

## Jaderné havárie

Černobyl, Ukrajina, duben 1986, havárie jaderného reaktoru RBMK, radioaktivní kontaminace cca 100 000 km<sup>2</sup>, rozptýleno do ovzduší do výše 10 km 600× více radionuklidů <sup>134</sup>Gs a <sup>137</sup>Gs s dlouhou dobou rozpadu než při výbuchu v Hirošimě. Mrak směřoval nejdříve na jih, obeplul polovinu povrchu Země a způsobil zvýšení radioaktivity i v USA. V ČR byly zvýšené hodnoty záření pozorovány několik dní na Opavsku a Berounsku, kde přeloučilo. Ve srovnání s haváriemi ve *Windscale* (1956) a *Three Mile Island* (1979) byly úniky radioaktivity o několik řádů vyšší, v průběhu havárie uniklo cca 1 až 2×10<sup>18</sup> Bq, (tj. 3 až 5×10<sup>7</sup> Ci) radioaktivních látek z paliva (bez radioaktivních vzácných plynů Xe a Kr, o nichž se předpokládá, že unikly z paliva úplně), s chybou odhadu ± 50 %. Z paliva v reaktoru uniklo asi 10–20 % těkavých radionuklidů I, Cs a Te a 3–6 % radionuklidů Ba, Sr, Pt, Ce ap.

K havárii došlo při zkoušce systému regulace napětí na generátoru pro pohon čerpadla havarijního chlazení reaktoru před jeho odstavením pro plánovanou revizi, která byla zahájena za podmínek odlišných od podmínek uvedených v programu, a přes nepředpokládané potíže bylo rozhodnuto ji provést. K hlavním příčinám havárie patřilo odpojení automatického havarijního systému, provoz na nepřipustně nízkých hladinách výkonu a fatální selhání obsluhy. Havárie lehkovodního varného jaderného reaktoru typu RBMK-1000 s grafitovým moderátorem nastala 26.4.1986 v 01:23, kdy v důsledku výbuchu došlo k posunutí a deformaci horního krytu víka reaktoru vážícího 1000 tun a v důsledku vzniklé dehermetizace a postupné tlakové a tepelné destrukce reaktoru došlo k masivnímu úniku radioaktivních látek. Použití vody k hašení hořícího grafitu bylo kontraproduktivní, dne 28.4.1986 bylo proto zahájeno zasypávání reaktorové šachty různými materiály (40 t karbidu bóru – pohlcovač neutronů; 800 t dolomitu, při jehož tepelném rozkladu vzniká „plynová poduška“ CO<sub>2</sub> přispívající k odvodu tepla a tlumení hoření grafitu; 1800 t hlíny a písku k vytvoření filtrační vrstvy pro unikající radioaktivní materiály a hašení požáru a 2400 t olova k absorpci tepla při jeho tavení a vytvoření kovové vrstvy, která po ztuhnutí uzavřela a stínila horní část reaktorové šachty. Ke chlazení dna havarovaného reaktoru bylo využito vhnání kapalného dusíku pod tlakem a později byl pod základy bývalé reaktorové haly vybudován také plochý výměník tepla. Desátý den po havárii došlo k žádoucímu výraznému poklesu množství radioaktivních emisí. Dlouhodobým řešením havárie bylo vybudování budovy ze speciálního, tepelně zvlášť odolného betonu.

26.4.1986 během noci začala úroveň radiace v Pripjati (4 až 5 km od JE) stoupat a příští den dosáhla řádu 10 mSv/h. Dne 27.4.1986 ráno začala evakuace 135 000 osob (žijících do vzdálenosti 30 km od JE) a několik desítek tisíc kusů hovězího dobytka. V rozsáhlé oblasti byl vyhlášen zákaz spotřeby mléka, listové zeleniny a jiných potravin.

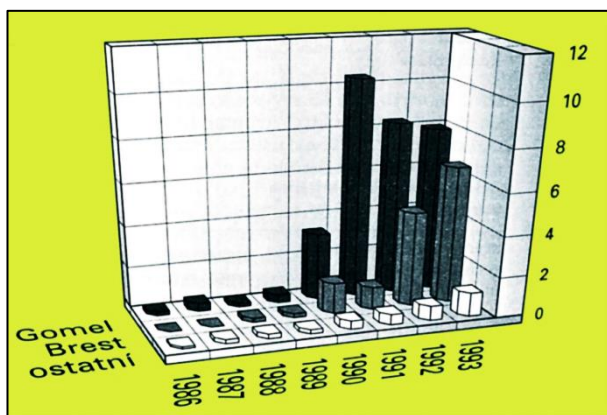
Z hlediska kontaminace terénu byla oblast do vzdálenosti 30 km od JE rozdělena na 3 pásma: vnitřní (4 až 5 km, žádná činnost s výjimkou provozu JE); střední (5 až 10 km, po určité době povoleny některé činnosti s výjimkou zemědělství a částečný návrat obyvatelstva); a vnější (10 až 30 km, perspektivně návrat obyvatelstva a obnovení zemědělství s dozorem).

