



# Clarkovo čidlo

## pro měření koncentrace rozpuštěného kyslíku

*„Tati/mami, co dýchají ryby?“ „Kyslík z vody, synu/dcero.“ Takhle nějak se většina z nás poprvé setkala s faktem, že ve vodě je obsažen kyslík. Tato skutečnost má dalekosáhlé důsledky v biologii, přírodních vědách i technické praxi. Množství rozpuštěného kyslíku v krvi je důležitým parametrem v klinických analýzách a samozřejmě se jedná o významný faktor ovlivňující korozi. Nejčastěji používaným zařízením pro měření rozpuštěného kyslíku je Clarkovo čidlo.*

Voltametrie (jinak též voltamperometrie) je elektrochemická analytická metoda, která má stejný princip a používá stejnou instrumentaci jako známější polarografie (Nobelova cena za chemii pro Jaroslava Heyrovského v roce 1959). Polarografie je ve skutečnosti voltametrie s použitím rtuťové kapkové elektrody. Na elektrodový systém se vkládá napětí a měří se procházející proud. V případě, že toto vložené napětí přesáhne určité konkrétní hodnoty, začne na elektrodě probíhat elektrolýza (Heyrovský tento jev nazval mikroelektrolýzou) a procházející proud je úměrný koncentraci elektrolyzované látky v roztoku. Konkrétní látka je pak charakterizována potenciálem, při kterém se začne vylučovat.

V případě, že vkládané napětí s časem roste, dochází k postupné elektrolýze jednotlivých přítomných analytů a lze stanovit jejich koncentraci. Kromě jednoduchého lineárního scanu napětí, jak jej zavedl J. Heyrovský, se dnes používají také složitější průběhy napětí a měří se difference proudů. Tyto techniky se dnes používají v absolutní většině případů a jejich výhodou je o několik řádů vyšší citlivost než v případě lineárního scanu potenciálu. Kromě těchto pokročilých metod se zejména při konstrukci senzorů uplatňuje i jednodušší přístup, kdy se na elektrodový systém vkládá konstantní napětí a měří se proud. Toto uspořádání se pak nazývá amperometrie. Výhodou je okamžitá odezva na změny koncentrace, nevýhodou možnost stanovení pouze jediné složky vzorku.

Nejnámějším a nejčastěji používaným amperometrickým systémem je Clarkovo čidlo (též Clarkův senzor či Clarkova elektroda<sup>1)</sup> pojmenované podle svého objevitele Lelanda C. Clarka (1918–2005). Elektrochemickou redukci kyslíku popsal roku 1897 W. Nernst. Dalším mezníkem byl pak objev již zmíněné polarografie J. Heyrovským v roce 1922, kde ale rozpuštěný kyslík vadil analýze a musel se odstraňovat. Pro měření kyslíku v krvi a krevní plazmě byla tato meto-

da použita ve čtyřicátých letech 20. století. Povrch elektrody se však při tom stával neaktivním vlivem matrice. L. Clark oddělil platinovou elektrodu od vzorku krve nejprve celofánovou a následně polyetylenovou fólií, která je prostupná pro plyny, ale nikoli pro vysokomolekulární složky krve. V roce 1954 za fólii přesunul i referenční elektrodu a vzniklo tak čidlo, jak je známe dnes.

Samotné měření rozpuštěného kyslíku však není důvodem, proč je Clarkovo čidlo tak významné. Tím největším impulzem pro jeho rozšíření byla jeho aplikace v biosenzorech. Typický biosenzor založený na Clarkově čidle má na permeabilní membráně imobilizován enzym. Enzym je přírodní katalyzátor, který umožňuje přeměnu substrátu na produkty. Pokud se této enzymatické reakce účastní i kyslík (enzymatické reakce probíhají v roztocích, takže jde vždy o kyslík rozpuštěný), a to buď na straně reaktantů, nebo na straně produktů reakce, je možné měřit jeho úbytek, respektive nárůst jeho koncentrace úměrný koncentraci substrátu. Použitím různých enzymů, zejména oxidáz, je možné vyrobit čidla selektivní na širokou škálu látek a získat tak cenově velmi přijatelný nástroj pro stanovení složitých látek, které se jinak musí nákladně stanovovat metodami vysokotlaké kapalinové chromatografie (HPLC) či kapiální elektroforézy (CE).

Clarkovo čidlo s imobilizovanou glukózoxidázou se používá v glukometrech používaných pro měření koncentrace cukru v krvi. Pacient si pomocí lancety, jež má tvar psacího pera, nebolestivě vytvoří malý otvor v kůži, vymáčkne kapičku krve, kterou nanese na jednorázový testovací proužek a ten vloží do vlastního glukometru.

Starší fotometrické glukometry měřily změnu zabarvení testovacího proužku, na kterém byl deponován enzym. Tato metoda je pomalejší, méně přesná a citlivější na vnější vlivy než dnes již výhradně používaná amperometrická technika. Amperometrický testovací proužek obsahuje natištěnou měřicí katodu, referenční anodu a pomocnou elektrodu, která kontroluje množství krve nasáté do proužku a spíná vlastní měření. Elektrody jsou deponovány na porézním podkladu a překryty membránou podobně, jako je tomu v klasickém provedení Clarkova čidla. Uvážíme-li, že pacient si měří hladinu krevního cukru několikrát denně, pak je Clarkovo čidlo na počet kusů nejběžnějším biosenzorem.

**MARTIN  
KRONDÁK**

Abstract: Clark senzor by Martin Krondák. The manuscript describes function of Clark sensor including biosensor applications.

1) Ve skutečnosti jde o dvě elektrody a terminologicky správně by mělo být „Clarkův článek“. Pojem Clarkova elektroda se však běžně používá. Neomluvitelné je ale nazývat měření s Clarkovým čidlem potenciometrií, protože potenciometrie je metoda založená na bezproudém měření napětí galvanického článku a nikoli, jako zde, na měření proudu protékajícího článkem elektrolytickým.

Ing. Martin Krondák, Ph.D., v roce 2001 absolvoval Fakultu chemicko-inženýrskou VŠCHT Praha, obor analytická chemie. V roce 2005 pak na téže fakultě obhájil disertační práci a nyní je na VŠCHT Praha v Ústavu analytické chemie odborným asistentem. Přednáší předmět Elektroanalytické metody. K jeho odborným zájmům patří vývoj instrumentace pro elektrochemická měření, vývoj senzorů a dalších aplikací založených na vodivých polymerech a aplikace impedanční spektroskopie.  
Martin.Krondak@vscht.cz