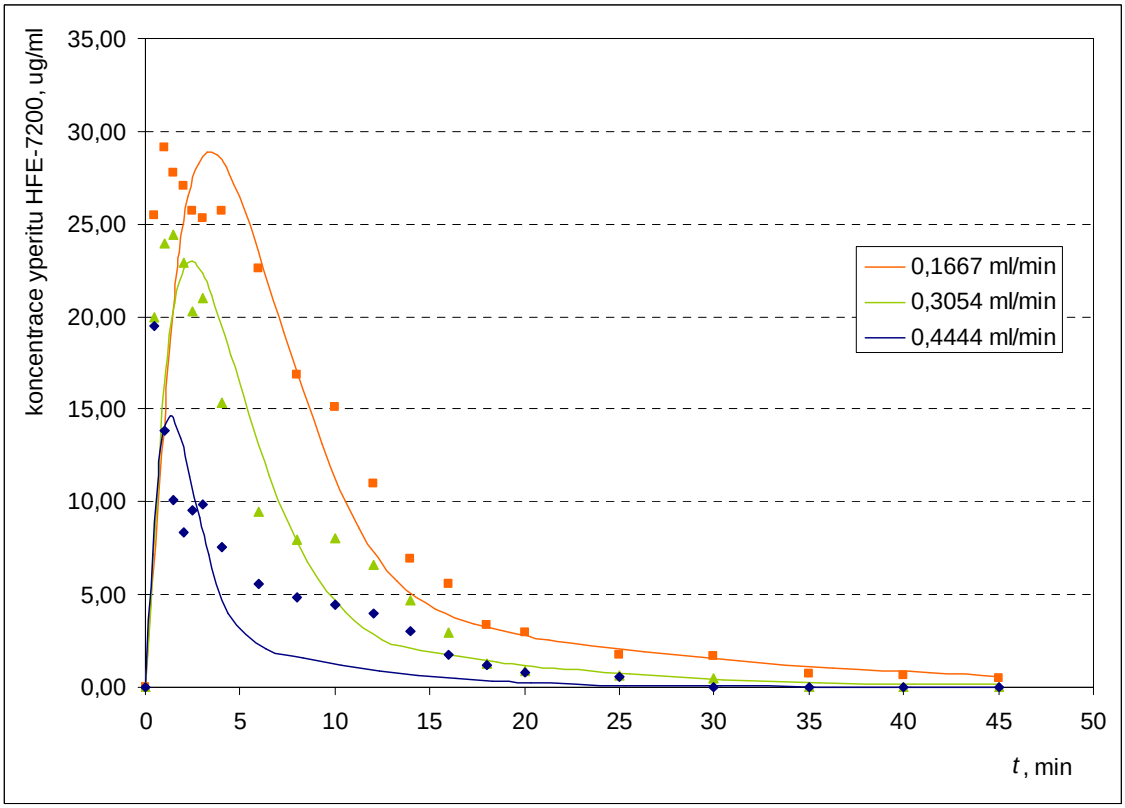
Neupřesňované parametry

- doba expozice zkušebních vzorků kapkami yperitu (60 minut) při laboratorní teplotě (20 °C);
- celkový počet kapek na vzorku (tj. 5);
- průměr 1µl kapky yperitu na vzorku (0,109 cm);

Upřesňované parametry

- aktivační parametr $E_{D,HD\text{-}sol}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,HD\text{-}sol}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle dle rovnice 10;

- aktivační parametr $E_{D,rub}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,rub}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v pryži dle rovnice 10;
- aktivační parametr $E_{D,rub-sol}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,rub-sol}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro desorpci yperitu z pryže dle rovnice 10;
- parametry teplotní závislosti maximální dosažitelné koncentrace yperitu v pryži: $c_{max,0}$ a k_{cmax}.



Obrázek 41 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech rychlostech proudění rozpouštědla celou a matematického modelu; *body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti*

Vypočtené hodnoty jednotlivých upřesňovaných parametrů jsou uvedeny v tabulce 23. Z té je patrné, že šíření yperitu do rozpouštědla HFE-7200 je poměrně rychlé, což se dalo očekávat. Difusní koeficient $D_{t,HD-sol}$ (20 °C), který tento děj popisuje, je o dva dekadické řády vyšší než koeficient charakterizující difusi yperitu do pryžového vzorku. Ani vypočtená hodnota pro maximální dosažitelnou koncentraci yperitu v pryži není nijak vysoká. Tato pryž se vyznačuje poměrně vysokou dobou rezistence proti průniku yperitu. Za dobu 60min expozice může do struktury pryže proniknout ca. 40 % yperitu, kterým byla kontaminována, tj. ca. 2,4 mg z počátečních 6 mg (5 µl).

Byl také testován jiný elastomer, který by měl vhodnější vlastnosti pro průnik yperitu a tím pádem i pro následnou desorpci. Vybraný silikonový vzorek však vykazoval při působení rozpouštědla známky deformace (bobtnání) a proto ho nebylo možné použít pro experimenty, přestože se ukázalo, že je tato deformace vratná.

Tabulka 23 Hodnoty upřesňovaných parametrů, *veličiny označené tučně byly vypočteny z rovnic 10 a 11.*

Veličina	Jednotka	Hodnota
$D_{0,HD\text{-}sol}$	$cm^2.s^{-1}$	$1{,}425\times10^{+3}$
$E_{D,HD\text{-}sol}$	$kJ.mol^{-1}$	$4{,}153\times10^{+4}$
$\boldsymbol{D_{t,HD\text{-}sol}}$ **(20 °C)**	$cm^2.s^{-1}$	$5{,}664\times10^{-5}$
$D_{0,rub}$	$cm^2.s^{-1}$	$2{,}123\times10^{-4}$
$E_{D,rub}$	$kJ.mol^{-1}$	$1{,}937\times10^{+4}$
$\boldsymbol{D_{t,rub}}$ **(20 °C)**	$cm^2.s^{-1}$	$5{,}095\times10^{-7}$
$D_{0,rub\text{-}sol}$	$cm^2.s^{-1}$	$4{,}157\times10^{-5}$
$E_{D,rub\text{-}sol}$	$kJ.mol^{-1}$	$7{,}277\times10^{+3}$
$\boldsymbol{D_{t,rub\text{-}sol}}$ **(20 °C)**	$cm^2.s^{-1}$	$2{,}099\times10^{-6}$
$c_{max,0}$	$g.cm^{-3}$	$1{,}707\times10^{-5}$
k_{cmax}	-	$3{,}743\times10^{+3}$
$\boldsymbol{c_{max,\,rub}}$ **(20 °C)**	$g.cm^{-3}$	$7{,}486\times10^{-2}$

5.3.3 Průběh extrakce v závislosti na teplotě

Stejně jako v předchozí kapitole byla optimalizace naměřených dat prováděna pomocí matematického modelu. Vliv teploty na rychlost extrakce byl uvažován (kromě difusních charakteristik) v několika ohledech. Teplota má vliv na rozpustnost yperitu v rozpouštědle, která s teplotou roste. Dále s rostoucí teplotou také klesá viskozita používaného rozpouštědla. Ta je součástí výpočtu Reynoldsova čísla, a proto teplota nepřímo ovlivňuje výšku laminární vrstvy (viz. rovnice 6). Jak je vidět v tabulce 24, s rostoucí teplotou se výška laminární vrstvy snižuje. Vliv teploty lze ukázat na následujícím příkladu: výška laminární vrstvy při teplotě rozpouštědla 50 °C a průtoku rozpouštědla 0,3056 $ml.min^{-1}$ je téměř shodná s výškou laminární vrstvy při teplotě 20 °C a průtoku 0,4444 $ml.min^{-1}$.

Obdobně jako v předchozích kapitolách jsou nejdříve uvedeny neupřesňované parametry matematického modelu shodné pro všechny situace (rozpouštění, desorpce a rozpouštění s následnou desorpcí) a dále jsou ještě rozšiřovány.

Neupřesňované parametry

- vnitřní rozměry průtočné extrakční cely (š×v×h = 5×5×0,5 cm);
- specifická hmotnost yperitu (1,27 $g.ml^{-1}$);
- objem individuální kapky yperitu dávkované na povrch vzorku při kontaminaci (1 µl);
- průtok rozpouštědla extrakční celou (konstantní) 0,3056 $ml.min^{-1}$;
- teplota rozpouštědla při extrakci v řadě: 25, 35 a 50 °C;
- kinematická viskosita rozpouštědla HFE-7200 pro danou teplotu podle tabulky 9;
- maximální rozpustnost yperitu v rozpouštědle HFE-7200 vypočtená pro danou teplotu pomocí rovnice regresní přímky, viz. kapitola 5.1.

Tabulka 24 Charakteristiky toku rozpouštědla pro jednotlivé teplotní hladiny

Operační teplota rozpouštědla (°C)	Rychlost toku HFE-7200 ($cm.s^{-1}$)	Reynoldsovo číslo	Tloušťka laminární vrstvy (cm)
25	$1{,}2224\times10^{-1}$	35,49	$5{,}395\times10^{-2}$
35	$1{,}2224\times10^{-1}$	40,47	$5{,}052\times10^{-2}$
50	$1{,}2224\times10^{-1}$	48,03	$4{,}637\times10^{-2}$

5.3.3.1 Rozpouštění kapek yperitu

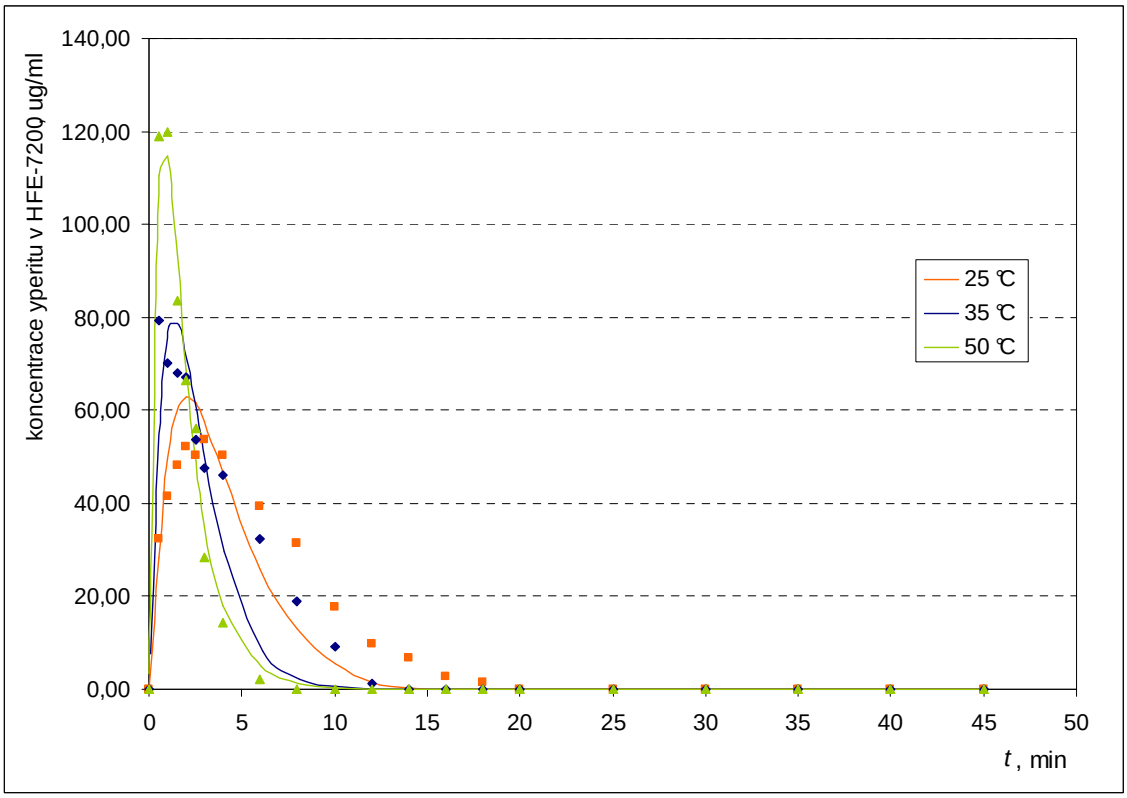
Neupřesňované parametry

- celkový počet kapek na vzorku (tj. 5);
- průměr 1μl kapky yperitu na vzorku (0,15 cm);

Upřesňované parametry

- aktivační parametr $E_{D,HD\text{-}sol}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,HD\text{-}sol}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle dle rovnice 10.

Shoda naměřených dat s matematickým modelem je uvedena na obrázku 42. Nejlepší shoda je vidět u závislosti měřené při 50 °C. U teplot 25 a 35 °C je pak sestupná část extrakčních křivek ve skutečnosti pomalejší než jak naznačuje matematický popis. Z obrázku je také patrné, že teplota výrazně ovlivňuje rychlost extrakce. Dvojnásobné zvýšení operační teploty urychluje extrakci přibližně dvakrát. Je však nutné brát na zřetel, že některé materiály mají omezenou maximální teplotu, které mohou být vystaveny, aniž by došlo k jejich poškození.



Obrázek 42 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech teplotních hladinách rozpouštědla a matematického modelu; *body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti*

5.3.3.2 Desorpce yperitu z pryže

Neupřesňované parametry

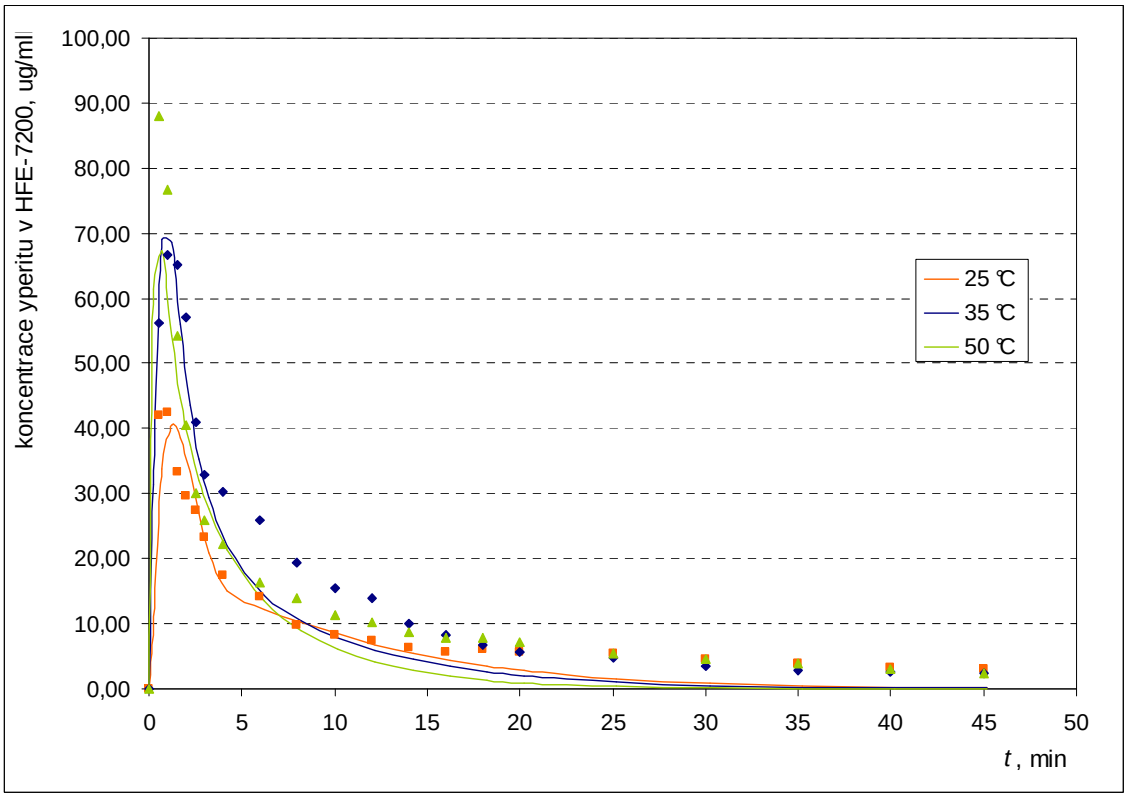
- doba expozice zkušebních vzorků kapkami yperitu (60 minut) při laboratorní teplotě (20 °C);
- celkový počet kapek na vzorku (tj. 25);
- průměr 1µl kapky yperitu na vzorku (0,109 cm);

Upřesňované parametry

- aktivační parametr $E_{D,HD\text{-}sol}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,HD\text{-}sol}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle dle rovnice 10;
- aktivační parametr $E_{D,rub}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,rub}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v pryži dle rovnice 10;
- aktivační parametr $E_{D,rub\text{-}sol}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,rub\text{-}sol}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro desorpci yperitu z pryže dle rovnice 10;
- parametry teplotní závislosti maximální dosažitelné koncentrace yperitu v pryži: $c_{max,0}$ a k_{cmax}.