Bylo hospitalizováno 300 osob pro popálení a ozáření (zaměstnanci JE, příslušníci požárních útvarů). Podle oficiálních údajů z r. 1986 byla akutní nemoc z ozáření zjištěna u 237 osob, po analýze všech případů číslo upraveno na 137. Vnější ozáření zářením beta z aerosolů zachycených na pokožce a oděvu vedlo u 48 osob k rozsáhlým popáleninám a u 29 případů k smrti (do konce června 1986). Hodnota kolektivní dávky způsobené vnějším ozářením 135 000 evakuovaných obyvatel byla odhadnuta na

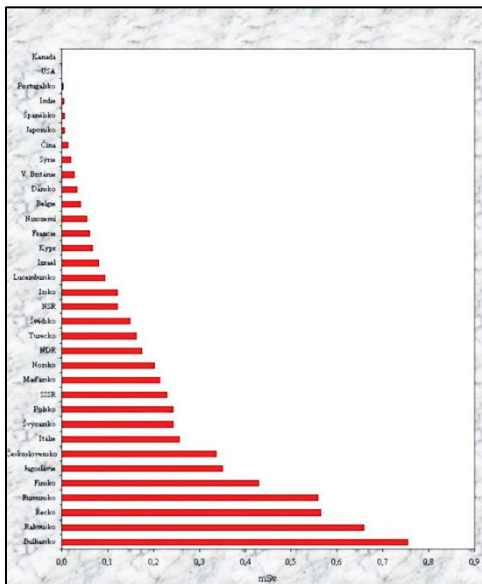
$1,6 \times 10^4$  manSv, v postižené populaci lze očekávat výskyt asi 160 zhoubných nádorů a navíc kolem 10 zhoubných nádorů štítné žlázy se smrtelným průběhem při kolektivní dávce  $4 \times 10^5$  manSv způsobené  $^{131}\text{J}$ . Při dnešní struktuře úmrtnosti do 70 let přibližně 20 %, tj. 27 000 osob, z evakuovaného obyvatelstva zemře na zhoubné nádory. Odhadovaných 170 případů by tedy tvořilo asi 0,6 % očekávaného počtu. Jen u vybrané trvale sledované skupiny osob, které byly vystaveny dávkám vyšším než 0,1 Gy, lze očekávat epidemiologicky prokazatelný vzrůst výskytu leukémie a nádorů štítné žlázy. Co se týče výskytu genetických poškození, podle dostupných informací se jeví málo pravděpodobné, že by počet postižených v prvních dvou generacích překročil 20 až 40 % počtu osob postižených zhoubnými nádory vzniklými v důsledku ozáření.

Zdravotní následky přímého ozáření: zvýšený výskyt rakoviny štítné žlázy u dětí a adolescentů v Bělorusku a na Ukrajině od r. 1990 a od r. 1992 i v postižených částech Ruské federace, do konce r. 1994 – 565 případů (v okolí Gomelu až 100násobné zvýšení nad dřívější úroveň). Zatím nebyl prokázán vyšší výskyt leukémií ani malignit jiných orgánů mimo štítnou žlázu, nebyly nalezeny poruchy krvetvorby ani funkční poruchy štítné žlázy. Určité odchylky mentálního vývoje a emočních reakcí u dětí ozářených in utero nemohly být pro absenci dozimetrických dat uvedeny do korelace s dávkou, není vyjasněn podíl sociálních a ekonomických faktorů a psychické konstituce jejich matek. Za hlavní zdravotní důsledek černobylské havárie se pokládá psychosociální újma v důsledku stresu a psychického traumatu (nedostatek informací, ztráta důvěry v postup odpovědných orgánů, přetřhání sociálních vazeb v rodinách a komunitách, obavy o možné pozdní zdravotní následky v budoucnu u radiaci  $\text{I}^{131}$  exponovaných osob).

V porovnání s katastrofou v Bhópálu nebo přírodní katastrofou v Kamerunu, kde se po zemětřesení uvolnila směs  $\text{CO}_2$  a sulfanu u dna jezera Nyos a zahynulo na 1 700 lidí, byly dosavadní i předpokládané oběti na lidských životech v důsledku havárie jaderného reaktoru v Černobylské elektrárně relativně malé. Ekonomické ztráty (evakuace a znovuosídlení 135 000 lidí, dekontaminace nepoškozených zařízení JE a pohřbení havarovaného bloku, dekontaminace zasažené oblasti) dosáhly podle oficiálních pramenů astronomické částky mnoha miliard rublů.



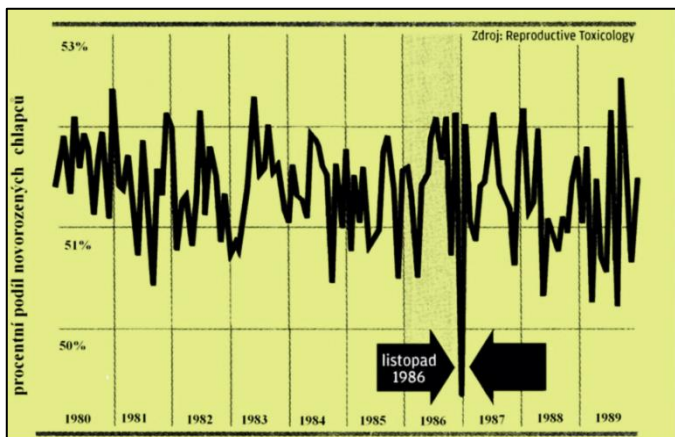
Obr. 53: Frekvence výskytu rakoviny štítné žlázy v Bělorusku od roku 1986. Počet případů na 100 000 dětí ve věku do 15 let.