Na obrázku 43 jsou uvedena experimentální a vypočtená data. Nejlepší shody bylo dosaženo pro extrakční křivku měřenou při teplotě 25 °C. Při teplotě 50 °C bylo ve skutečnosti dosaženo vyšší hodnoty maxima extrakční křivky a stejně jako u teploty 35 °C byla sestupná část extrakčních křivek pozvolnější.

Obecně lze konstatovat, že modelování dat bylo nejobtížnější právě pro případ desorpce yperitu z pryže, protože zde docházelo k největším odchylkám mezi naměřenými a vypočtenými daty. To mohlo být způsobeno nerovnoměrným rozložením yperitu ve struktuře pryžového vzorku, protože matematický model předpokládá, že yperit proniká jedním směrem od povrchu vzorku. Ve skutečnosti se však může šířit i do stran. Při počáteční kontaminaci 25 kapek na vzorek se pak může tento jev zásadněji projevit na výsledném vypočítaném průběhu extrakce.



Obrázek 43 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech teplotních hladinách rozpouštědla a matematického modelu; *body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti*

5.3.3.3 Rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

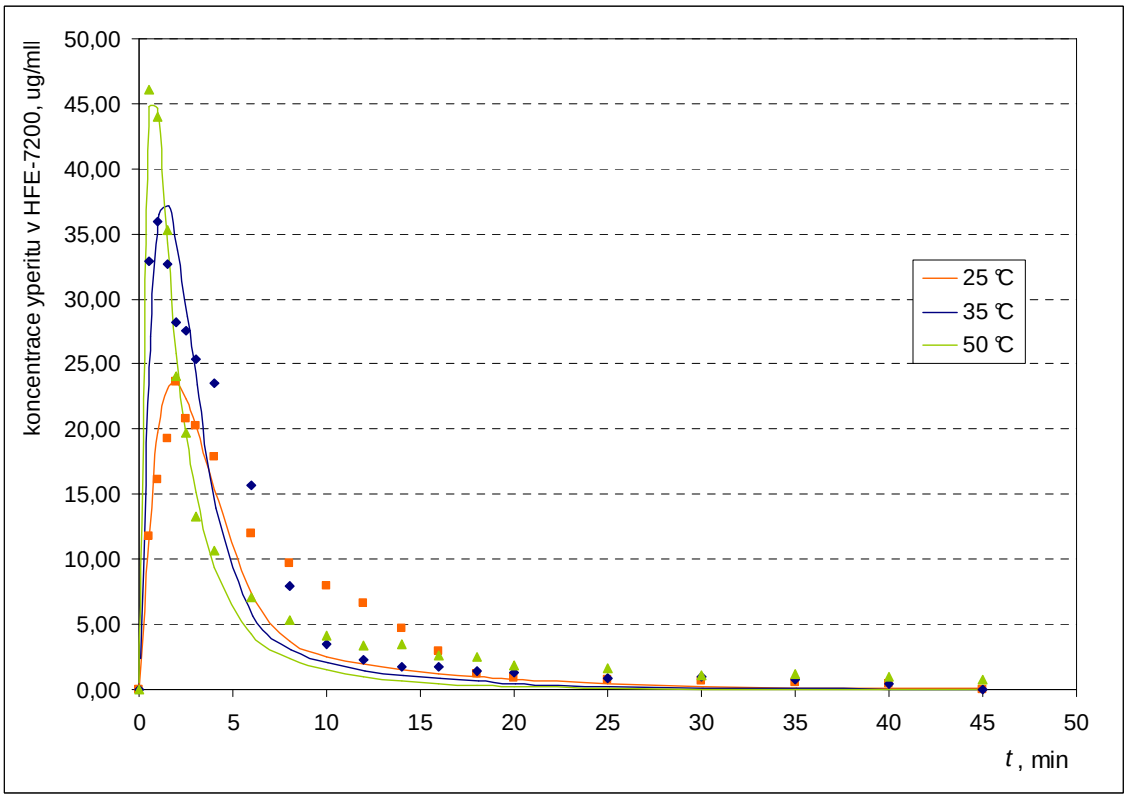
Neupřesňované parametry

- doba expozice zkušebních vzorků kapkami yperitu (60 minut) při laboratorní teplotě (20 °C);
- celkový počet kapek na vzorku (tj. 5);
- průměr 1µl kapky yperitu na vzorku (0,109 cm).

Upřesňované parametry

- aktivační parametr $E_{D,HD\text{-}sol}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,HD\text{-}sol}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle dle rovnice 10;
- aktivační parametr $E_{D,rub}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,rub}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro šíření yperitu v pryži dle rovnice 10;
- aktivační parametr $E_{D,rub\text{-}sol}$ a pre-exponenciální parametr $D_{0,rub\text{-}sol}$ potřebné k výpočtu difusního koeficientu pro desorpci yperitu z pryže dle rovnice 10;

- parametry teplotní závislosti maximální dosažitelné koncentrace yperitu v pryži: $c_{max,0}$ a k_{cmax}.



Obrázek 44 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech teplotních hladinách rozpouštědla a matematického modelu; *body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti*

V tabulce 25 jsou uvedeny vypočtené hodnoty difusních koeficientů pro jednotlivé teploty. Hodnoty aktivačních parametrů, z kterých byly tyto difusní koeficienty vypočteny jsou totožné jako v kapitole 5.3.2 (tabulka 23). Z tabulky je tedy zřejmé, že teplota má výrazný vliv i na difusní koeficienty. Nejvýrazněji se tento vliv projevuje u difusního koeficientu charakterizující šíření yperitu v rozpouštědle $D_{t,HD\text{-}sol}$. Jeho hodnota se při dvojnásobném zvýšení teploty zvyšuje o půl dekadického řádu. Obdobně je tomu u difusního koeficientu pro šíření yperitu v pryži $D_{t,rub}$ a u maximální koncentrace yperitu v pryži $c_{max,rub}$. Výjimkou je difusní koeficient charakterizující desorpci yperitu z pryže $D_{t,rub\text{-}sol}$, který se teplotou prakticky vůbec nemění.

Tabulka 25 Vypočtené hodnoty difusních koeficientů a maximální dosažitelné koncentrace v pryži pro jednotlivé teplotní hladiny

Veličina	Jednotka	25 °C	35 °C	50 °C
$D_{t,HD\text{-}sol}$	$cm^2.s^{-1}$	$7{,}538\times10^{-5}$	$1{,}298\times10^{-4}$	$2{,}755\times10^{-4}$
$D_{t,rub}$	$cm^2.s^{-1}$	$5{,}821\times10^{-7}$	$7{,}500\times10^{-7}$	$1{,}065\times10^{-6}$
$D_{t,rub\text{-}sol}$	$cm^2.s^{-1}$	$2{,}207\times10^{-6}$	$2{,}428\times10^{-6}$	$2{,}770\times10^{-6}$
$c_{max,rub}$	$g.cm^{-3}$	$9{,}358\times10^{-2}$	$1{,}310\times10^{-1}$	$1{,}872\times10^{-1}$

5.3.4 Průběh extrakce v závislosti na výkonu ultrazvuku

Vliv ultrazvuku na rychlost extrakce byl uvažován ve dvou ohledech. Prvním bylo snižování tloušťky mezní vrstvy vlivem akustických vln, druhým pak vliv ultrazvuku na jednotlivé difusní parametry. Pro závislost tloušťky mezní vrstvy na intensitě ultrazvuku vyplynuly z literární rešerše dva vztahy, *viz strana 33 a 34*, a sice:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2.I}{\rho.c}} \tag{29}$$

$$\frac{1}{\delta} = 75.\sqrt{d}.v_0 \tag{30}$$

ve kterých symbol v_0 značí amplitudu akustické rychlosti, I je intensita ultrazvuku, ρ je hustota rozpouštědla, jímž se akustické vlny šíří, c je rychlost šíření vln, d je vzdálenost zdroje ultrazvuku od čištěného povrchu a δ je tloušťka mezní vrstvy.

Za předpokladu, že hustota rozpouštědla se nemění a že zdroj ultrazvuku je od povrchu v konstantní vzdálenosti, je možno oba vztahy spojit a jejich neměnné členy zahrnout do jedné konstanty k_{us}. Pak je pro vliv výkonu ultrazvukového zdroje na mezní vrstvu možno psát, že

$$\delta_{us} = \frac{k_{us}}{\sqrt{I}} \tag{31}$$

Vztah (31) byl v počátku matematické analýzy vzat za základ popisu tloušťky mezní vrstvy. Obdobným způsobem byl popsán vliv ultrazvuku na difusní koeficient:

$$D_{us} = D_0 e^{-\frac{E_D}{R.T}} k_D \sqrt{I} \tag{32}$$

kde D_{us} je difusní koeficient ovlivněný ultrazvukem a k_D je obecná konstanta úměrnosti.

Po provedení výpočtu se však ukázalo, že vliv ultrazvuku na laminární vrstvu nebyl popsán správně. Z grafického výstupu bylo patrné, že ve zvoleném matematickém popisu měl ultrazvuk větší vliv na účinnost extrakce než jaký může být ve skutečnosti, resp. tento matematický popis příliš vyzdvihoval vliv ultrazvuku v závislosti na jeho výkonu. Z naměřených dat je ovšem zřejmé, že ultrazvuk sice extrakci urychluje, avšak závislost na výkonu ultrazvuku není příliš patrná. Proto byl popis doplněn o vliv prostého obtékání rozpouštědla na tloušťku laminární vrstvy odvozeného od Reynoldsova kritéria. Jinými slovy, vliv ultrazvuku přestal být uvažován jako jediný faktor, který by za daných experimentálních podmínek ovlivňoval tloušťku laminární vrstvy. Místo toho byl ultrazvuk uvažován jako ko-faktor, který na mezní vrstvu působí spolu s obtokem rozpouštědla.

Tloušťka laminární vrstvy pak byla uvažována jako proměnná, která je závislá na lineární kombinaci dílčích příspěvků toku rozpouštědla i ultrazvuku takto:

$$\delta_{us} = \left(\frac{d_{ekv} \sqrt{\frac{Re}{8}}}{Re} \right) k_{us,1} + \frac{k_{us,2}}{\sqrt{I}} \tag{33}$$

kde δ_{us} je tloušťka laminární vrstvy ovlivněná ultrazvukem, d_{ekv} je ekvivalentní průměr extrakční cely, Re je Reynoldsovo kritérium, I je intenzita ultrazvuku a k_{us} je konstanta úměrnosti.

Dále jsou uvedeny neupřesňované a upřesňované parametry shodné pro všechny tři situace. Tyto parametry jsou v následujících kapitolách rozšířeny.

Neupřesňované parametry

- vnitřní rozměry průtočné extrakční cely (š×v×h = 5×5×0,5 cm);
- specifická hmotnost yperitu (1,27 g.ml^{-1});
- objem individuální kapky yperitu dávkované na povrch vzorku při kontaminaci (1 μl);
- průtok rozpouštědla extrakční celou (konstantní) 0,1667 ml.min^{-1};
- kinematická viskosita rozpouštědla HFE-7200 při 20 °C podle tabulky 9;
- teplota prostředí (tj. rozpouštědla i kontaminovaného vzorku) při extrakci (20 °C);
- maximální rozpustnost yperitu v rozpouštědle HFE-7200 vypočtená pro danou teplotu pomocí rovnice regresní přímky, viz. kapitola 5.1.
- difusní charakteristiky převzaté z kapitoly 5.3.3

Upřesňované parametry

- konstanty úměrnosti $k_{us,1}$ a $k_{us,2}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na tloušťku laminární vrstvy.

Vliv ultrazvuku na výšku laminární vrstvy je ilustrován v tabulce 26. Z uvedených hodnot je zřejmé, že tento vliv není nijak výrazný. Přibližně trojnásobné zvýšení výkonu ultrazvuku sníží výšku laminární vrstvy o 0,017 mm.

Tabulka 26 Charakteristiky toku rozpouštědla pro jednotlivé hladiny výkonu ultrazvuku

Výkon ultrazvuku (W)	Rychlost toku HFE-7200 (cm.s^{-1})	Tloušťka laminární vrstvy (cm)
64,5	6,67×10^{-2}	3,065×10^{-2}
129	6,67×10^{-2}	2,955×10^{-2}
215	6,67×10^{-2}	2,895×10^{-2}

5.3.4.1 Rozpouštění kapek yperitu

Neupřesňované parametry

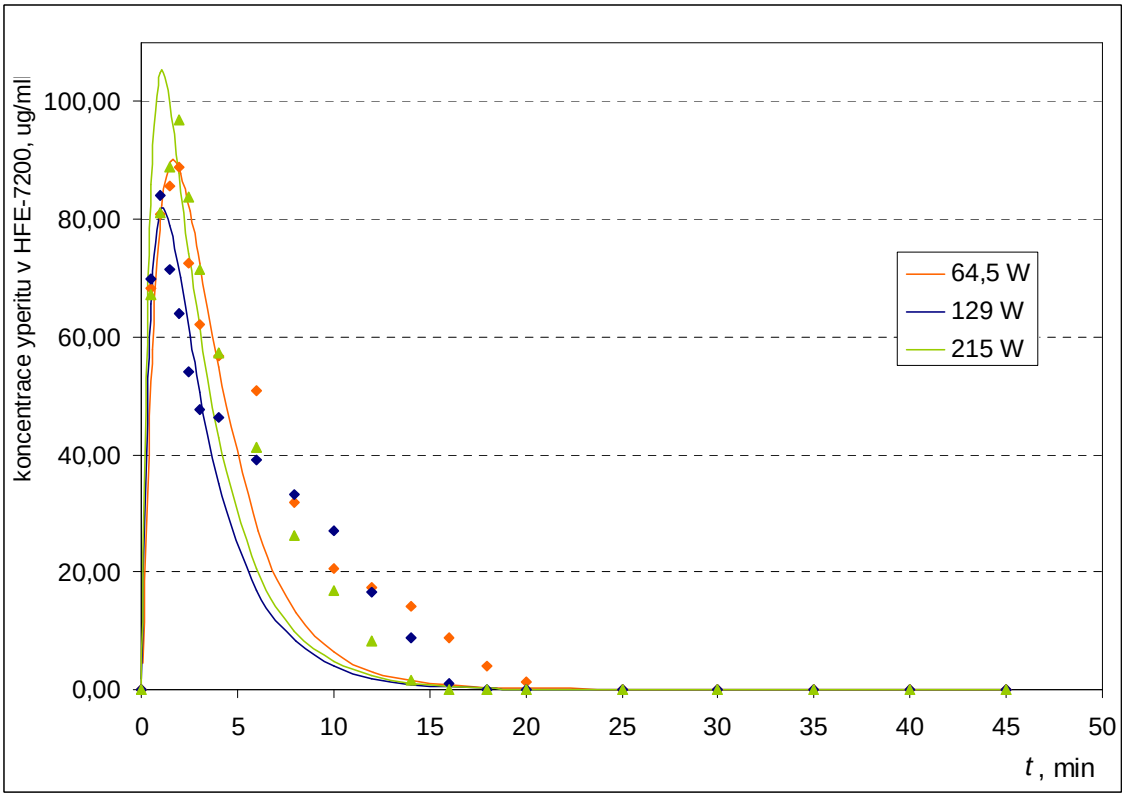
- celkový počet kapek na vzorku (tj. 5);

- průměr 1μl kapky yperitu na vzorku (0,15 cm).

Upřesňované parametry

- konstanta úměrnosti $k_{D,HD\text{-}sol}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle.

Shoda naměřených a vypočtených dat je uvedena na obrázku 45. Vypočtená data vykazují oproti naměřeným hodnotám strmější sestupnou část extrakčních křivek. Z obrázku je také patrné, že vliv ultrazvuku na rozpouštění kapek yperitu není závislý na jeho výkonu. Všechny tři křivky pro různé výkony ultrazvuku mají totiž téměř shodný průběh jen s malými odchylkami, které mohly být způsobeny chybou měření. Při srovnání s extrakční křivkou pro stejnou hodnotu průtoku rozpouštědla (0,1667 ml.min^{-1}) bez ultrazvuku (obrázek 39), je patrné urychlení extrakce ultrazvukem. Také maxima nabývají vyšších hodnot.