Obr. 54: Zvýšení průměrné radiční dávky rok po černobylské havárii v jednotlivých zemích.

### Příklady následků černobylské havárie v ČR

Ozáření ČR rok po Černobylu		Celoživotně
61 %	radon v bytech	70 %
11 %	přírodní ze Země	12 %
6 %	vnitřní přírodní	
9 %	kosmické	10 %
L	lékařské	8 %
6 %	Černobyl	0,2 %



Obr. 55: Snížení podílu novorozenců - chlapců v České republice po havárii v Černobylu.

### Další havárie jaderných zařízení:

*Kyštyn, jižní Ural, 29. 9. 1957*, výbuch vojenského komplexu, zasaženo 400 000 lidí, zamořeno 59 000 ha půdy.

*Havárie jaderné ponorky K-19 (přezdívka Hirošima), 4. 7. 1961*, porušení pláště reaktoru, úmrtí 10 námořníků na akutní nemoc z ozáření.

*Idaho Falls, USA, 4. 1. 1967*, exploze v Národním středisku pro jaderný výzkum, 3 mrtví.

*Krasnovišersk, SSSR, 1976*, 3 jaderné výbuchy (každý o síle 15 kt) při stavbě kanálu k obrácení toku sibiřských řek, vznik zamořené jezera, počet obětí nezveřejněn.

*Glinton, USA, 1977*, havárie na stavbě JE, neuvedený počet dělníků s kritickou dávkou záření.

*Three Mile Island, USA, 18. 3. 1979*, havárie v JE, roztaveno jádro reaktoru, 1 mrtvý, 100 hospitalizovaných, únik radioaktivní vody, prúník ionizujícího záření do okolí, dlouhodobě zvýšený výskyt rakovinových onemocnění.

*Laurieston, Austrálie, 4. 12. 1980*, havárie nákladního automobilu s nákladem radioaktivního odpadu, ozářeno 8000 obyvatel města.

*La Hague, Francie, 1981*, požár v závodě na obohacené Pu, radioaktivní mrak, ozářen neznámý počet lidí.

*Palm Springs, USA, 8. 1. 1982*, vykolejení nákladního vlaku s U, zamořeno okolí.

*Černobyl, SSSR, září 1982*, poškozeno palivové zařízení na 1. bloku, zasažena Pripjať.

*Vladivostok, SSSR, květen 1985*, výbuch radioaktivních látek.

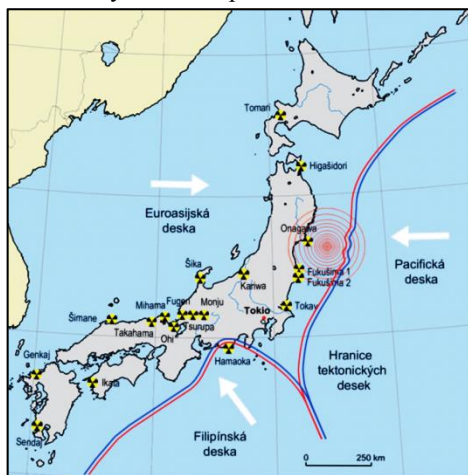
*Čažma, SSSR, 10. 8. 1985*, výbuch při výměně paliva na jaderné ponorce, záření v epicentru 90 000 rentgenů, zamořeno okolí, 10 mrtvých.

*SSSR, 7. 4. 1989*, havárie jaderné ponorky K-278, 42 mrtvých, pravděpodobný únik Pu z vraku.

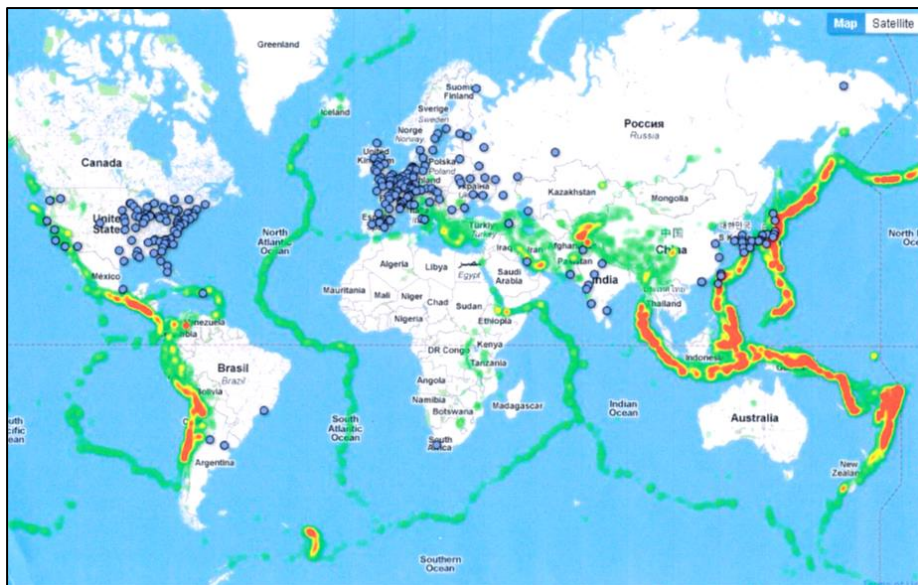
*Černobyl, listopad 1995*, havárie reaktoru JE, prohlubují se nejasnosti se vzrůstající radioaktivitou uvnitř sarkofágu.

*Severní Írán, červenec 1996*, nehoda JE, kontaminováno 50 osob.

*Japonsko – Fukušima 11. 3. 2011*, zemětřesení, zapříčiněné pohybem tektonických desek na dně moře východně od východního pobřeží ostrova Honšú.



Obr. 56: Japonsko r. 2011 s vyznačením jaderných elektráren (celkem má Japonsko 53 reaktorů) a epicentrem zemětřesení dne 11. 3. 2011.



Obr. 57: Tektonické desky a rozmístění jaderných elektráren ve světě

Tektonické či litosférové desky jsou části zemské kůry, které se pohybují samostatně jedna vůči druhé. Pomocí družic bylo zjištěno, že je na Zemi v současné době 15 těchto desek. U východního pobřeží Japonska se stýkají 3 z nich: tichooceánská (pacifická), Eurasijská a filipínská. Na jejich styku dochází k podsouvání těžší pacifické desky k západu pod desku eurasijskou (tato aktivita je příčinou vzniku japonského souostroví) a k vzájemnému tření na zlomech na styku všech 3 desek. Toto je hlavní příčinou vzniku častých zemětřesení a intenzivní vulkanické činnosti v této oblasti. Pohyb desek je tu značný, zhruba 8 cm ročně na zlomu o délce 500 km. Zemětřesení z 11. března 2011 dosáhlo intenzity 8,9 dvanáctistupňové škály, způsobilo smrt několika set lidí a poškození mnoha budov. Zemětřesení v 19 japonských JE nezpůsobilo větší škody. V moři však otřesy způsobily vznik vlny tsunami, která na pobřeží ostrova dosáhla výšky 10 m (dosud největší vlny tsunami v těchto místech 8 m v r. 1937 a 10 m v r. 1944). Vlna smetla 2100 km pobřeží, připravila 450 tisíc lidí o střechu nad hlavou a téměř 25 tisíc lidí připravila o život. Ve Fukušimě 1 Daiiči zkolaboval chladicí systém, což vedlo postupně ke vzniku požáru, destrukci budov a úniku radioaktivity. Zahynuli 2 zaměstnanci elektrárny. Poměrně rychle byla vytyčena ochranná zóna 20 km, z níž bylo evakuováno 80 tisíc lidí.

Vážným důsledkem pro celý svět se stala protijaderná hysterie. Je při tom paradoxní, že vůči přírodě je výrobní proces jaderné energie jedním z nejšetnějších vůbec, jaderné havárie mohou mít však katastrofální následky.

## ***Anomální zóny na zemském povrchu***

Ve fyzikálních a látkových polích jsou kromě bodových a plošných anomálií výrazné anomální zóny, nesprávně označované jako geopatogenní (vliv na zdraví mají jen některé z nich). Podle původu můžeme rozlišit anomální zóny přírodní a antropogenní.

Přírodní zóny vznikly v důsledku specificky odlišných, zpravidla prvotně fyzikálních podmínek, které pak ovlivnily i jejich látkovou charakteristiku. Tektonické poruchy dosahují v litosféře délky několika metrů až několika tisíc kilometrů (riftové zóny v oceánech) a jejich hloubkový dosah je od několika decimetrů až po desítky kilometrů, když přesahují z litosféry až do svrchního pláště (např. Flenannův zlom ve Skotsku, zlomy v centrální části Islandu, zlom San Andreas v Kalifornii). Pro hluboké zlomy je charakteristická přítomnost  $^3\text{He}$ , anomálie ve složení jsou hlavně na zvodnělých zlomech, kde dochází k vyluhování složek okolních hornin a projevům elektroosmózy a elektroforézy. Nad takovou zónou vznikají anomální koncentrace aerosolu různých prvků a také Rn (např. systém zlomů blanické brázd ovlivnil trvale ustájený skot v Borek u Čes. Budějovic i zvýšení počtu havárií na 60 km dálnice D1 (směr Brno) v místech křížení blanickou brázdou). Podzemní vodní toky způsobují změny elektromagnetického pole i změny složení často ovlivněné sezonními změnami (např. v Brně na podzemní řece Ponávka nebo v Moravském Krasu na Punkvě. Kromě zlomů se projevují v geofyzikálním obraze (gravimetrické, elektrické i magnetické anomálie) i styky hornin kontrastního složení a rudní žíly.

Antropogenní anomální zóny vznikají např. na umělých poruchách používaných k zintenzivnění těžby ropy a zemního plynu, které se na poruchu stahují v důsledku snížení tlaku z okolních hornin.

Anomální zóny v elektromagnetickém poli vznikají kolem elektrifikovaných tratí, tras MHD a vedení vysokého napětí. Jejich šířka dosahuje i několika kilometrů.