Obrázek 45 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech úrovních výkonu ultrazvuku a matematického modelu; *body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti*

5.3.4.2 Desorpce yperitu z pryže

Neupřesňované parametry

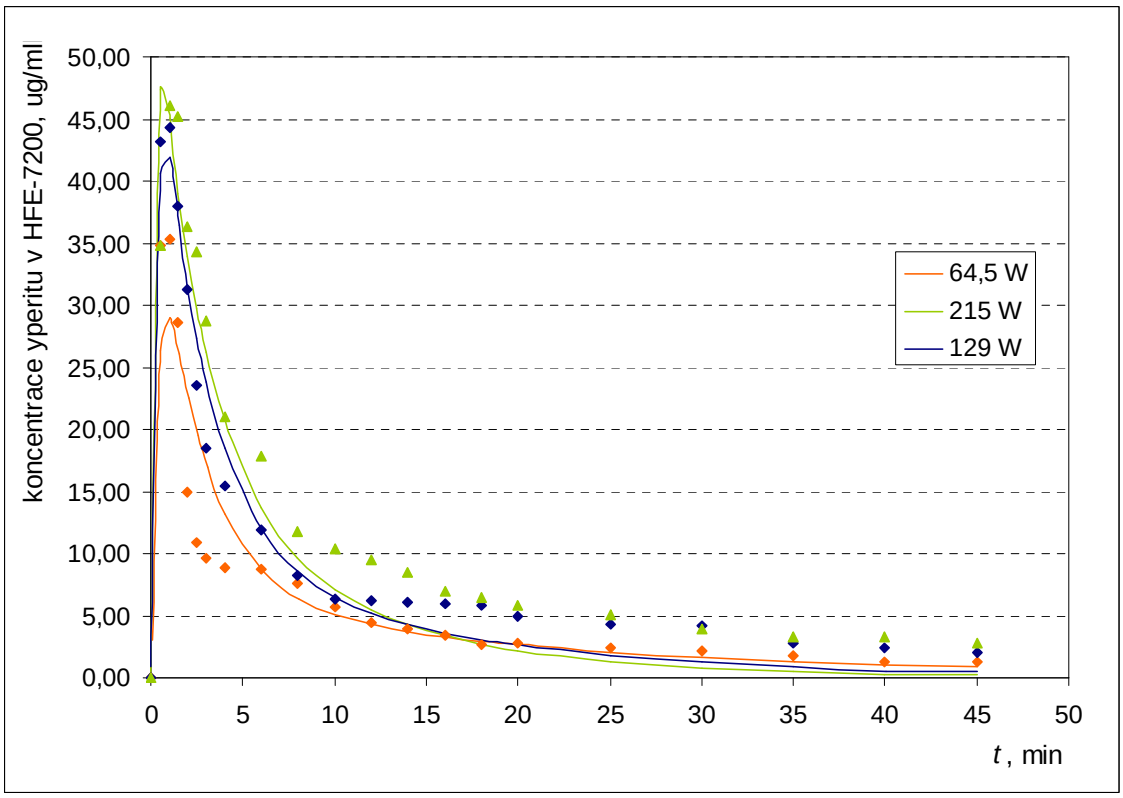
- doba expozice zkušebních vzorků kapkami yperitu (60 minut) při laboratorní teplotě (20 °C);
- celkový počet kapek na vzorku (tj. 25);
- průměr 1μl kapky yperitu na vzorku (0,109 cm);

Upřesňované parametry

- konstanta úměrnosti $k_{D,HD\text{-}sol}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle;

- konstanta úměrnosti $k_{D,rub}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro šíření yperitu v pryži;
- konstanta úměrnosti $k_{D,rub\text{-}sol}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro desorpci yperitu z pryže.

Z obrázku 46, kde je znázorněna ilustrace shody naměřených a vypočtených dat, je již patrná alespoň malá závislost rychlosti extrakce na výkonu ultrazvuku. Při vyšších hodnotách výkonu ultrazvuku bylo ze vzorku desorbováno větší množství yperitu. Je tedy pravděpodobné, že vliv ultrazvuku je více uplatňován při desorpci yperitu ze vzorku než při prostém rozpouštění kapek yperitu.



Obrázek 46 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech úrovních výkonu ultrazvuku a matematického modelu; *body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti*

5.3.4.3 Rozpouštění kapek yperitu a jeho desorpce z pryže

Neupřesňované parametry

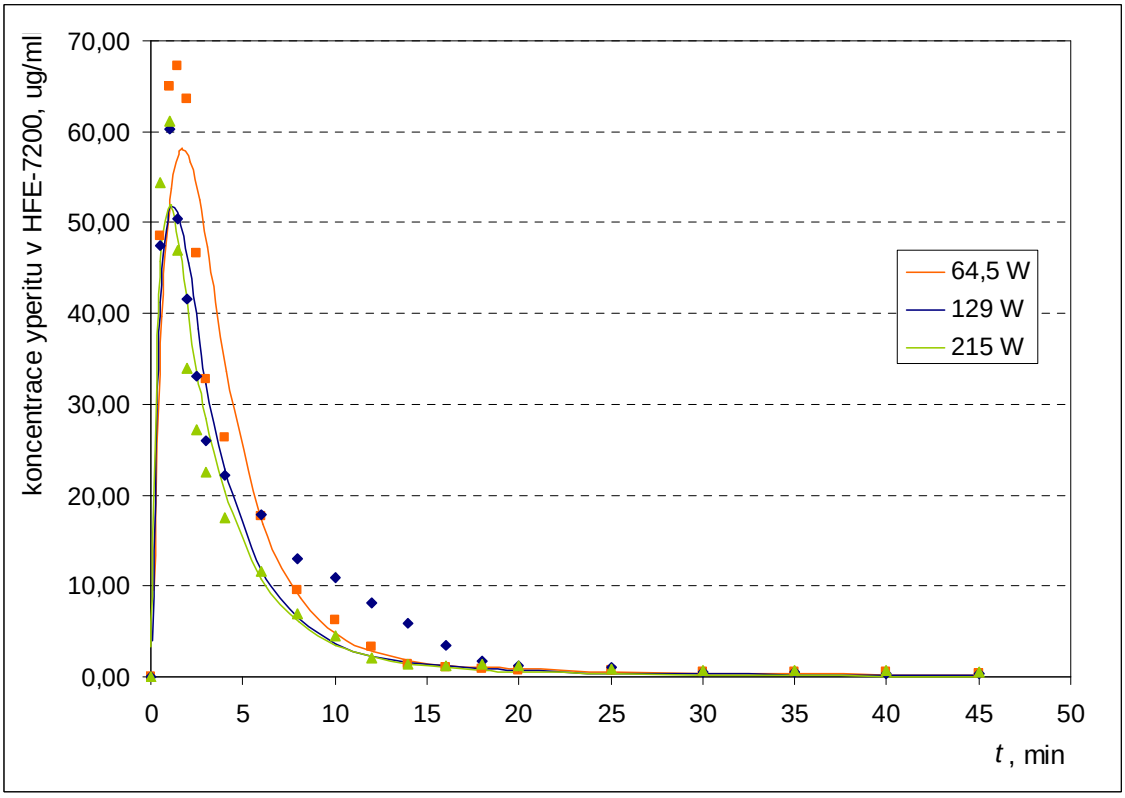
- doba expozice zkušebních vzorků kapkami yperitu (60 minut) při laboratorní teplotě (20 °C);
- celkový počet kapek na vzorku (tj. 5);
- průměr 1µl kapky yperitu na vzorku (0,109 cm).

Upřesňované parametry

- konstanta úměrnosti $k_{D,HD\text{-}sol}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro šíření yperitu v rozpouštědle;
- konstanta úměrnosti $k_{D,rub}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro šíření yperitu v pryži;

- konstanta úměrnosti $k_{D,rub\text{-}sol}$ charakterizující míru vlivu ultrazvuku na hodnotu koeficientu pro desorpci yperitu z pryže.

Také jako v odstavci, který se věnoval rozpouštění kapek yperitu (kapitola 5.3.4.1), nebyla ani zde (obrázek 47) pozorována závislost rychlost extrakce na výkonu ultrazvuku. Pro všechny hodnoty výkonu ultrazvuku mají extrakční křivky podobný průběh jen s malými odchylkami. Tato skutečnost mohla být způsobena experimentálním uspořádáním celého pokusu. Vzorek vložený do extrakční cely byl totiž od zdroje ultrazvuku izolován poměrně silnou vrstvou stěny extrakční cely (až 1,5 cm). Tato vrstva pak mohla absorbovat ultrazvukové vlny, které tak nepronikly k samotnému vzorku. V reálném uspořádání aparatury by byl tento nedostatek odstraněn, protože dekontaminované předměty by byly vkládány přímo do ultrazvukové lázně obsahující rozpouštědlo a ultrazvuk by tak působil primárně na tyto předměty.



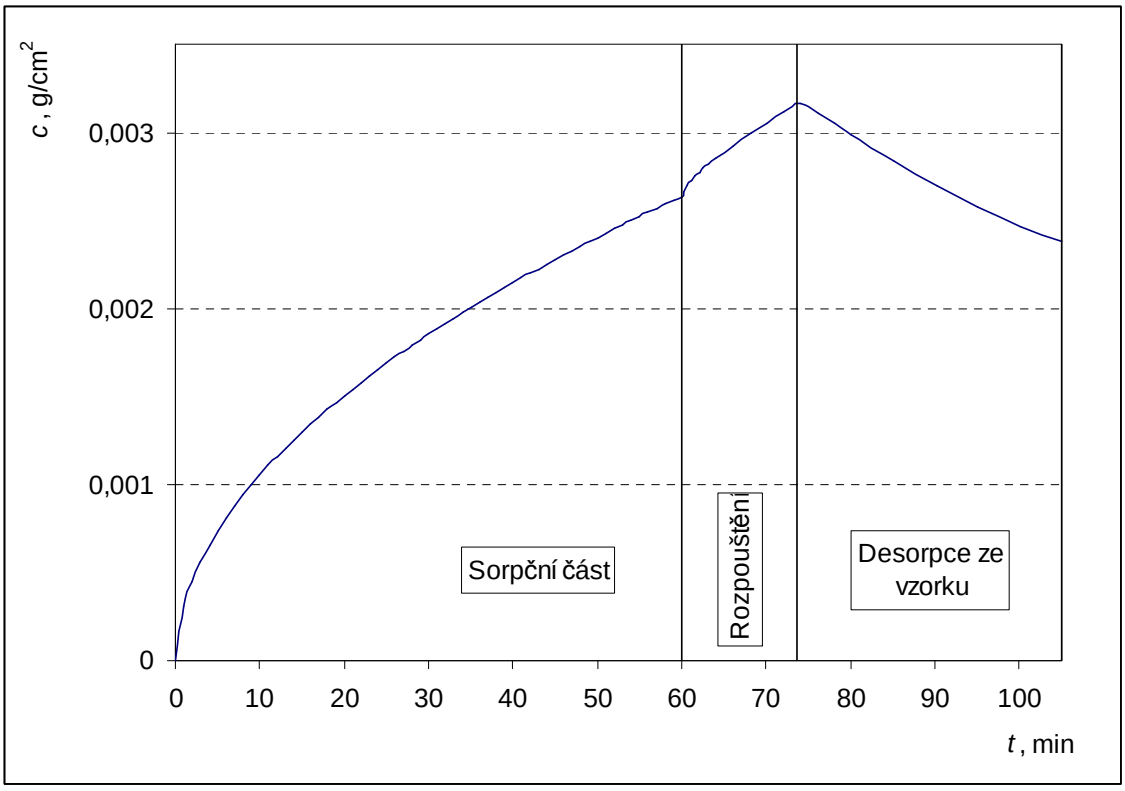
Obrázek 47 Ilustrace shody výsledku experimentálního měření koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) na době extrakce při třech úrovních výkonu ultrazvuku a matematického modelu; *body značí experimentální hodnoty a plné čáry vypočtené závislosti*

Tabulka 27 Hodnoty vypočtených konstant úměrnosti

Konstanta	Jednotka	Hodnota
$k_{us,1}$	-	$3{,}031\times10^{-2}$
$k_{us,2}$	$W^{1/2}.cm^{-1}$	$3{,}562\times10^{-1}$
$k_{D,HD\text{-}sol}$	$cm.s.W^{1/2}$	$1{,}747\times10^{-1}$
$k_{D,rub}$	$cm.s.W^{1/2}$	$9{,}019\times10^{-2}$
$k_{D,rub\text{-}sol}$	$cm.s.W^{1/2}$	$2{,}006\times10^{-2}$

Jednotky byly upraveny tak, aby reflektovaly okolnost, že intensita ultrazvuku ($W.cm^{-2}$), která by se měla do vztahů zadávat, je zastoupena výkonem ultrazvukového generátoru vyjádřeného v jednotce Watt, což byl údaj skutečně zobrazovaný na displeji přístroje.

S pomocí matematického modelu lze také ilustrovat množství yperitu v pryži v průběhu celého experimentu. Na obrázku je příklad tohoto rozložení pro případ rozpouštění kapek yperitu a následné desorpce ze vzorku (20 °C, průtok 0,1667 $ml.min^{-1}$). Z obrázku 48 je patrné, že vývoj koncentrace v pryži má tři části. V první (sorpční) části narůstá koncentrace yperitu v pryži exponenciálně, protože na povrchu vzorku je jeho kapalná fáze. V druhé části dochází k rozpouštění kapek yperitu, a dokud je na povrchu vzorku kapalná fáze yperitu, proniká tento nepřetržitě do vzorku. V třetí části je yperit naopak ze vzorku desorbován a proto můžeme v grafu sledovat jeho pozvolný pokles. Průběh první fáze je stejný pro všechny experimenty. Naopak druhá a třetí fáze může být ovlivněna operačními faktory (teplotou, výkonem ultrazvuku a hodnotou průtoku rozpouštědla), což je možné pozorovat na obrázku 48, kde je ve druhé části operační teplota vyšší než v první části.



Obrázek 48 Závislost koncentrace yperitu v pryžovém vzorku na čase

5.4 STANOVENÍ RECYKLOVATELNOSTI ROZPOUŠTĚDLA

Aby byl postup extrakční detoxikace dostatečně produktivní a ekonomický, je nutno uvažovat průběžnou separaci rozpuštěných otravných látek od vlastního rozpouštědla (extrakčního činidla). Protože aktivní uhlí není zcela ideálním prostředkem pro separaci BChL z rozpouštědla, bylo rozhodnuto, že pro tento problém bude využit směsný oxido-hydroxid Ti/Zn. Tento mikrodisperzní práškový chemosorbent na bázi anatasu je charakteristický svým polyvalentním detoxikačním účinkem, jeho reaktivita k otravným látkám je ale poměrně specifická. Nejsnadněji je jím rozkládán soman, poněkud hůře látka VX a nejnižší detoxikační aktivitu vykazuje na yperit. Toto činidlo je také využitelné jen omezeně, a sice pro čištění nepolárních rozpouštědel, jakými jsou alkany anebo fluorované uhlovodíky. Jeho účinnost snižují protické látky (zejména voda). Proto jej není možno aplikovat ani na recyklaci alkoholů.

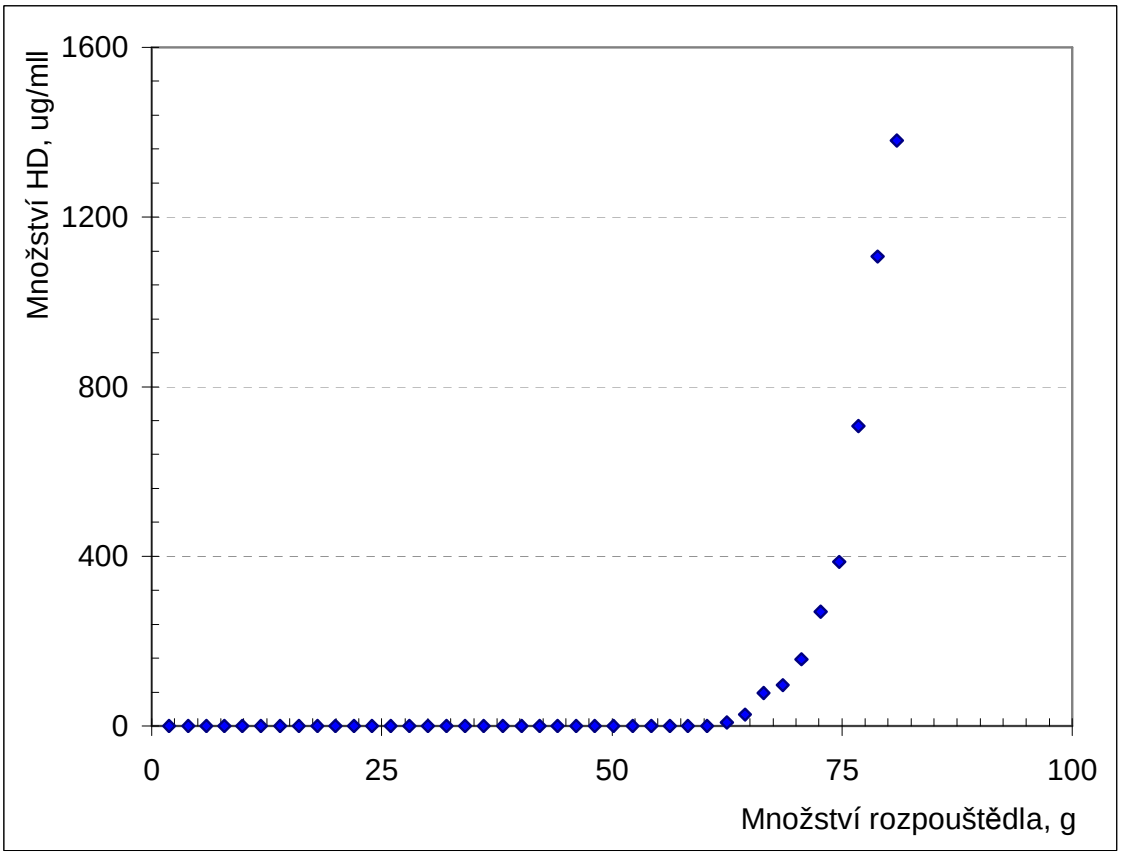
Důvodem pro přidání Ag^+ silikagelu k preparátu anatasu byla jednak snaha zvýšit reaktivitu směsného preparátu k látce VX a hlavně sulfidickému yperitu a jednak byl vyřešen problém spojený s vysokou disperzitou anatasu. Předběžnými pokusy s činidlem Tit143 na kolonce bylo totiž zjištěno, že ve sloupci o výšce ca. 5 cm již jeho vrstva klade značný hydraulický odpor proti průtoku čištěného rozpouštědla, což je důsledek jeho velmi jemné struktury. Pokud bylo čištění rozpouštědla v koloně realizováno ve vzestupné variantě, pak při proudění kapalného média vzhůru docházelo k odtrhávání sloupce sorbentu po blocích a jejich posouvání ve válcové koloně podobně, jako se posouvá píst ve válci.

Separace BChL na kolonce plněné třemi gramy směsného preparátu (Tit143 / Ag^+ silikagel) byla ověřována při dvou úrovních objemového průtoku. Vstupní koncentrace yperitu v rozpouštědle byla 1,2 % a získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 28 Závislost sorpční kapacity práškového preparátu Tit143 / Ag^+ silikagel na rychlosti průtoku rozpouštědla kontaminovaného yperitem
– operační teplota: ca. 20 °C,
– množství sorbentu: 3 g, výška vrstvy sorpčního lože: ca. 3 cm

BChL	HD		VX		GD	
Objemový průtok kolonou ($ml.min^{-1}$)	0,17	0,39	0,25	0,41	0,15	0,30
Rychlost toku ($cm.min^{-1}$)	0,14	0,34	0,21	0,35	0,13	0,26
Sorpční kapacita (mg HD na gram sorpční vrstvy)	**167,11**	**178,50**	**83,79**	**79,96**	**48,34**	**53,20**

Z údajů uvedených v tabulce 28 je patrné, že použitý směsný práškový sorbent má schopnost separovat BChL od rozpouštědla HFE-7200. Nejvyšší sorpční kapacita byla pozorována v případě yperitu a nejnižší naopak u somanu. Při pohledu na výsledky může vznikat otázka, proč jsou zjištěné sorpční kapacity u některých BChL vyšší při vyšším průtoku. Příčina takového pozorování není známa, nejpravděpodobněji je (nechtěným) důsledkem odchylek ve struktuře vrstev sorbentů sypaných do kolonky ručním postupem. Příklad průnikové křivky yperitu je uveden na následujícím grafu.



Obrázek 49 Průnik HD přes vrstvu sorbentu Tit143 / Ag^+silikagel
– rychlost toku rozpouštědla kolonou: 0,33 $cm.min^{-1}$
– objemový průtok: 0,3 $ml.min^{-1}$,
– operační teplota: ca. 20 °C

5.5 VLIV ROZPOUŠTĚDLA NA RŮZNÉ TECHNICKÉ PRVKY

Vedle účinnosti extrakce a faktorů, které ji ovlivňují, je zajímavou otázkou i to, zda a do jaké míry může metoda (ultrazvukové) extrakce působit na funkci citlivých komponent. Z rešeršní studie vyplynulo, že používané rozpouštědlo HFE-7200 je vhodné pro čištění elektrických zařízení a že je kompatibilní s mnoha konstrukčními materiály. Přesto toto rozpouštědlo může ovlivňovat funkce citlivých komponent, aniž by způsobovalo zřetelné změny jejich mechanických vlastností, např. změnou impedance u ladicích prvků spojovací (komunikační) techniky apod. Bylo nezbytné ověřit také vliv ultrazvuku, zejména zda akustické namáhání nenarušuje funkci velmi citlivých, např. elektronických prvků.

Proto byla provedena řada experimentů, jejichž cílem bylo ověřit závěry o materiálové (ne)agresivitě fluorovaných rozpouštědel získané z rešerše.

5.5.1 Charakteristika použitých komponent techniky

Aby bylo možno zhodnotit vliv extrakční procedury na technické parametry techniky, byly k experimentálním ověření vybrány položky materiálu, jejichž konstrukce napodobuje (modeluje) citlivé prvky vojenské techniky. Ke zkouškám byly vzaty:

- mobilní telefon, typ Nokia 2310;
- radiostanice krátkého dosahu Motorola T5522;
- LCD kamera (dva typy) Trust 14823 a OV910;
- paměťová média (FD 1,44 MB, CD-ROM a Flash Memory 1 MB);

– notebook Extensa 600 CD, *TEXAS INSTRUMENTS*.

Z dílčích výsledků uvedených v následujících kapitolách vyplynulo, že pro všechny předchozí experimenty používaný HFE-7200, má nepříznivé účinky na některé citlivé komponenty. Proto byl pro tyto zkoušky použit také HFE-7500, který je k citlivé technice šetrnější. Jedná se o podobný typ speciální čistící kapaliny od stejného výrobce jako HFE-7200. HFE-7500 má však přibližně o polovinu nižší rozpustnost yperitu, soman a látka VX se rozpouštějí neomezeně. Přesto byl vliv rozpouštědla na citlivé komponenty otestován i pro toto rozpouštědlo a výsledky byly o tato data doplněny.

5.5.2 Zkoušky mobilního telefonu

Ke zkouškám bylo vzato pět kusů telefonu Nokia 2310. Čtyři byly namáhány v různých režimech, pátý byl kontrolní. Před zkouškami byla ověřena funkčnost telefonů. Po každé dílčí zkoušce byl zjištěn jejich technický stav, a to tak, že byl kontrolován zobrazovač, spolehlivost funkce klávesnice, komunikační funkce (vytáčení, navázání spojení) a funkce sluchátka či mikrofonu. Po částečném rozebrání byla provedena i vzhledová zkouška, zda nedošlo k viditelné změně na některé součástce. Výsledky zkoušky jsou shrnuty v tabulce 29.

Tabulka 29 Výsledky hodnocení mobilního telefonu po působení rozpouštědla a ultrazvuku

Rozpouštědlo	Označení vzorku	Pořadí cyklu	Výkon ultrazvuku (W)	Operační teplota (°C)	Teplota sušení (°C)	Závada
HFE-7200	A, B, C	1.	-	23	23	slabý signál mikrofonu
		2.	107,5	23	23	bez signálu mikrofonu
		3.	107,5	23	23	bez signálu mikrofonu
		4.	215	23	23	bez signálu mikrofonu
		5.	215	23	23	bez signálu mikrofonu
HFE-7500	D	1.	-	23	23	bez závad
		2.	107,5	30	23	bez závad
		3.	107,5	30	23	bez závad
		4.	107,5	30	23	bez závad
		5.	107,5	30	23	slabý signál mikrofonu

Po zkouškách telefonů, při nichž byly postupně podrobeny ponoru do rozpouštědla, dále ponoru kombinovanému s působením ultrazvuku a operaci sušení, se ukázalo, že s výjimkou funkce mikrofonu zůstaly všechny jejich funkce zachovány. Působením rozpouštědla HFE-7200 dochází k výraznějšímu snížení slyšitelnosti mikrofonu, což je závada, která se dalšími opakovanými cykly prohlubuje, až je (elektretový) mikrofon nefunkční. Zřejmě se jedná o součástku, která je velmi citlivá k použitému typu extrakčního činidla. Alternativní roz-

pouštědlo HFE-7500 vykazovalo menší agresivitu a závada na mikrofonu se objevila až po pátém cyklu. Závada se ukázala jako nevratná.

Obrázek 50 Ilustrace mobilního telefonu Nokia 2310 použitého jakožto modelová komponenta spojovací techniky

5.5.3 Zkoušky radiostanice T5522 Motorola

Ke zkouškám bylo vzato pět kusů radiostanice. Čtyři byly v různých režimech namáhány, pátý byl kontrolní. Funkčnost radiostanic byla ověřena před zkouškami. Po každé dílčí zkoušce byl zjištěn jejich technický stav, a to tak, že byl kontrolován zobrazovač, spolehlivost funkce klávesnice, komunikační funkce (vytáčení, navázání spojení) a funkce sluchátka či mikrofonu. Po částečném rozebrání byla provedena i vzhledová zkouška, zda nedošlo k viditelné změně na některé součástce. Výsledky zkoušky jsou shrnuty v tabulce 30.

Tabulka 30 Výsledky hodnocení radiostanice po působení rozpouštědla a ultrazvuku

Rozpouštědlo	Označení vzorku	Pořadí cyklu	Výkon ultrazvuku (W)	Operační teplota (°C)	Teplota sušení (°C)	Závada
HFE-7200	A, B	1.	-	23	23	bez závad
		2.	107,5	23	23	závada mikrofonu
		3.	215	23	23	mikrofon, komunikace
HFE-7500	C, D	1.	-	23	23	bez závad
		2.	107,5	30	23	menší závada mikrofonu
		3.	215	30	23	mikrofon, komunikace

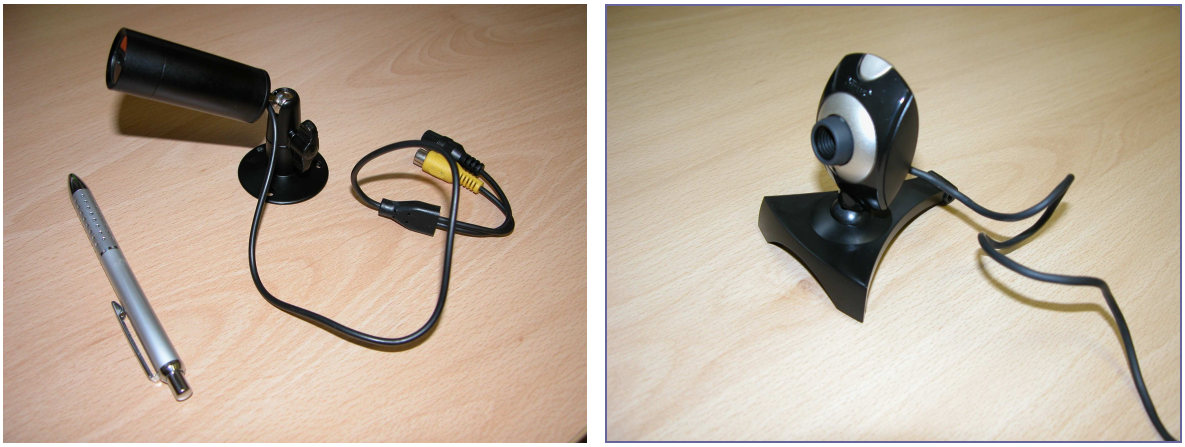
Po zkouškách radiostanic bylo zjištěno poškození podobné tomu, jak je uvedeno pro mobilní telefon. Opakovaný ponor způsobuje postupné slábnutí signálu mikrofonu (až hovor nelze druhou stanicí zachytit) a ve dvou případech (50 % hodnocených přístrojů) se projevila závada při navazování komunikace, tj. stanice „nenalezly“ protější přístroj. Rozpouštědlo

HFE-7500 v porovnání s HFE-7200 způsobovalo méně výrazné změny funkce. Závady se ukázaly jako nevratné.

Obrázek 51 Ilustrace radiostanice T5522 Motorola použité jakožto modelová komponenta spojovací techniky

5.5.4 Zkoušky optických prvků

Ke zkouškám byly vzaty tři kusy LCD kamery OV910 a jeden kus Trust 14823. Zkouškami provedenými ve stejném rozsahu, jak tomu bylo u mobilních telefonů, nebyl zjištěn žádný vliv rozpouštědel, ani působení ultrazvuku či operace sušení. Po připojení kamer na PC (přes odpovídající grafický adapter) zůstala po všech dílčích zkouškách jejich zobrazovací funkce naprosto neporušená.

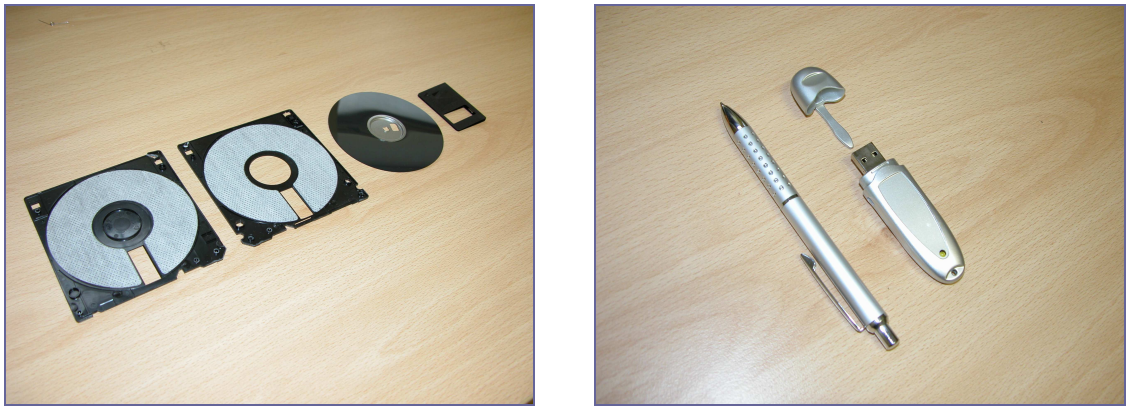


Obrázek 52 Ilustrace LCD kamer použitých jakožto modelová komponenta optické techniky, *vlevo*: OV910, *vpravo*: Trust 14823

5.5.5 Zkoušky záznamových médií

Ke zkouškám byly vzaty dva kompaktní disky Verbatim (CD-R, 52x, 700MB), jedna disketa Maxell 3,5 palce a „flash memory“ USB BAR (1GB). Zkoušky byly provedeny ve stejném rozsahu jako v případě mobilních telefonů. Na záznamových médiích nevznikly v důsledku namáhání rozpouštědly, ultrazvukem či sušením žádné funkční změny. Zkoušky byly provedeny tak, že na záznamová média byly podle kapacity média zaznamenány soubory v několika formátech (*text, grafika, hudba*). Po provedení každé dílčí operace „čištění“ byl ověřen stav média čtením zaznamenaných souborů na stolním PC.

Dílčí problém může vznikat při operaci sušení FD, protože v disketě je vlastní záznamové médium separováno od plastového pouzdra tkaninou, viz. obrázek 53. Sušení tkaniny je velmi zdlouhavé, protože kontakt magnetického disku se separační tkaninou je těsný. Je zajímavé, že i „vlhký“, ne zcela vysušený, magnetický disk lze v mechanice přečíst.



Obrázek 53 Ilustrace FD 1,44 MB a *flash memory* 1 GB jako zástupců záznamových médií

5.5.6 Zkoušky přenosného počítače

Ke zkouškám byl vzat starší typ notebooku Extensa 600CD. Zkoušky byly provedeny ve stejném rozsahu jako v případě mobilních telefonů s tím, že prvně byl notebook namáhán rozpouštědlem HFE-7500 (v celém rozsahu zkoušek, tj. pět cyklů) a po té rozpouštědlem HFE-7200 (opět v celém rozsahu zkoušek, dalších pět cyklů).

Po zkouškách nebyly zjištěny závady, které by způsobily vyřazení počítače z funkce (tj. jak klávesnice, mechanika FD, tak i ostatní funkce byly bez závad). Zkouškami bylo též zjištěno, že problematickými díly jsou displej a pevný disk. Do obou dílů použitého notebooku patrně zatékalo použité rozpouštědlo, což se projevovalo tím, že notebook bylo možno spustit až po jeho dokonalém vysušení. Pokud nebyl např. pevný disk vysušen, počítač spustil pouze BIOS, avšak operační systém nebyl načten a na displeji se objevovalo hlášení chyby systému. Po vysušení se závada nevyskytovala. Přítomnost rozpouštědla pod LCD obrazovkou je dokumentována na obrázku níže. Všechny závady, pokud se projevily, byly vratné.