Kolem tras produktovodů mohou vznikat anomální zóny vodivostní (ocelová potrubí), geotermální (anomálně ohřáté nebo ochlazené).

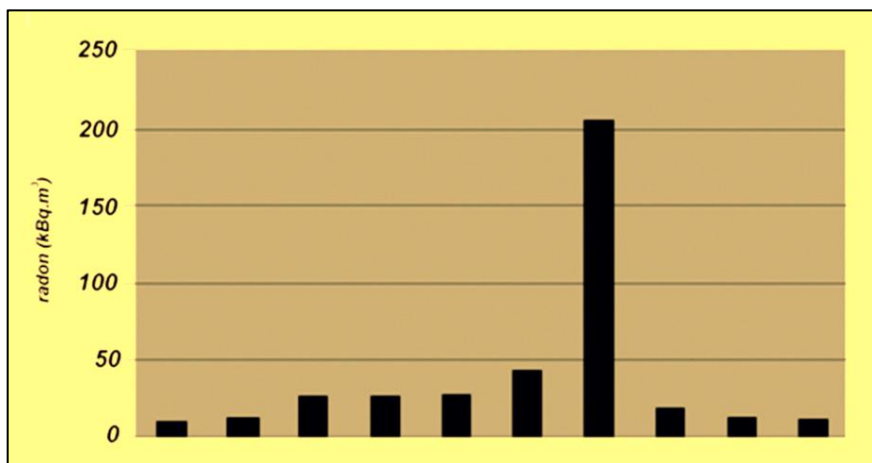
Antropogenní anomální zóny zvýšené radioaktivity vznikly v 50. letech při používání haldového materiálu z uranových dolů na opravy silnic (například silnice z Prahy do Písku v okolí Příbrami).

Projevy anomálních zón:

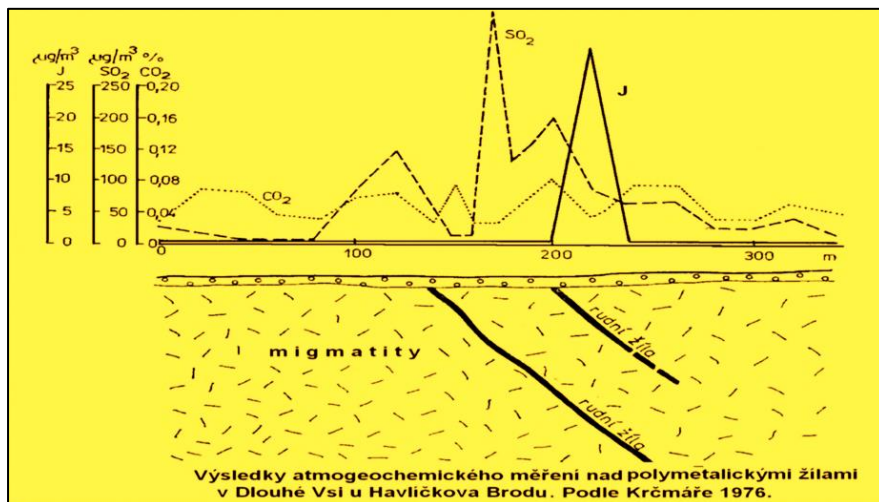
Změny teploty, zvýšení korozivních účinků, změny v rychlosti usazování, fotochemický efekt (zčernání fotomateriálu i v ochranném balení), účinky radioaktivity a ovlivnění elektromagnetického pole, které lze měřit jak běžnými geofyzikálními metodami, tak i speciálními přístroji (VAN v Řecku nebo čes. patentovaný aparát pracující na principu paralelního měření voltmetrem a ampérmetrem), a změny složení půdního vzduchu (atmogeochemie). Metoda VAN byla před více než 20 lety považována za metodu dovolující předpověď zemětřesených otřesů, ale tato aplikace byla vědecky vyvrácena.

Biologické účinky:

Změny reakcí rostlin i živočichů, např. usychání citlivých rostlin v zónách ropovodů a plynovodů, snížení doживosti a výskyt mastitidy dobytka (i člověka) či vznik zhoubných nádorů, který je ovšem častěji důsledkem souhrnu více příčin. V Evropě a v Mongolsku bylo prokázáno, že tektonické linie různého původu tvoří hranice typů lesních porostů.



Obr. 58: Obsah radonu v profilu přes tektonickou poruchu na prameništi Novohuťského potoka na Pláních na Šumavě.



Obr. 59: Výsledky atmogeochemického měření nad polymetalickými žilami v Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu.