Obrázek 54 Ilustrace notebooku použitého pro zkoušky jakožto zástupce výpočetní techniky,(*vlevo*) notebook před zkouškami, (*vpravo*) notebook ponořen v rozpouštědle HFE-7200

Následující obrázek ilustruje (dočasnou) závadu na obrazovce po nedokonalém vysušení notebooku.

Obrázek 55 Ilustrace notebooku po jedné z dílčích zkoušek, při níž nebylo dosaženo úplného vysušení displeje

5.5.7 Závěry ze zkoušek vlivu fluorovaného rozpouštědla, ultrazvuku a sušení na vybrané komponenty

Při zkouškách byla ověřena odolnost vybraných komponent, které napodobují korozně i mechanicky citlivé prvky vojenské techniky, vůči vlivům extrakčního čištění. Standardní zatížení komponent spočívalo v pěti cyklech jejich ponoru v daném rozpouštědle (po 30 min), pěti 30minutových cyklech ponoru kombinovaného s působením ultrazvuku (na dvou hladinách akustického výkonu ultrazvukové vany) a pěti cyklech sušení jak na volné atmosféře, tak i v atmosférické sušárně při teplotě 50 °C.

Zkouškami bylo zjištěno, že komponenty mající charakter opto-elektroniky, výpočetní techniky či záznamová média lze považovat za dostatečně odolná k působení fluorovaných uhlovodíků (HFE-7200 a HFE-7500) v kombinaci s ultrazvukem i působením tepla.

Problematickou však může být extrakční dekontaminace komponent komunikační techniky, u kterých byla zjištěna vyšší citlivost na mikrofonu a ladicích obvodech. To znamená, že před aplikací této technologie na ten který typ spojovací techniky by měla být slučitelnost s extrakční metodou ověřena předem.

Není tedy možno potvrdit dříve publikované závěry o „bezpečnosti“ této dekontaminační procedury vůči všem citlivým komponentám vojenské techniky, jakkoliv je možno předjímat, že vojenské provedení techniky bude poněkud robustnější a odolnější vůči vlivům extrakčního procesu.

Ostatní drobná technika by neměla představovat výraznější problém. Příkladem takové techniky by mohly být osobní zbraně, přílby, přístroje pro noční vidění, GPS, apod.

6 ZÁVĚR

Dekontaminace citlivých komponent představuje nelehký úkol. V AČR je tento problém řešen pouze improvizovaně, kdy jsou k tomuto účelu používány prostředky nepřímo určené dekontaminaci citlivých komponent. Ve světě je využíváno několik způsobů, z nichž každý s sebou nese pozitivní i negativní aspekty. Vybranou metodou je nutné zabezpečit zejména pokud možno nejvyšší stupeň dekontaminace BChL a plnou funkčnost přístroje po dekontaminaci. Jednou z těchto metod je i extrakční detoxikace.

Rozpouštědlo HFE-7200, vytipované pro použitou extrakční metodu, se vyznačuje poměrně nízkou agresivitou vůči standardně používaným konstrukčním materiálům, velmi nízkou toxicitou a negativně neovlivňuje stav ozonové vrstvy zemské atmosféry (jako např. freony). Zároveň velmi dobře rozpouští vybrané BChL, přičemž byla stanovena maximální koncentrace yperitu v HFE-7200 v závislosti na teplotě. Experimentálně bylo ověřeno, že BChL lze od rozpouštědla separovat použitím směsného preparátu Tit143/Ag^+silikagel a následně byla stanovena jeho sorpční kapacita pro vybrané BChL.

Pomocí průtočné extrakční kyvety byly stanoveny průběhy extrakce pro tři různé operační faktory (průtok rozpouštědla extrakční celou, teplotu a výkon ultrazvuku) a zároveň pro tři různé situace: rozpouštění kapek yperitu (měřeno na nepropustném vzorku), desorpci yperitu ze struktury vzorku (propustný vzorek) a rozpouštění kapek yperitu s následnou desorpcí yperitu ze vzorku. Extrakční křivky měly podobný průběh: koncentrace yperitu v rozpouštědle (na výstupu z extrakční cely) zpočátku rychle rostla a po dosažení maxima pozvolně klesala. U všech tří operačních faktorů byl pozorován jejich vliv na průběh extrakce. Se zvyšující se rychlostí proudění rozpouštědla extrakční celou byl vzrůst koncentrace yperitu rychlejší a také maxima extrakční křivky bylo dosahováno v kratší době. Obdobně byl prokázán vliv teploty. V oboru experimentálně zvolených teplot byl se zvyšující se teplotou pozorován rychlejší průběh extrakce, maxim extrakčních křivek bylo dosaženo v kratším čase a jejich hodnota byla vyšší. Ultrazvuk obecně urychloval průběh extrakce oproti spontánní extrakci, avšak závislost na výkonu ultrazvuku nebyla zřetelně prokázána.

Matematickou analýzou byly získány hodnoty nastavitelných parametrů matematického modelu, které umožňují předpovídat průběh extrakce yperitu za různých experimentálních podmínek (rychlost průtoku rozpouštědla, teplota nebo výkon ultrazvuku). S pomocí matematického modelu bylo zjištěno, že rychlost proudění rozpouštědla extrakční celtou má vliv zejména na tokové vlastnosti extrakčního procesu, jako jsou výška laminární vrstvy, hodnota Reynoldsova čísla nebo koeficientu obměny rozpouštědla v extrakční cele. Teplota pozitivně ovlivňuje zejména difusní koeficienty popisovaného děje, ale má také vliv na viskozitu rozpouštědla, maximální koncentraci yperitu v rozpouštědle a maximální koncentraci yperitu v pryžovém vzorku. Vliv ultrazvuku byl prokázán u laminární vrstvy (s rostoucím výkonem ultrazvuku se její výška zmenšuje) a také u difusních parametrů.

Z experimentů také vyplynulo, že se celkový průběh extrakce skládá ze dvou fází. První fází je rozpouštění kapalné fáze yperitu, která má hlavní podíl na dekontaminaci použitých vzorků. Tento proces je poměrně rychlý, cca. do 10 minut a určuje celý průběh extrakce. Druhou fází je desorpce yperitu ze struktury vzorku, přičemž tento proces je nepoměrně pomalejší.

Na vybraných komponentách výpočetní a komunikační techniky byl ověřován vliv použití rozpouštědla HFE-7200 a působení ultrazvuku. Bylo zjištěno, že tyto komponenty jsou odolné k působení rozpouštědla a ultrazvuku. Výjimku tvoří mikrofonové součástky, které mohou být vlivem rozpouštědla narušeny.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] PATOČKA, Jiří. *Vojenská toxikologie*. Praha: Grada, 2004. 178 s. ISBN 80-247-0608-3.

[2] HALÁMEK, Emil a KOBLIHA, Zbyněk. *Přehled bojových chemických látek: (úvod do problematiky)*. Vyškov: VVŠPV ve Vyškově, 2001. 112 s.

[3] SLABOTINSKÝ, Jiří a BRÁDKA, Stanislav. *Ochrana osob při chemickém a biologickém nebezpečí*. Ostrava: SPBI Spektrum, 2006. 109 s. ISBN 80-86634-93-0.

[4] ČOS 681001. *Dekontaminační látky a směsi*. Praha: Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti, 2007. 24 s.

[5] EPSTEIN, Joseph, BAUER, Virginia E., SAXE, Melvin a DEMEK, Mary M. The chlorine-catalyzed hydrolysis of isopropyl methylphosphonofluoridate (Sarin) in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, *78*, 4068-4071.

[6] YANG, Yu-Chu, BAKER, James A. a WARD J. Richard. Decontamination of chemical warfare agents. *Chem. Rev.*, 1992, 92, s. 1729-1743.

[7] JACKSON, J. B. Development of decontamination solution DS2, CWRL, 2368, April 1960.

[8] ŽUJA, Petr, VIČAR, Dušan a SKALIČAN, Zdeněk.. *Výzbroj chemického vojska, díl II.*. Brno: UO, 2007. 144 s.

[9] DVOŘÁK, Josef. *Speciální očista: Odmořování OL*. Vyškov: VVŠPV, 1992. 191 s.

[10] YANG, Yu-Chu, WARD, J.Richard, LUTERAN, T. Hydrolysis of Mustard Derivatives in Aqueous Acetone-Water and Ethanol-Water Mixtures. *J. Org. Chem.*. 1986, 14, s. 2756-2759.

[11] EPSTEIN, J., CALLAHAN, J. J., BAUER, V. E. The Kinetics and Mechanisms of Hydrolysis of Phosphonothiolates in Dilute Aqueous Solution. *Phosphorus*. 1974, 4, s. 157-163.

[12] GREEN, A. L., SAINSBURY, G. L., SAVILE, B., STANSFIELD, M. The reactivity of Some Nucleophilic Reagents with Organophosphorus Anticholinesterases. *J. Chem. Soc.*. 1958, s. 1583-1587.

[13] HILL, Craig L., DELANNOY, Laurent, DUNCAN, Dean C., WEINSTOCK, Ira A., RENNEKE, Roman F., REINER, Richard S., ATALLA, Rajai H., HAN, Jong W., HILLESHEIM, Daniel A., CAO, Rui, ANDERSON, Travis M., OKUN, Nelya M., MUSAEV, Djamaladdin G. a GELETTI, Yurii V. Complex catalysts from self-repairing ensembles to highly reactive air-based oxidation systems. *Comptes Rendus Chimie*. 2007, 4-5, s. 305-312.

[14] POPIEL, Stanislaw, WITKIEWICZ, Zygfryd a CHRZANOWSKI, Michal. Sulfur mustard destruction using ozone, UV, hydrogen peroxide and their combination. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153, s. 37-43.

[15] RICHARDSON, David E., YAO, Huirong, FRANK, Karen M. a BENNETT, Deon A. Equilibria, Kinetics, and Mechanism in the Bicarbonate Activation of Hydrogen Peroxide: Oxidation of Sulfides by Peroxymonocarbonate. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, s. 1729 –1739.

[16] DAVIES, D. Martin, DEARY, Michael E., QUILL, Kieran a SMITH, Robert A. Borate-Catalyzed Reactions of Hydrogen Peroxide: Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Organic Sulfides by Peroxoborates. *Chemistry - A European Journal*, 2005, 11, s. 3552 – 3558.

[17] WAGNER, George W., PROCELL, Lawrence. R., YANG, Yu-Chu a BUNTON, Clifford. A. Molybdate/peroxide oxidation of mustard in microemulsions. *Langmuir*, 2001, 17, s. 4809-4811.

[18] CHANDA, Arani, KHETAN, Sushil K., BANERJEE, Deboshri, GHOSH, Anindya a COLLINS, Terrence J. Total Degradation of Fenitrothion and Other Organophosphorus Pesticides by Catalytic Oxidation Employing Fe-TAML Peroxide Activators. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, s. 12058 -12059.

[19] COJOCARU, Bogdan, NEATU, Stefan, PARVULESCU, Vasile I., SOMOGHI, Vasile, PETREA, Nicoleta, EPURE, Gabriel, ALVARO, Mercedes a GARCIA, Hermenegildo. Synergism of Activated Carbon and Undoped and Nitrogen-doped TiO2 in the Photocatalytic Degradation of the Chemical Warfare Agents Soman, VX, and Yperite. *Chemsuschem*. 2009, 2, s. 427-436.

[20] VORONTSOV, Alexandre V., CHEN, Yi-Chuan a SMIRNIOTIS, Panagiotis G. Photocatalytic oxidation of VX simulant 2-(butylamino)ethanethiol. *Journal of Hazardous Materials*. 2004, 113, s. 89-95.

[21] PROKOP, Zbyněk., OPLUŠTIL, František., DEFRANK, Joseph a DAMBORSKÝ, Jiří. Enzymes fight chemical weapons. *Biotechnology Journal*. 2006, 12, s. 1370-1380.

[22] YAIR, Simo, OFER, Butnaro, ARIK, Eisenkraft, SHAI, Shrot, YOSSI, Rosman, TZVIKA, Dushnitsky a AMIR, Krivoy. Organophosphate Degrading Microorganisms and Enzymes as Biocatalysts in Environmental and Personal Decontamination Applications. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2008, 4, s. 265-275.

[23] DEFRANK, Joseph J.,CHENG, Tu-Chen., KOLAKOWSKI, Jan E. a HARVEY, Steven P. Advances in the biodegradation of chemical warfare agents and related materials. *Journal of cellular biochemistry*. 1995, 21, s. 41.

[24] KIM, Dan Bee, GWEON, Bomi, MOON, Se Youn a CHOE, Woo-Seok. Decontamination of the chemical warfare agent simulant dimethyl methylphosphonate by means of large-area low-temperature atmospheric pressure plasma. *Current Applied Physics*. 2009, 5, s. 1093-1096.

[25] GLUKHOVTSEV, Mikhail N., BACH, Robert D. a NAGEL, Christoper J. A high-level computational study on the thermochemistry and thermal decomposition of sulfur mustard (2,2'-dichloroethyl sulfide): A chemical warfare agent. *Journal of Physical Chemistry*. 1998(102), s. 3438-3446.

[26] KAISER, Robert a HARALDSEN, Kyle B. Decontamination of Sensitive Equipment. In: Proceedings of the Point Service Chemical and Biological Decontamination Conference, Salt Lake City, 2000. s. 64.

[27] KAISER, Robert a HARALDSEN, Kyle B.. *Surface Contamination and Cleaning*. Vol. 1, Utrecht: Ridderprint bv, 2003, s. 109-127. ISBN 90-6764-376-9.

[28] SCOTT, Patrick. Perspectives from the electronic industry: Solvent sensitivities of electronics. In: Proceedings of the Point Service Chemical and Biological Decontamination Conference, Salt Lake City, 2000. s. 17.

[29] KENNEDY, John. R., BEESON, Leonard J., GOUGH, Rick, KLAPPER, Harold a SMALLEY, Howard M. Environmentally friendly electronics clearing and decontamination. In: Proceedings of the Point Service Chemical and Biological Decontamination Conference, Nashville, 1998, s. 32.

[30] HECKERT, R.A., BEST, M., JORDAN, L.T., DULAC, G.C., EDDINGTON, D.L., STERRITT, W.G. Efficacy of vaporised hydrogen peroxide against exotic animal viruses. *Appl. Environ. Microbiol*., 1997, 63, s. 3916-3908.

[31] WAGNER, George W., SORRICK, David C., PROCELL, Lawrence R.., BRICKHOUSE, Mark D., McVEY, Iain F. a SCHWARTZ, Lewis I. Decontamination of VX, GD, and HD on a Surface Using Modified Vaporized Hydrogen Peroxide. *Langmuir*. 2007, 23, s. 1178-1186.

[32] WAGNER, Geotge W., SORRICK, David C., PROCELL, Lawrence R., BRICKHOUSE Mark D., McVEY Iain F. a SCHWARTZ Lewis I. Vaporized Hydrogen Peroxide (VHP®) Decontamination of VX, GD, and HD. Proceedings of the 2003 Joint Service Scientific Conference on Chemical and Biological Defense Research, ECBCSP-018.

[33] *Bioquell* [online]. 2011 [cit. 2011-09-27]. Www.bioquell.com. Dostupné z www: http://www.bioquell.com/products/sensitive-equipment-and-interior-decontamination/.

[34] WAGNER, George W. a BARTRAM, Philip W. Reactions of the nerve agent simulant diisopropyl fluorophosphate with self-decontaminating adsorbents. A 31P MAS NMR study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999, 144, s. 419-424.

[35] WAGNER, George W. a BARTRAM, Philip W. Decontamination of chemical warfare agents using activated aluminum oxide, Pt. Num. 5689038, 1997.

[36] KIPLE, Joe. Decontamination Acquisition Programmes. In: Proceedings of the Point Service Chemical and Biological Decontamination Conference, Salt Lake City, 2000. s. 16.

[37] Informační leták firmy Cristanini S.p.A. Dekontaminační souprava SX 34 pro dekontaminaci citlivých povrchů.

[38] TÖPFER, Hans-Joachim. New Technologies for the Decontamination of Sensitive Material. In: Proceedings of the Point Service Chemical and Biological Decontamination Conference, Salt Lake City, 2000. s. 21.

[39] HERMMANN, Hans W., SELWYN, Gary S., HENINS, I., PARK, Jaeyoung. Decontamination of chemical and biological warfare CBW agents using an atmospheric pressure plasma jet APPJ. *Physics of plasmas*. 1999, 6, s. 2284-2289.

[40] HERMMANN, Hans W., SELWYN, Gary S., HENINS, I., PARK, Jaeyoung, JEFFERY, M., WILLIAMS, J. M. Chemical warfare agent decontamination studies in the plasma decon chamber. *IEEE transactions on plasma science*. 2002, 30, s. 1460-1470.