## **Působení látkových podmínek na člověka**

### ***Elektrochemické vlivy a aspekty***

Elektrochemické vlivy, děje a faktory ovlivňující životní pochody i prostředí jsou důsledkem jak přírodních procesů, tak antropogenních vlivů čili vlivů způsobených lidskou činností. Jejich význam roste se změnami vyvolanými zejména jak globálními vlivy, tak lokálními, zpracovatelskými a jinými aktivitami. Příčiny různých elektrochemických jevů mají svůj prazáklad již v samotné podstatě struktury hmoty, meziatomárních vazeb i různorodých interakcí, souvisejících s přítomností, vznikem, přeměnami či zánikem nabitých částic, elektricky polárních struktur apod. Doprovázeny bývají v závislosti na podmínkách – ve větší či menší (někdy i jen nepatrné či zanedbatelné) míře jevy elektromagnetickými. Za běžných podmínek mají ve většině případů na fyzikálně-chemické procesy (reaktivitu látek, jejich oxidační nebo redukční vlastnosti, adsorpci apod.) výraznější vliv změny elektrických veličin než veličin magnetických. Příčinami toho jsou některé principiální odlišnosti mezi elektrickými a magnetickými vlastnostmi hmoty a energie. Například to, že částice s kladným elektrickým nábojem může v přírodě existovat odděleně (izolovaně) od částice nesoucí záporný náboj a naopak, kdežto kladný magnetický pól od záporného pólu nikoliv.

Elektrochemii při tom zajímá především působení nabitých těles, povrchů, částic, médií a polí na prostředí, na jeho složky, složení, přeměny a související energetické změny, procesy a mechanismy. Prakticky vždy jde o komplex elektrochemických dějů, jejichž izolované projevy jsou ve skutečnosti projevy v daných podmínkách dominantních (majoritních) jevů, se zanedbatelným vlivem jevů ostatních (minoritních). Mezi nejvýznamnější elektrochemické faktory z hlediska geomedicínského patří alespoň stručně zmíněné následující vlivy.

### ***Iontový charakter složek prostředí***

Iontový charakter prostředí a příslušných jeho částí má vždy výrazný vliv na jeho vlastnosti, ať již žádoucí nebo naopak nežádoucí. Je nezbytnou součástí přírodních biologických, průmyslových i dalších systémů, které nás obklopují. Odhlédneme-li od atmosférického prostředí, zajímají nás nejčastěji obsahy jak různých anorganických kationtů (obvykle  $\text{H}_3\text{O}^+$ , iontové formy kovů nebo dalších prvků), tak aniontů. Svoji pozitivní roli plní, jsou-li jejich obsahy a vzájemné poměry v daném médiu v žádoucích poměrech. V závislosti na stupni poznání jsou tyto informace shromažďovány, zveřejňovány a podle možností i zakotveny v normách a obdobných předpisech. Například dlouhodobě neškodné limity obsahu iontů ve vodách jsou u  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ad. výrazně vyšší než např. u  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  a zvláště pak o několik řádků vyšší než u  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a u dalších těžkých a barevných kovů. Postupující industrializace, různorodé lidské aktivity, geologické činnosti, kyselá deště, změny klimatu, katastrofy, chorobné procesy apod. tyto obsahy a poměry mění, zpravidla nežádoucím způsobem. Například narušení půdních a geologických profilů vlivem těžby, nevhodná rekultivace (skládky) či nevhodné nakládání se zemědělskou půdou působí v kombinaci s kyselými dešti uvolňování (vyplavování) poměrně velkých kvant látek iontového i neiontového charakteru. Takové a další vlivy způsobují nadto i změny v zastoupení jednotlivých oxidačních stavů daného prvku (jako jsou obsahy Fe(III), Fe(II), Sb(IV), Sb(V), Cu(II), Cu(I), As(III), As(V), Cr(II), Cr(III), Cr(VI) a další).

Je proto žádoucí neustále rozvíjet jak způsoby sledování a monitorování těchto složek, tak citlivé uplatňování vhodných technologií, které v kombinaci s přirozenými



revitalizačními mechanizmy (při nichž dochází např. k nahromadění a oddělení rušivých složek jejich zachycením do sraženin nebo komplexů s jinými složkami ap.) brání vzniku nežádoucích dlouhodobých nebo trvalých změn.

Pokud jde o elektrochemické metody v jejich dnes rozšířených verzích, využívané pro sledování elektroaktivních složek, uveďme stručně alespoň následující příklady:

- a) Potenciometrická měření s využitím membránových iontově-selektivních elektrod (ISE, vždy pro určitý typ iontu) a reverzibilních (čili vratných) oxidačně-redukčních i jiných spřažených procesů. Změřené hodnoty potenciálu  $E$  vůči potenciálu zvolené referentní (srovnávací) elektrody závisí zde na koncentraci  $c_i$  (přesněji aktivitě  $a_i$ , rovnající se však při běžných nízkých obsazích prakticky koncentraci  $c_i$ ) sledované  $i$ -té složky a vyhovují tzv. Nikolského-Eisenmanově

$$\text{rovnici, } E = E^{0'} + f \frac{RT}{z_i F} \cdot \ln \left( a_i + \sum_j k_{ij} \cdot a_j^{z_i/z_j} \right),$$

ve které  $E^{0'}$  je pro dané elektrody a experimentální podmínky konstantou,  $R$  značí univerzální plynovou konstantu,  $T$  absolutní teplotu,  $F$  Faradovu konstantu,  $z_i$  ( $z_j$ ) náboj sledovaného (rušivého) iontu,  $k_{ij}$  konstanty selektivity ISE vůči jiným rušivým  $j$ -iontům a  $f$  korekční faktor (odrážející rovněž stáří a kvalitu elektrody). Je snaha, aby kvalita ISE i podmínky jejich aplikace byly takové, aby byly hodnoty konstant  $k_{ij}$  velmi malé a faktoru  $f$  blízké 1. Rovnice pro potenciál

ISE má pak jednoduchý v praxi často využívaný tvar  $E = E^{0'} + K \cdot \ln c_i$ .

Obecně se přístroje pro měření s ISE nazývají ionometry; někdy lze obdobně využít i speciální voltmetry s mimořádně vysokou vstupní impedancí (resp. odporem), kombinované se speciální adaptérovou jednotkou. Využívané koncentrační rozsahy měření s ISE (s výjimkou pH-měření – viz dále) bývají řádově např. mezi  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>, nejčastěji v lineární oblasti  $E$  vs.  $\log c_i$  řádově  $10^{-1}$  až  $10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>. Použití ISE patří mezi celosvětově nejrozšířenější, běžné praxi dostupná elektrochemická měření a to především díky potřebám sledování kyselosti roztoků (pH – viz dále), obsahu Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, CN<sup>-</sup> a dalších iontů uváděných dodavateli či výrobci. Obdobně bývají aplikována i jiná potenciometrická měření s jinými (nikoliv membránovými-ISE) elektrodami, reagujícími na přítomnost a obsah sledovaných látek (anorganických nebo organických), které interagují s příslušnými ionty a působí tvorbu komplexů, agregátů, sraženin atd. ISE i další potenciometrické elektrody a systémy bývají proto široce využívány též např. pro sledování obsahu organických látek v roztocích, v průmyslových, farmaceutických (antibiotika aj.), barvářských a dalších výrobcích, v životním prostředí nebo v kombinaci s dalšími analytickými (laboratorními) metodami jako jsou potenciometrické biosenzory (např. sledování obsahu glukózy pomocí elektrod s enzymem glukooxidáza, obsahu močoviny s enzymem ureáza ad.), titrátory, chromatografické detektory apod.

Voltametrická/polarografická (amperometrická) měření s využitím speciálních rtuťových elektrod, jejichž princip se nejčastěji využívá takto: Do měřeného roztoku jsou zasunuty měrná pracovní, referentní a pomocná elektroda, přičemž se mezi měrnou a referentní popř. i další elektrody vkládá řízeným způsobem elektrické napětí  $E$  (nebo

jeho funkce  $f(E)$ ), načež se měří, registrují a vyhodnocují závislosti elektrického proudu  $I$  procházejícího pracovní elektrodou nebo jeho funkce  $f(I)$  na  $E$  (dále též jen  $I$ - $E$  křivky). Z průběhu  $I$ - $E$  křivek se pak usuzuje na složení sledovaných roztoků nebo na jejich elektrochemické vlastnosti. O rozšíření a rozvoj těchto a příbuzných metod se nejvíce zasloužila polarografie s využitím (původně kapající) obnovované rtuťové kapkové elektrody (RKE); za objev polarografie (v r. 1922) obdržel v roce 1959 prof. Jaroslav Heyrovský Nobelovu cenu. Pojem voltametrie byl původně spojován se stejným typem měření, u nichž byly místo RKE používány elektrody s časově neměnným povrchem. Principy obou typů metod se vzájemně prolínají. Jde mj. o důsledky pronikavého pokroku ve využívání automatizovaných způsobů obnovovaného vytváření stacionárních rtuťových elektrod (kapkových, meniskových, hemisférických, filmových), elektrod na bázi amalgamů, různých typů pevných elektrod (C, Au, Pt, Ag aj.), kompozitních, hybridních, pastových a dalších. Jako typický příklad dnes patrně nejrozšířenější citlivé elektroanalytické metody tohoto typu lze uvést diferenční pulzní voltometrii DPV na různých způsoby obnovovaných (rtuťových i nerťových) stacionárních elektrodách. Záznamy  $I$ - $E$  křivek mají podobu série piků, jejichž poloha na ose potenciálů určuje druh přítomné látky (složky, redox-formy apod.) a výška píku je funkcí (mnohdy lineární) její koncentrace. Na rozdíl od potenciometrie s ISE umožňuje DPV s nahromaděním sledovaných látek stanovení jejich podstatně širšího sortimentu (anorganických, organických, povrchově, katalyticky i elektrosorpčně aktivních, bioaktivních ad.), reverzibilně i ireverzibilně redox-aktivních látek, při podstatně vyšší citlivosti a výrazně nižších mezích detekce než dříve (až na úrovni  $10^{-10}$  mol·L<sup>-1</sup> i méně), avšak i při vyšších pořizovacích cenách, nárocích na zácvek obsluhy apod. Nicméně, v posledních desetiletích se podařilo v ČR vyřešit a zavést první český a česko-slovenský počítačový Eko-Tribo Polarograf (PC-ETP), v originální české i v zahraničí patentované koncepci (Novotný US Patent 1992/94), která i dnes poskytuje inspiraci dalším, zejm. zahraničním firmám k následování. Řešení PC-ETP (postupně od 2. poloviny 70. let – Novotný 1981, 1998) přineslo novou koncepci mobilních (přenosných), komponentních polarografických/voltametrických analyzátorů, určených nejen do laboratoří, ale též do provozních podmínek, i bez speciální kvalifikace obsluhy a při nízkých provozních nákladech, navíc s perspektivou dalšího vývoje, která stále trvá. Česká polarografická škola tak i s omezenými technickými možnostmi nejenže dohnala dříve existující instrumentální deficit tohoto typu, ale získala ve své době i náskok, stala se lídrem či jedním z lídrů, posílila svoje mezinárodní renomé, ovlivnila i vývojové trendy v zahraničí a připravila možnosti pokračování dalšího vlastního rozvoje. Následně byla pak příslušná metodika schválena i v rámci normy MŽP ČR TNV 757389. V současnosti existuje a rozvíjí se celá škála možností aplikace nových čidel a metod tohoto typu, např. pro stanovení stopových koncentrací množství toxických kovů, prvků (vč. jejich oxidačních stavů), aniontů a biologicky nebo ekologicky významných látek. Metody lze též využít k hodnocení oxidačně-redukční toxicity látek (např. sledováním obsahu vysoce toxické formy Cr(VI) vedle podstatně méně toxické Cr(III)), ke studiu mechanismů jejich působení v živých organizmech, k diagnostice poškození biomolekul (DNA, peptidů ap.), ke studiu mechanismů elektrotechnologických procesů (elektrodegradace škodlivin aj.) apod.