[41] LI, Jun, DAVIS, Thomas A. a MATTHEWS, Michael A. Supercritical fluid extraction process for removing polychlorinated biphenyl from a DOE job control waste. *Environmental Progress*. 2003, 22, s. 7-13.

[42] WEIMASTER, John F. a ONTIVEROS, John. Dod decontamination science and technology program. *CBIAC Newsletter*. 2000, 1, 2, s. 1-4.

[43] Technický list speciální kapaliny Novec™ HFE-7200.

[44] OPLUŠTIL, František, MECA, Stanislav, DOUŠEK, Martin a OLŠANSKÁ, Marcela. EXTRAKT - Výzkumná zpráva o řešení projektu obranného výzkumu za rok 2006 [Průběžná zpráva projektu výzkumu EXTRAKT za rok 2006] VOP-026 Šternberk, s.p. divize VTÚO Brno, 2006.

[45] KOROTCHENKO, Vasily N. a GAGNÉ, Michel R. Fluorophobic enhanced decontamination of a mustard simulant by porous monolithic flow-through columns. *Reactive & Functional Polymers*. 2007, č. 67, s. 422-431.

[46] CRANK, John. *The mathematics of diffusion*. Oxford: Clarendon Press, 1956. Diffusion on plane sheet, s. 345. ISBN 978-0-19-853411-2.

[47] KAISER, Robert. Method and apparatus for decontamination of sensitive equipment, Pt. Num. US7163589, 2007.

[48] AWAD, Sami B. a NAGARAJAN, Ramamurthy. *Developments in Surface Contaminants and Cleaning*: *Ultrasonic Cleaning*. Oxford: Elsevier Inc., 2010, s. 225-280. ISBN 978-1-4377-7830-4.

[49] BOOTH, Jonathan, COMPTON, G. Richard, HILL, Emma, MARKEN, Frank a REBBITT, Thomas O. A novel approach for the quantitative kinetic study of reactions at solid/liquid interfaces in the presence of the ultrasound power. *Ultrasonics sonochemistry*. 1997, 4, s. 1-7.

[50] VELIČKOVIĆ, D. T., MILENOVIĆ, D. M., RISTIĆ, M. S., VELJKOVIĆ, V. B. Kinetics of ultrasonic extraction of extractive substances from garden (*Salvia officinalis* L.) and glutinous (*Salvia glutinosa* L.) sage. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2006(2), s. 150-156.

[51] GABALDÓN-LEYVA, Carlos A., QUINTERO-RAMOS, Armando., BARNARD, John, BALANDRÁN-QUINTANA, René R., TALAMÁS-ABBUD, Ricardo a JIMÉNEZ-CASTRO, Jorge. Effect of ultrasound on the mass transfer and physical changes in brine bell pepper at different temperatures. *Journal of Food Engineering*. 2007(2), s. 374-379.

[52] RIERA, E., GOLÁS, Y., BLANCO, A., GALLEGO, J. A., BLASCO, M., MULET, A. Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2004(3-4), s. 241-244.

[53] TUZIUTI, T., YASUI, K.,IIDA, Y. Spatial study on a multibubble system for sonochemistry by laser-light scattering. *Ultrasonics Sonochemistry* . 2005, 12(1-2), s. 73-77.

[54] NEPPIRAS, E. A. Acoustic cavitation. *Physics reports*. 1980, 3, 159-251.

[55] NIEMCZIEWSKI, Bogdan. Observations of water cavitation intensity under practical ultrasonic cleaning conditions. *Ultrasonics sonochemistry*. 2007, 14, s. 13-18.

[56] KREFTING, D., METTIN, R., LAUTERBORN, W. High-speed observation of acoustic cavitation erosion in multibubble systems. *Ultrasonics Sonochemistry* . 2004, 11(3-4), s. 119-123.

[57] ŠTENGL, Václav a ŠUBRT, Jan. Výkoný ultrazvuk a jeho aplikace. *Chemické listy*. 2004(6), s. 324-327.

[58] KLÍMA, Jiří, FRIAS-FERRER, Angel, GONZÁLEZ-GARCÍA, José, LUDVÍK, Jiří, Sáez, Verónica a INIESTA, Jesús. Optimisation of 20 kHz sonoreactor geometry on the basis of numerical simulation of local ultrasonic intensity and qualitative comparison with experimental results. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007(1), s. 19-28.

[59] YASUI, Kyuichi., TUZIUTI, Toru a IIDA, Yauso. Dependence of the characteristics of bubbles on types of sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 2005(12), s. 43-51.

[60] HODNETT, Mark, CHOW, Rachel a ZEQIRI, Bajram. High-frequency acoustic emissions generated by a 20 kHz sonochemical horn processor detected using a novel broadband acoustic sensor: a preliminary study. *Ultrasonics Sonochemistry* 2004(11), s. 441-454.

[61] CRANK, John. *The mathematics of diffusion*. Oxford: Clarendon Press, 1956. Numerical methods, s. 137-143. ISBN 978-0-19-853411-2.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AČR – Armáda České republiky
BChL – bojová chemická látka
CFC-113 – 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan
DS – decontamination solution
DSSM – Decontamination System for Sensitive Material
FD – floppy disk
GC/FPDS – plynový chromatograf s plamenovým fotometrickým detektorem a filtrem pro síru
GB – sarin
GD – soman
GPS – global positioning system
HD – yperit
HFE – hydrogenfluorovaný ether
LCD – liquid crystal display
NPL – nervově paralytická látka
ODS – odmořovací a desinfekční směs
OR – odmořovací roztok
OS – odmořovací směs
PIO – prostředek individuální ochrany
Tit143 – oxido-hydroxid Ti/Zn
VVÚ – Vojenský výzkumný ústav
VX – látka VX