Obr. 60: Příklad provedení počítačového Eco-Tribo Polarografu (PC-ETP) s možným napojením na stolní PC, notebook nebo jinou řídicí jednotku.

### *Acido-bazicitá, kyselost, pH*

V návaznosti na obsah úvodní kapitoly a odstavce 3.4.1a) o ISE lze stručně k problematice acidobazicity (čili pH) doplnit následující informace: Určování pH roztoků, tj. záporně vzaté hodnoty logaritmu aktivity  $a_{H_3O^+}$  hydroxoniových iontů

$H_3O^+$  (často symbolicky jen  $a_{H^+}$ ), je patrně celosvětově nejrozšířenější aplikací elektroanalytických měření. Důvodem je skutečnost, že prakticky všechny procesy zejm. ve vodných prostředích probíhající za k tomu vhodných hodnot nebo rozsahů pH, v rozmezí 0 až 14; a to v kyselém prostředí při  $pH < 7$ ; v neutrálním při  $pH = 7$  nebo v zásaditém (alkalickém) při  $pH > 7$ . Na hodnotách pH závisí stability množství látek, tvorba útvarů iontového charakteru jejich protonizací nebo naopak procesy deprotonizace, rozpustnost látek, jejich reaktivita, tvorba komplexů atd. Tento parametr má proto zásadní význam v živé i neživé přírodě, pro tvorbu a ochranu životního prostředí, zdraví, množství různorodých aktivit člověka, stabilitu či vhodnost půd, hornin, podloží a vůbec různých druhů prostředí. Měření pH např. pomocí speciálních skleněných membránových elektrod (tj. ISE selektivní vůči  $H^+$ ) a ionometrů či pH-metrů patří mezi zcela běžné laboratorní operace. V posledních desetiletích se stále více prosazuje i trend zavádění miniaturizovaných, přenosných, jednoduše ovladatelných a dostupných systémů do nejširší praxe, do provozních laboratoří či pracovišť, dílen i do terénu. U kvalitních pH elektrod dosahuje využitelný lineární koncentrační rozsah rozmezí např. pH 1 až 9. Platí při tom vztah analogický zmíněné rovnici pro ISE, kterou

lze při  $k_{ij} \cong 0$  psát jako 
$$E = E^0 + f \cdot \frac{2,303RT}{F} \cdot \log a_i \cong a - b \cdot pH .$$

### *Polarizace, depolarizace, přepětí, elektrochemické vlastnosti*

Při polarizaci je povrch elektrody vůči okolí nabíjen na zvolený stálý nebo proměnný potenciál; při depolarizaci působí sledované látky změny polarizace, provázené často přeměnami těchto látek. Mezi nejrozšířenějšími příklady uplatnění depolarizace byly uvedeny elektroanalytické aplikace (voltametrie ad.). Naznačeny však byly též aplikace, kdy nejde o chemickou analýzu systému, ale o zjištění a využití jeho elektrochemických vlastností a možností zmíněných elektrochemických přeměn.

Uveďme nyní zjednodušený příklad (Novotný 2011) tohoto typu:

Nedávná rozsáhlá havárie v Mexickém zálivu, při níž došlo k obrovskému úniku ropy z podmořského vrtu, vyvolala nebývalý zájem o detekci náhlého úniku ropných látek, olejů apod. do různých typů vod, popřípadě i jiných prostředí. Současná patentovaná řešení (Novotný 2011) nabízejí operativní využití již v praxi dostupných variant detekčních zařízení (viz obrázek), umožňující i průběžné sledování (monitorování) vod, výstupů z technologických čistících zařízení atd., navíc při možnosti zpracování signálů a jejich operativního dálkového přenosu do cílového místa, při řízení kvůli dalších následných operací, technologických a jiných opatření, zajišťování plateb atd.



Obr. 61: Příklad provedení základní jednotky detektoru DETECTOIL či OIL DETECT ke zjišťování a monitorování přítomnosti havárií či úniku ropných látek, různých olejů, maziv apod. na hladině vod.