9 SEZNAM PŘÍLOH

9.1 ZÁPIS PROGRAMU
9.2 ŽIVOTOPIS
9.3 VĚDECKÉ AKTIVITY
9.4 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

10 PŘÍLOHY

10.1 ZÁPIS PROGRAMU

```
{------------- Constant declarations ------------------------------------------}
const
     CestaStrg='C:\Delphi\Extraction\';    {Path where to access data & parameters}
     JmeFil='Exper';                       {Root of the data filename}
     ParStr='Param';                       {Root of the parameters filename}
     JmeDat='Data';
     SpolPar=13;                           {Number of the optimised common parameters}
     NoExp=27;                             {Number of the experimental runs (curves) evaluated}
     NoPar=SpolPar;                        {Number of the optimised parameters}
     SuPar=NoPar;                          {Number of the parameters mentioned in program}
     mm=Round(NoPar*(NoPar+1) Div 2);
     Pi=3.14159265358979;                  {Ludolf's Number}
     PlaConst=6.626176E-34;                {Planck Const}
     BolConst=1.380662E-23;                {Boltzmann Const}
     Runi=8.31441;                         {Universal gas constant [J.K-1.mol-1]}
     Tabs=273.15;                          {Correction for the absolute temperature}
     mvHD=159.17;                          {mol váha HD}
     mvGD=182.18;                          {mol váha HD}
     kSol=8.536E-01;                        {Regress. coefficient for correlation of the HD solubility in HFE7200 vs.
temp}
     qSol=7.2837E+01;                       {Regress. coefficient for correlation of the HD solubility in HFE7200 vs.
temp}
{------------------- Types ----------------------------------------------------}
Type
     FdX=Array[1..1200]                              Of Extended;
     FdP=Array[1..SuPar]                             Of Extended;
     FdT=Array[1..300]                               Of Extended;
     PoiFd=Array[1..mm]                              Of Extended;
     CSFd=Array[0..1000]                             Of Extended;
     GrFd=Array[1..2,1..1000,1..NoExp]               Of Extended;
```

```
     CTFd=Array[0..1000]                                Of Extended;
     CiFd=Array[0..1200,1..NoExp]                       Of Extended;
     TiPrFd=Array[1..2,1..1000,1..NoPar+1,1..NoExp]     Of Extended;
     SegVolFd=Array[1..1]                               Of Extended;
     ExDFd=Array[1..3,1..1000]                          Of Extended;
     QinFd=Array[1..NoExp]                              Of Extended;
     FdN=Array[1..NoExp]                                Of LongInt;
{-------------------- Variables ------------------------------------------------}
Var  X,Y,W                                      :FdX;
     Xc,Yc,Wc                                   :CiFd;
     CountSec,MaxSorb,TiShf                     :QinFd;
     A,D,G,P,V                                  :FdP;
     T                                          :FdT;
     Gr                                         :GrFd;
     Nfd                                        :FdN;
     ExD                                        :ExDFd;
     TiPr                                       :TiPrFd;
     CS,C_nexS,CT,C_nexT                        :CSFd;
     SegVolS,SegVolT                            :SegVolFd;
     C,F                                        :PoiFd;

     Tll,La,PSC,RSC,RSC1                        :Extended;
     Ro,Tk,Re,R,RSO,s1,t1,DeP                   :Extended;
     Ro1,Ro2,r1,PomP,Pa,So,IS1,Ts               :Extended;
     py,suy,scy                                 :Extended;

     ExpoTime,Time,PowerUS                      :Extended;
     EndOfExpTi,EndOfExpTime1                   :Extended;
     TempAbs,Temper,FlowRate,Flux               :Extended;
     NoDrop,CapRadi,CapVol                      :Extended;
     LimTiShft,BaseLine                         :Extended;

     Transfer,Condit                            :Boolean;
     Flag1,Flag2,Flag3                          :Boolean;
```

```
     InExit                                        :Boolean=False;

     n_Dropl                                       :SmallInt;
     i,j,k,l,n,q,Fla,Fl,Pra,It                     :Integer;
     ij,CyExp                                      :SmallInt;
     V1,V2,V3,V4                                   :Byte;
     z,Count,CounterTi,CounterSec                  :LongInt;

     Dstrg,NazStrg,ExperName,SolventStrg,MatrixStrg       :String;
     Soubor                                        :TextFile;
{-------------- Displaying chosen Variables & Parameters -----------------------}
{-------------------------------------------------------------------------------}
Function Theta(V:Extended; Ra:Extended):Extended;
Var q, q1, X, X1, X2, Angle       :Extended;
Begin
     q:=6*V/(Pi*Exp(3*Ln(Ra)))/2; q1:=Sqrt(Sqr(q)+1);
     X1:=Exp(1/3*Ln(-q + q1)); X2:=Exp(1/3*Ln(Abs(-q - q1)));
     X:=X1-X2;
     Angle:=ArcTan(X)*2;
     Theta:=Abs(Angle*180/Pi);
End;
{-------------------------------------------------------------------------------}
Function DroHi(V:Extended; Ra:Extended):Extended;
Var Th                  :Extended;
Begin
     Th:=Theta(V,Ra)/180*Pi;
     DroHi:=Ra*(1-Cos(Th))/Sin(Th);
End;
{-------------------------------------------------------------------------------}
Procedure TMathThread.UpdateLabel1;
Begin
Form1.Label1.Caption:=IntToStr(CyExp)+'/'+IntToStr(i)+'/'+IntToStr(Round(n/2));
End;
Procedure TMathThread.UpdateLabelTi;
```

```
Begin
Form1.LabelTi.Caption:=IntToStr(Round(Time));
End;
Procedure TMathThread.UpdateLabel5;
Begin
Form1.Label5.Caption:=IntToStr(j)+'/'+IntToStr(NoPar);
End;
Procedure TMathThread.UpdateLabel5Sum;
Begin
Form1.Label5.Caption:='Sq Sum';
End;
Procedure TMathThread.DisplayIter;
var
     temps1:String;
     z:SmallInt;
Begin
     Form1.Memo1.Clear;
     With Form1.Memo1.Lines Do
          Begin
               Add(' Iteration: '+IntToStr(It));
               Add('');
               Add(' Parameter Assumptions ');
               Add('');
          End;
     For z:=1 To NoPar Do
          Begin
               temps1:='  P('+IntToStr(z)+') ='+Format('%13.6e',[(Exp(Ln(10)*P[z]))])+' ';
               If z<=SpolPar Then temps1:='  P('+IntToStr(z)+') ='+Format('%13.6e',[(Exp(Ln(10)*P[z]))])+' ';
               If z>SpolPar Then temps1:='  P('+IntToStr(z)+') ='+Format('%13.6e',[(P[z])])+' ';
               Form1.Memo1.Lines.Add(temps1);
          End;
     With Form1.Memo1.Lines Do
          Begin
               Add('');
```

```
              Add(' RSSq ='+Format('%14.7e',[RSC]));
              Add(' ISSq ='+Format('%14.7e',[PSC]));
              Add('La-da ='+Format('%14.7e',[La]));
          End;
End;
{-------------------------------------------------------------------------------}
{----------------------------- F u n c t i o n ---------------------------------}
Procedure TMathThread.Funct;
Label ExitLabel,GoOnLabel,ExiLabel,ExLabel,Skip,Skip2;
Var  VarChrS,VarChrT,VarDeHo                                          :Extended;
     DecompoS,Sorbed,SolubT,SolveLamT,Transferred                     :Extended;
     Var1,Var2,VarS,VarSol                                            :Extended;
     kfzS,kfzSol                                                      :Extended;
     dz                                                               :Extended;
     CuveThi,CuveWidth,CuveHight,CuveVol,SouThi                       :Extended;
     SampleLength,SampleSurf,SampleVol                                :Extended;
     D0S,EdS,DifCoS,DifCoS_0,DifExp,SolCoT,SolCoS,CofHight,EdT,D0T    :Extended;
     Cmax0,kCmax,CmaxS,D0D,EdD                                        :Extended;
     kChRS,kChRT                                                      :Extended;
     cHD,Next_HD                                                      :Extended;
     Expr1,Expr2                                                      :Extended;
     DeT,DeltaT,Sec,RefTime,LimDeT                                    :Extended;
     CapHight,CapHight_0,CapBaseArea,CapSurf                          :Extended;
     TiShft,MaxC_HD_72,ViscoKi72                                      :Extended;
     HD_OnSurf,HD_OnSurfIni,HD_Dens                                   :Extended;
     ReyNum,dLim,dEqui,dLimR,dLimUS                                   :Extended;
     ConstColS,ConstColT,ConstDif,ConstAmpli,ConstAmpli2              :Extended;
     nzS,nzT                                                          :Integer;
     Znak,ii,jj,kk,zz                                                 :SmallInt;
```

```
{-------------------------------------------------------------------------------}
     Begin
{-------------------------------------------------------------------------------}
     If (j=NoPar+1) Then Flag1:=True Else Flag1:=False;
     LimTiShft:=5;
     For CyExp:=1 To NoExp Do
         Begin
              InpData;
              If (j<NoPar+1) Then
                 Begin
                      If (j<=SpolPar) Then GoTo GoOnLabel;
                      For zz:=1 To NoExp Do
                          Begin
                               If (zz=CyExp) Then If ((j=SpolPar+2*CyExp-1) Or (j=SpolPar+2*CyExp)) Then GoTo GoOn-
Label Else GoTo ExitLabel;
                          End;
                 End;
GoOnLabel:
     TiShft:=0;
     DifExp:=1.913;
     VarChrS:=0;
     VarChrT:=0;
     DecompoS:=0;
     Sorbed:=0;
     SolubT:=0;
     SolveLamT:=0;
     cHD:=0;
{-------- Reset of Arrays and Variables ---------------------------------------}
     For ii:=0 To 500 Do
          Begin
               CS[ii]:=0;
               If ii>0 Then C_nexS[ii]:=0;
          End;
     For ii:=0 To 500 Do
```

```
          Begin
               CT[ii]:=0;
               If ii>0 Then C_nexT[ii]:=0;
          End;
{------------- Input Experimental Data Triads ----------------------------------}
     Flag3:=False;
     q:=1;z:=1;
     while z<=Nfd[CyExp] Do
          Begin
              Xc[z,CyExp]:=ExD[1,q]; Xc[z+1,CyExp]:=ExD[1,q];
              Yc[z,CyExp]:=ExD[2,q]; Yc[z+1,CyExp]:=ExD[3,q];
              Inc(q);
              Inc(z,2)
          End;
     i:=1;
{------------ Assignment of Parameters ----------------------------------------}
     D0T:=Exp(Ln(10)*P[1]);                                          {D0,HD-sol}
     EdT:=Exp(Ln(10)*P[2]);                                          {ED,HD-sol}
     ConstColT:=Exp(Ln(10)*P[3]);                                    {kD,HD-sol}
     D0S:=Exp(Ln(10)*P[4]);                                          {D0,rub}
     EdS:=Exp(Ln(10)*P[5]);                                          {ED.rub}
     D0D:=Exp(Ln(10)*P[6]);                                          {D0,rub-sol}
     EdD:=Exp(Ln(10)*P[7]);                                          {ED,rub-sol}
     ConstColS:=Exp(Ln(10)*P[8]);                                    {kD,rub}
     Cmax0:=Exp(Ln(10)*P[9]);                                        {cmax,0}
     kCmax:=Exp(Ln(10)*P[10]);                                       {kcmax}
     ConstDif:=Exp(Ln(10)*P[11]);                                    {kD,rub-sol}
     ConstAmpli:=Exp(Ln(10)*P[12]);                                  {kus,1}
     ConstAmpli2:=Exp(Ln(10)*P[13]);                                 {kus,2}

     BaseLine:=0;
{------------ Enumeration of the Volumes of Annular Segments -------------------}
     dz:=0.0010;                  {Thickness of the individal slice of the Source Matrix, in cm i.e. 10 um}
     SegVolS[1]:=dz;              {Volume of the segment with dimensions dz×cm2, in cm3}
```

```
     SegVolT[1]:=dz;
{-------------------------------------------------------------------------------}
     ExpoTime:=ExpoTime;
     EndOfExpTi:=EndOfExpTi+TiShft;
     Transfer:=True;
     For jj:=1 To Nfd[CyExp] Do X[jj]:=Xc[jj,CyExp]+TiShft;
{-------------------------------------------------------------------------------}
     SouThi:=0.200;                          {Thickness of the BuR Source Matrix, in fact 0.200 cm}
     CuveThi:=5.000;                         {Thickness of the Stainless Extraction Cuvette in cm}
     CuveWidth:=5.000;                       {Width of the Stainless Extraction Cuvette in cm}
     CuveHight:=0.500;                       {Hight of the Stainless Extraction Cuvette in cm}
     SampleLength:=5;                        {Length of sample, cm}
     SampleSurf:=25;                         {Area of sample surface, cm2}
     SampleVol:=SouThi*SampleSurf;           {Volume of the BuR Sample, cm3}
     CuveVol:= 27.5;                         {Volume of the Stainless Extraction Cuvette in cm3}
{-------------------------------------------------------------------------------}
     HD_Dens:=1.27;                          {Density of the HD, in g/cm3}
     HD_OnSurfIni:=NoDrop*CapVol*HD_Dens;    {Initial contamination of samples, in g/SampleArea, i.e. g/(25cm2)}
     CapBaseArea:=Pi*CapRadi*CapRadi;        {Area of spherical cap base, in cm2}
     CapHight:=DroHi(CapVol,CapRadi);        {Hight of spherical cap, in cm}
     CapSurf:=Pi*(CapRadi*CapRadi+CapHight*CapHight);       {Assumption of the cap surface}
{-------------------------------------------------------------------------------}
     FlowRate:=Flux/(CuveHight*CuveWidth);{Rate of the solvent flow along with longitudal axis of the cuvette, in
cm3/s}
     dEqui:=4*CuveHight*CuveWidth/(2*(CuveHight+CuveWidth));{Equivalent diameter of cuvette}
     ViscoKi72:=(3.8738E-7*(Temper*Temper))-(6.1755E-5*Temper)+0.004433;
     ReyNum:=FlowRate*dEqui/ViscoKi72;       {Reynolds Number for a flow of HFE 7200}
     MaxC_HD_72:=(kSol*Temper+qSol)/1000;    {Výpočet maximální konc. HD v HFE 7200 pro danou teplotu}
{------------ Výpočet limitní vrstvy ------------------------------------------}
     If PowerUS>0 Then
        Begin
             dLimUS:=ConstAmpli/Sqrt(PowerUS);
             dLimR:=(dEqui*Sqrt(ReyNum/8)/ReyNum)*ConstAmpli2;
             dLim:=dLimR+dLimUS;
```

```
        End
             Else
        Begin
             dLim:=dEqui*Sqrt(ReyNum/8)/ReyNum;     {Thickness of a limit laminar layer of flow, in cm}
        End;
     LimDeT:=1;
     nzS:=Round(SouThi/dz);                {Number of cross-sections in Source Matrix}
     nzT:=Round(dLim/dz);                  {Number of cross-sections in Laminar Layer of the Solvent}
     If j=SpolPar Then nzT:=Round(dLim/dz)-1;
{-------------Input of Initial Values of Time, Flags & Counters ----------------}
     Time:=0;
     Count:=0; CounterTi:=1; CounterSec:=0;
     Flag2:=True;
     CapHight_0:=CapHight;
     HD_OnSurf:=0;
{------------ Enumeration of the Diffusion Coeff. & CmaxS ----------------------}
     TempAbs:=Temper+Tabs;

     If PowerUS>0 Then SolCoT:=(D0T*Exp(-EdT/Runi/TempAbs))*ConstColT*Sqrt(PowerUS)
            Else SolCoT:=D0T*Exp(-EdT/Runi/TempAbs);

     If PowerUS>0 Then SolCoS:=(D0D*Exp(-EdD/Runi/TempAbs))*ConstColS*Sqrt(PowerUS)
            Else SolCoS:=D0D*Exp(-EdD/Runi/TempAbs);

     kChrS:=0;
     If MatrixStrg='Impermeable' Then GoTo Skip;
{------------ Computation of the optimum DeltaT value --------------------------}
     DeltaT:=10;
     DifCoS_0:=D0S*Exp(-EdS/Runi/293.15);
     DifCoS:=DifCoS_0*Exp(DifExp);
     CmaxS:=(Cmax0+kCmax*20)/1000000;
     Repeat
          DeltaT:=DeltaT/1.1;
          kfzS:=Exp(DifExp)*DifCoS*DeltaT/dz/dz;
```

```
          Condit:=(kfzS<0.1);
     Until Condit=True;
     DeT:=DeltaT;
     LimDeT:=DeT;
     Znak:=1;
     DeT:=LimDeT/1000;
{-------------------------------------------------------------------------------}
{--------- Schmidt Procedure for a Sheet -------------------------------------}
     Repeat
{-- Checking the DeltaT value whether exceeds or not the respective time point -}
     If DeT<LimDeT Then DeT:=DeT*1.01;
     If (Time+DeltaT/60)>ExpoTime Then
         Begin
              Flag2:=False;
              DeT:=DeltaT;
               DeltaT:=60*(ExpoTime-Time);
               kfzS:=DifCoS*DeltaT/dz/dz
          End
                                  Else
          Begin
               Flag2:=True;
               DeltaT:=DeT;
               kfzS:=DifCoS*DeltaT/dz/dz
          End;
{-------------------------------------------------------------------------------}
                    VarChrS:=kChRS*DeltaT;
{--------------------- Sorption stage ------------------------------------------}
{-------- Condition for the First Layer of the Source Matrix -------------------}
     CS[0]:=CmaxS;
     For ii:=1 To nzS-1 Do
          Begin
{-------- Axial & Outer Layer(s) of the Source Matrix -------------------------}
                Expr1:=(Exp(DifExp*(CS[ii-1]+CS[ii])/2/CmaxS))/Exp(DifExp);
                Expr2:=(Exp(DifExp*(CS[ii]+CS[ii+1])/2/CmaxS))/Exp(DifExp);
```

```
                Var1:=kfzS*((CS[ii-1]-CS[ii])*Expr1-(CS[ii]-CS[ii+1])*Expr2);
                C_nexS[ii]:=CS[ii]+Var1-VarChrS*CS[ii];
          End;
{---- Condition for the Last (Rear) Insulated Layer of the Source Matrix -------}
     Expr1:=Exp(DifExp*(CS[nzS-1]+CS[nzS])/2/CmaxS)/Exp(DifExp);
     Var1:=kfzS*Expr1*2*(CS[nzS-1]-CS[nzS]);
     C_nexS[nzS]:=CS[nzS]+Var1-VarChrS*CS[nzS];
{-------------------------------------------------------------------------------}
{------------ ReWriting Computed Concentrations --------------------------------}
     For ii:=1 To nzS Do CS[ii]:=C_nexS[ii];
{-------------------------------------------------------------------------------}
     Time:=Time+DeltaT/60;
{-------------- Time Counter for Screen ------------------------------------------}
          If Time>=CounterTi Then
            Begin
                Synchronize(UpdateLabelTi);
                Synchronize(UpdateLabel1);
                Inc(CounterTi)
             End;
{-------------------------------------------------------------------------------}
     Until Time>=ExpoTime;
{-------------------------------------------------------------------------------}
     Sorbed:=0;
     For ii:=1 To nzS Do Sorbed:=Sorbed+CS[ii]*SegVolS[1];
{-------------------------------------------------------------------------------}
     MaxSorb[CyExp]:=Sorbed; {per each sqcm of the sample, in g/cm2}
{-------------------------------------------------------------------------------}
{-------------- Transfer into both a Target Matrix & Solvent --------------------}
{------ Variables related to the Matrix are signed with a letter -S ------------}
{------ Variables related to the Solvent are signed with a letter -T -----------}
{-------------------------------------------------------------------------------}
While CapVol>0 Do
     Begin
          DeltaT:=1;
```

```
          DifCoS_0:=D0S*Exp(-EdS/Runi/TempAbs);
          If PowerUS>0 Then DifCoS_0:=DifCoS_0*ConstDif*Sqrt(PowerUS);
          DifCoS:=DifCoS_0*Exp(DifExp);
          CmaxS:=(Cmax0+kCmax*Temper)/1000000;
          Repeat
                DeltaT:=DeltaT/1.1;
                kfzS:=DifCoS_0*DeltaT/dz/dz;
                kfzSol:=SolCoT*DeltaT/dz/dz;
                Condit:=(kfzS<0.05) And (kfzSol<0.05);
          Until Condit=True;
          DeT:=DeltaT;
{-------------------------------------------------------------------------------}
          If (Time+DeltaT/60)>X[2*i-1] Then
             Begin
                  DeT:=DeltaT;
                 DeltaT:=60*(X[2*i-1]-Time);
                 kfzS:=DifCoS*DeltaT/dz/dz;
                 kfzSol:=SolCoT*DeltaT/dz/dz;
                 VarS:=DifCoS_0*Exp(DifExp*CS[1]/CmaxS)/dz;
                 VarSol:=SolCoT/dz;
                 VarDeHo:=DeltaT/dz;
            End
                                  Else
            Begin
                 DeltaT:=DeT;
                 kfzS:=DifCoS*DeltaT/dz/dz;
                 kfzSol:=SolCoT*DeltaT/dz/dz;
                 VarS:=DifCoS_0*Exp(DifExp*CS[1]/CmaxS)/dz;
                 VarSol:=SolCoT/dz;
                 VarDeHo:=DeltaT/dz;
            End;
{----------- Column Cycle -----------------------------------------------------}
           VarChrS:=DeltaT*kChrS; {For Sample Matrix}
{---- Agent transfer from rear side of laminar layer to solvent stream ---------}
```

```
{--------Condition for Symmetry in the Last (Rear) Layer of the Solvent --------}
            Var1:=kfzSol*(CT[nzT-1]-2*CT[nzT]+cHD);
            C_nexT[nzT]:=CT[nzT]+Var1;
{---- Inner Space of the Laminar Solvent Layer ---------------------------------}
            For ii:=2 To (nzT-1) Do
                Begin
                     Var1:=kfzSol*(CT[ii-1]-2*CT[ii]+CT[ii+1]);
                     C_nexT[ii]:=CT[ii]+Var1
                End;
{------ Border Layer "HD at Sample - Solvent" ------------------------------------}
            Var1:=kfzSol*(MaxC_HD_72-2*CT[1]+CT[2]);
            C_nexT[1]:=CT[1]+Var1;
{------ Border Layer "HD - Sample ------------------------------------------------}
            CS[0]:=CmaxS;
            For ii:=1 To nzS-1 Do
               Begin
                     expr1:=(Exp(DifExp*(CS[ii-1]+CS[ii])/2/CmaxS))/Exp(DifExp);
                     Expr2:=(Exp(DifExp*(CS[ii]+CS[ii+1])/2/CmaxS))/Exp(DifExp);
                     Var1:=kfzS*((CS[ii-1]-CS[ii])*expr1-(CS[ii]-CS[ii+1])*Expr2);
                     C_nexS[ii]:=CS[ii]+Var1-VarChrS*CS[ii];
               End;
{------- Condition for the Last Insulated Layer of the Source Matrix -----------}
          expr1:=Exp(DifExp*(CS[nzS-1]+CS[nzS])/2/CmaxS)/Exp(DifExp);
          Var1:=kfzS*expr1*2*(CS[nzS-1]-CS[nzS]);
          C_nexS[nzS]:=CS[nzS]+Var1-VarChrS*CS[nzS];
{------ ReWriting the Successive Concentrations into a Basic Arrays ------------}
          For ii:=1 To nzS Do CS[ii]:=C_nexS[ii];
          Sorbed:=0;
          For ii:=1 To nzS Do
              Begin
                    Sorbed:=Sorbed+CS[ii]*SegVolS[1];
                    DecompoS:=DecompoS+VarChrS*CS[ii]; {per square centimeter}
              End;
          For ii:=1 To nzT Do CT[ii]:=C_nexT[ii];
```

```
            SolveLamT:=0;
          For ii:=1 To nzT Do
            Begin
                 SolveLamT:=SolveLamT+CT[ii]*SegVolT[1];  {per square centimeter}
            End;
{------- Parameters of the droplet cap, i.e. volume & surface ------------------}
         HD_OnSurf:=HD_OnSurfIni-(((Sorbed+DecompoS)*CapBaseArea+SolveLamT*CapSurf)*NoDrop+SolubT);
         CapVol:=HD_OnSurf/NoDrop/HD_Dens; {cap volume per one droplet, cm3}
         If CapRadi>=0.0001 Then CapRadi:=Sqrt((CapVol-(1/6*Pi*(CapHight*CapHight*CapHight)))/(1/6*Pi*CapHight*3));
         CapHight:=CapHight_0-0.0000003*((Time-ExpoTime)*(Time-ExpoTime));

         If CapHight>0 Then CapSurf:=Pi*(CapRadi*CapRadi+CapHight*CapHight); {cap surface per one droplet, cm2}
         If CapHight<=0 Then CapSurf:=CapBaseArea;
{-------------------------------------------------------------------------------}
{------ Evaluation of the actual concentration of the Agent in the solvent -----}
{-------------------------------------------------------------------------------}
         Transferred:=kfzSol*dz*(CT[nzT]-cHD)*CapSurf*NoDrop; {amount of the agent trasferred across border LamLayer
- MainStream, in g per DeltaT}
         SolubT:=SolubT+Transferred; {integration of the agent amount transferred into main stream of the solvent,
per cm2}
         Next_HD:=cHD+Transferred/CuveVol-Flux/CuveVol*cHD*DeltaT;
         cHD:=Next_HD; {in g/cm3}
{-------------- OutPut Values for computed quantities -------------------------}
         If Time>=X[2*i-1] Then
            Begin
                  TiPr[1,i,j,CyExp]:=cHD+BaseLine;
                  TiPr[2,i,j,CyExp]:=0;
                  Inc(i);
                  Synchronize(UpdateLabelTi);
                  Synchronize(UpdateLabel1);
                  Gr[1,CounterTi-Round(ExpoTime),CyExp]:=Time-ExpoTime;
                  Gr[2,CounterTi-Round(ExpoTime),CyExp]:=cHD+BaseLine;
                  Inc(CounterTi)
            End;
```

```
{------ Incrementing a time quantity ------------------------------------------}
         Time:=Time+DeltaT/60;
{-------------------------------------------------------------------------------}
     End;  {End of While Loop for solubilisation stage}
{-------------------------------------------------------------------------------}
{-------------- Transfer of Agent from Matrix into a Solvent -------------------}
{------ Variables related to the Matrix are signed with a letter -S ------------}
{------ Variables related to the Solvent are signed with a letter -T -----------}
     Repeat
{-------------------------------------------------------------------------------}
       DeltaT:=1;
       DifCoS_0:=D0S*Exp(-EdS/Runi/TempAbs);
       If PowerUS>0 Then DifCoS_0:=DifCoS_0*ConstDif*Sqrt(PowerUS);
       DifCoS:=DifCoS_0*Exp(DifExp);
       CmaxS:=(Cmax0+kCmax*Temper)/1000000;
       Repeat
             DeltaT:=DeltaT/1.1;
             kfzS:=DifCoS_0*DeltaT/dz/dz;
             kfzSol:=SolCoS*DeltaT/dz/dz;
             Condit:=(kfzS<0.05) And (kfzSol<0.05);
       Until Condit=True;
       DeT:=DeltaT;
{-------------------------------------------------------------------------------}
       If (Time+DeltaT/60)>=X[2*i-1] Then
          Begin
               Flag2:=False;
               DeT:=DeltaT;
               DeltaT:=60*(X[2*i-1]-Time)+1e-3;
               kfzS:=DifCoS*DeltaT/dz/dz;
               kfzSol:=SolCoS*DeltaT/dz/dz;
               VarS:=DifCoS_0*Exp(DifExp*CS[1]/CmaxS)/dz;
               VarSol:=SolCoS/dz;
               VarDeHo:=DeltaT/dz;
           End
```

```
      Else
          Begin
               Flag2:=True;
               DeltaT:=DeT;
               kfzS:=DifCoS*DeltaT/dz/dz;
               kfzSol:=SolCoS*DeltaT/dz/dz;
               VarS:=DifCoS_0*Exp(DifExp*CS[1]/CmaxS)/dz;
               VarSol:=SolCoS/dz;
               VarDeHo:=DeltaT/dz;
          End;
{----------- Column Cycle ------------------------------------------------------}
      VarChrS:=DeltaT*kChrS;
            {Target Matrix (Sample)}
{------Condition for Agent Transfer in the Last (Rear) Layer of the Solvent-----}
      Var1:=kfzSol*(CT[nzT-1]-2*CT[nzT]+cHD);
      C_nexT[nzT]:=CT[nzT]+Var1;
{------------------Inner Space of the Laminar Solvent Layer--------------------}
      For ii:=2 To (nzT-1) Do
          Begin
               Var1:=kfzSol*(CT[ii-1]-2*CT[ii]+CT[ii+1]);
               C_nexT[ii]:=CT[ii]+Var1
          End;
{------ Border Layer Sample - Solvent ----------------------------------------}
      Var1:=VarS*(CS[0]-CT[1]);
      Var2:=VarSol*(CT[1]-CT[2]);
      C_nexT[1]:=CT[1]+VarDeHo*(Var1-Var2);            {Next Concentration}
      If C_nexT[1]>MaxC_HD_72 Then
          Begin
               C_nexT[1]:=MaxC_HD_72; {Limit for the agent maximum interface concentration in the solvent}
               Znak:=0;
          End
                    Else
          Begin
               Znak:=1
```

```
          End;
{-------- End of Skin Matrix ------------------------------------------------------}
      If Znak=0 Then CS[0]:=CS[1]-((CT[1]-CT[2])*SolCoT/dz/(DifCoS_0*Exp(DifExp*CS[1]/CmaxS))*dz) Else CS[0]:=CT[1];
{-------------------------------------------------------------------------------}
      For ii:=1 To nzS-1 Do
          Begin
               Expr1:=(Exp(DifExp*(CS[ii-1]+CS[ii])/2/CmaxS))/Exp(DifExp);
               Expr2:=(Exp(DifExp*(CS[ii]+CS[ii+1])/2/CmaxS))/Exp(DifExp);
               Var1:=kfzS*((CS[ii-1]-CS[ii])*Expr1-(CS[ii]-CS[ii+1])*Expr2);
               C_nexS[ii]:=CS[ii]+Var1-VarChrS*CS[ii];
          End;
{------- Condition for the Last Insulated Layer of the Source Matrix -----------}
      Expr1:=Exp(DifExp*(CS[nzS-1]+CS[nzS])/2/CmaxS)/Exp(DifExp);
      Var1:=kfzS*Expr1*2*(CS[nzS-1]-CS[nzS]);
      C_nexS[nzS]:=CS[nzS]+Var1-VarChrS*CS[nzS];
{-------------------------------------------------------------------------------}
{------ ReWriting the Successive Concentrations into a Basic Arrays ------------}
       For ii:=1 To nzS Do CS[ii]:=C_nexS[ii];
       Sorbed:=0;
       For ii:=1 To nzS Do
              Begin
                   Sorbed:=Sorbed+CS[ii]*SegVolS[1];
                   DecompoS:=DecompoS+VarChrS*CS[ii]; {per square centimeter}
              End;
       For ii:=1 To nzT Do CT[ii]:=C_nexT[ii];
       SolveLamT:=0;
       For ii:=1 To nzT Do
              Begin
                   SolveLamT:=SolveLamT+CT[ii]*SegVolT[1];  {per square centimeter}
              End;
{-------------------------------------------------------------------------------}
{------ Evaluation of the actual concentration of the Agent in the solvent -----}
{-------------------------------------------------------------------------------}
```

```
       Transferred:=kfzSol*dz*(CT[nzT]-cHD)*CapBaseArea*NoDrop; {amount of the agent trasferred across border LamLa-
yer - MainStream, in g per DeltaT}
       SolubT:=SolubT+Transferred; {integration of the agent amount transferred into main stream of the solvent, per
cm2}
       Next_HD:=cHD+Transferred/CuveVol-Flux/CuveVol*cHD*DeltaT;
       cHD:=Next_HD; {in g/cm3}
{-------------- OutPut Values for computed quantities -------------------------}
       If Time>=X[2*i-1] Then
             Begin
                  TiPr[1,i,j,CyExp]:=cHD+BaseLine;
                  TiPr[2,i,j,CyExp]:=0;
                  Inc(i);
                  Synchronize(UpdateLabelTi);
                  Synchronize(UpdateLabel1);
                  Gr[1,CounterTi-Round(ExpoTime),CyExp]:=Time-ExpoTime;
                  Gr[2,CounterTi-Round(ExpoTime),CyExp]:=cHD+BaseLine;
                   Inc(CounterTi)
            End;
{------ Incrementing a time quantity ----------------------------------------}
      Time:=Time+DeltaT/60;
{-------------------------------------------------------------------------------}
     Until Time>=EndOfExpTi;
{-------------------------------------------------------------------------------}
Skip:
     Repeat
            DeltaT:=1;
            Repeat
                  DeltaT:=DeltaT/1.1;
                  kfzSol:=SolCoT*DeltaT/dz/dz;
                  Condit:=kfzSol<0.05;
            Until Condit=True;
            DeT:=DeltaT;
{-------------------------------------------------------------------------------}
            If (Time+DeltaT/60)>=X[2*i-1] Then
```

```
                Begin
                     Flag2:=False;
                     DeT:=DeltaT;
                     DeltaT:=60*(X[2*i-1]-Time)+1e-3;
                     kfzSol:=SolCoT*DeltaT/dz/dz;
                     VarSol:=SolCoT/dz;
                     VarDeHo:=DeltaT/dz;
                End
                                    Else
                Begin
                     Flag2:=True;
                     DeltaT:=DeT;
                     kfzSol:=SolCoT*DeltaT/dz/dz;
                     VarSol:=SolCoT/dz;
                     VarDeHo:=DeltaT/dz;
                End;
     If ((CapVol<=0) And (Time>0)) Then GoTo Skip2;
{----------- Column Cycle ------------------------------------------------------}
          VarChrS:=DeltaT*kChrS; {For Sample Matrix}
{---- Agent transfer from rear side of laminar layer to solvent stream ---------}
{--------Condition for Symmetry in the Last (Rear) Layer of the Solvent --------}
          Var1:=kfzSol*(CT[nzT-1]-2*CT[nzT]+cHD);
          C_nexT[nzT]:=CT[nzT]+Var1;
{---- Inner Space of the Laminar Solvent Layer --------------------------------}
          For ii:=2 To (nzT-1) Do
                Begin
                     Var1:=kfzSol*(CT[ii-1]-2*CT[ii]+CT[ii+1]);
                     C_nexT[ii]:=CT[ii]+Var1
                End;
{------ Border Layer "HD at Sample - Solvent" ----------------------------------}
          Var1:=kfzSol*(MaxC_HD_72-2*CT[1]+CT[2]);
          C_nexT[1]:=CT[1]+Var1;
{------ ReWriting the Successive Concentrations into a Basic Arrays ------------}
          For ii:=1 To nzT Do CT[ii]:=C_nexT[ii];
```

```
          SolveLamT:=0;
          For ii:=1 To nzT Do
                Begin
                     SolveLamT:=SolveLamT+CT[ii]*SegVolT[1];  {per square centimeter}
                End;
{------- Parameters of the droplet cap, i.e. volume & surface ------------------}
          HD_OnSurf:=HD_OnSurfIni-((SolveLamT*CapSurf)*NoDrop+SolubT);
          CapVol:=HD_OnSurf/NoDrop/HD_Dens; {cap volume per one droplet, cm3}
          If CapRadi>=0.0001 Then CapRadi:=Sqrt((CapVol-(1/6*Pi*(CapHight*CapHight*CapHight)))/(1/6*Pi*CapHight*3));
          CapHight:=CapHight_0-0.0000005*((Time-ExpoTime)*(Time-ExpoTime));
          If CapVol<=0 Then
               Begin
                    CapHight:=0;
               End;
          ExLabel:
          If CapHight>0 Then CapSurf:=Pi*(CapRadi*CapRadi+CapHight*CapHight); {cap surface per one droplet, cm2}
           If CapHight<=0 Then CapSurf:=CapBaseArea;
{-------------------------------------------------------------------------------}
{------ Evaluation of the actual concentration of the Agent in the solvent -----}
{-------------------------------------------------------------------------------}
      Transferred:=kfzSol*dz*(CT[nzT]-cHD)*CapSurf*NoDrop; {amount of the agent trasferred across border LamLayer -
MainStream, in g per DeltaT}
      SolubT:=SolubT+Transferred; {integration of the agent amount transferred into main stream of the solvent, per
cm2}

  Skip2:    If ((CapVol<=0) And (Time>0)) Then Transferred:=0;
            Next_HD:=cHD+Transferred/CuveVol-Flux/CuveVol*cHD*DeltaT;
            cHD:=Next_HD; {in g/cm3}
{-------------- OutPut Values for computed quantities --------------------------}
            If Time>=X[2*i-1] Then
                Begin
                     TiPr[1,i,j,CyExp]:=cHD+BaseLine;
                     TiPr[2,i,j,CyExp]:=0;
                     Inc(i);
```

```
                    Synchronize(UpdateLabelTi);
                    Synchronize(UpdateLabel1);
                    Gr[1,CounterTi-Round(ExpoTime),CyExp]:=Time-ExpoTime;
                    Gr[2,CounterTi-Round(ExpoTime),CyExp]:=cHD+BaseLine;
                    Inc(CounterTi)
                End;
{------ Incrementing a time quantity ------------------------------------------}
        Time:=Time+DeltaT/60;
        Until Time>=EndOfExpTi;
ExitLabel:
   End;
End;
```

10.2 ŽIVOTOPIS

OBECNÉ INFORMACE

Jméno a příjmení: Ing. Marek Andrle

Adresa: Černého 8, 635 00, Brno

Datum narození: 14.3.1983

E-mail: marek.andrle@seznam.cz

VZDĚLÁNÍ

2008 – doposud kombinovaná forma doktorského studijního programu Chemie a technologie ochrany životního prostředí na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně.
Téma dizertační práce: *Extrakční detoxikace citlivých komponent.*
Vedoucí dizertační práce: doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

2002 – 2007 magisterské studium oboru Chemie a technologie chemie životního prostředí na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně.
Téma diplomové práce: *Analýza fotochemických polutantů pomocí pasivních vzorkovačů.*
Vedoucí diplomové práce: Ing. Zbyněk Večeřa, CSc.

1998 – 2002 studium na Střední průmyslové škole chemické v Brně, obor chemická technologie – ochrana životního prostředí

PRACOVNÍ ZKUŠENOSTI

2007 – doposud vědecko – výzkumný pracovník, Vojenský výzkumný ústav, s.p., oddělení dekontaminace bojových chemických látek.

10.3 VĚDECKÉ AKTIVITY

Projekty

1. Spoluúčast na řešení projektu obranného výzkumu nazvaného TENZE - Použití aktivních dekontaminačních činidel, 2008 - 2010

2. Spoluúčast na řešení projektu obranného výzkumu nazvaného INTERIER - Dekontaminace citlivých povrchů a komponent vojenské techniky a staveb založená na aplikaci *m*VHP, 2009 - 2011

Účast na konferenci – neaktivní

1. XVIII. celostátní seminář o separační chemii a analýze toxických látek, 22.-29.6. 2009, Institut ochrany obyvatelstva – Lázně Bohdaneč

Účast na konferenci – aktivní

1. Mezinárodní konference mladých vědeckých pracovníků „Moderní technologie pro zvládání krizových situací", 26.10.2010, Vyškov, příspěvek s názvem: Decontamination of sensitive equipment by extraction

2. Mezinárodní konference Ochrana obyvatelstva - Dekontam 2011, 2.-3.1.2011, Ostrava, příspěvek s názvem: Detoxikační a desinfekční mikroemulse

3. Mezinárodní konference O separační chemii a analýze toxických látek, 20.-22.6. 2011, Institut ochrany obyvatelstva – Lázně Bohdaneč, příspěvek s názvem: Vliv ultrazvuku a průtoku rozpouštědla na extrakční dekontaminaci citlivých komponent

4. Mezinárodní konference Aktuální problémy ochrany vojsk před ZHN a průmyslových nebezpečných látek - 2011, 19.-20.10.2011, Vyškov, příspěvek s názvem: Dekontaminační mikroemulse

10.4 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

1. OPLUŠTIL, F., ANDRLE, M., NĚMEC, T., OLŠANSKÁ, M.: TENZE - Použití aktivních dekontaminačních činidel - Studie [Průběžná zpráva projektu výzkumu TENZE za rok 2008] VOP-026 Šternberk, s.p. divize VTÚO Brno, 2008.

2. OPLUŠTIL, F., ANDRLE, M., NĚMEC, T., OLŠANSKÁ, M.: TENZE - Použití aktivních dekontaminačních činidel - Studie [Průběžná zpráva projektu výzkumu TENZE za rok 2009] VOP-026 Šternberk, s.p. divize VTÚO Brno, 2009.

3. OPLUŠTIL, F., ANDRLE, M., DUJÍČEK, I., NĚMEC, T., OLŠANSKÁ, M.: TENZE - Použití aktivních dekontaminačních činidel - Studie [Závěrečná zpráva projektu TENZE za období 2008 až 2010] VOP-026 Šternberk, s.p. divize VTÚO Brno, 2010.

4. OPLUŠTIL, F., ANDRLE, M., DUJÍČEK, I., NĚMEC, T.: INTERIER - Dekontaminace citlivých povrchů a komponent vojenské techniky a staveb založená na aplikaci *m*VHP - Studie [Průběžná zpráva projektu INTERIER za rok 2009] VOP-026 Šternberk, s.p. divize VTÚO Brno, 2009.

5. OPLUŠTIL, F., ANDRLE, M., DUJÍČEK, I., NĚMEC, T., OLŠANSKÁ, M.: INTERIER - Dekontaminace citlivých povrchů a komponent vojenské techniky a staveb založená na aplikaci *m*VHP - Studie [Průběžná zpráva projektu INTERIER za rok 2010] VOP-026 Šternberk, s.p. divize VTÚO Brno, 2010.

6. OPLUŠTIL, F., ANDRLE, M., DUJÍČEK, I., NĚMEC, T., OLŠANSKÁ, M.: INTERIER - Dekontaminace citlivých povrchů a komponent vojenské techniky a staveb založená na aplikaci *m*VHP - Studie [Závěrečná zpráva projektu INTERIER za období 2009 až 2011] VOP-026 Šternberk, s.p. divize VTÚO Brno, 2011.

7. ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., ČÁSLAVSKÝ, J. Decontamination of sensitive equipment by extraction. In International Conference of Young Scientific Workers „Modern Technologies for Managing of Crisis Situations“. Editor P. Otřísal. Vyškov: NBC Defence Institute of University of Defence, 26.10.2010, s. 5. ISBN 978-80-7231-744-8.

8. ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., OLŠANSKÁ, M. Detoxikační a desinfekční mikroemulse. Sborník přednášek X. ročníku mezinárodní konference „Ochrana obyvatelstva – Dekontam 2011“, Ostrava, str. 4-7, ISBN 978-80-7385-096-8.

9. ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., ČÁSLAVSKÝ, J. Vliv ultrazvuku a průtoku rozpouštědla na extrakční dekontaminaci citlivých komponent. Sborník přednášek mezinárodní konference o separační chemii, Lázně Bohdaneč, B.1. , ISBN: 978-80-87544-03-7.

10. ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., OLŠANSKÁ, M. Dekontaminační mikroemulse, Sborník konference *Aktuální problémy ochrany vojsk před ZHN a průmyslových nebezpečných látek*, Vyškov, 2011, ISBN: 978-80-7231-834-6.

11. ZBOŘIL, R., ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., MACHALA, L., TUČEK, J., FILIP, J., MARUŠÁK, Z., SHARMA, V. K. Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron

nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, 211-212, s. 126-130.

12. ANDRLE, M., OPLUŠTIL, F., ČÁSLAVSKÝ, J., The effects of ultrasound power, temperature and flow rate of solvent on decontamination of sensitive equipment by extraction, *Defence Science Journal*, 2014, 64 (2), p. 168-172.