

Kurzmitteilungen und Methodisches

Aus den Physiologischen Instituten der Universitäten Köln und Kiel

Die Messung des Sauerstoffdruckes in Gasen und Flüssigkeiten mit der Pt-Elektrode unter besonderer Berücksichtigung der Messung im Blut* **

Von

U. GLEICHMANN und D. W. LÜBBERS

unter technischer Mitwirkung von W. BURGER und W. ESCHWEILER

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. März 1960)

Wie HEYROVSKY 1924 fand, ist es möglich, mit der polarographischen Analysenmethode Sauerstoffbestimmungen in Elektrolytlösungen vorzunehmen (siehe auch DANNEEL 1897/98). Seit dieser Zeit sind viele O_2 -Messungen mit der Quecksilber-Tropfelektrode und mit der Platinelektrode durchgeführt worden (Übersicht siehe HEYROVSKY 1948, KOLTHOFF u. LINGANE 1952; MEITES 1955; BREZINA u. ZUMAN 1958). Die Hg-Tropfelektrode hatte zunächst den Vorteil, daß sie weniger stör anfällig als die Pt-Elektrode war. CLARK (1953, 1956) verbesserte die Meßanordnung mit der Pt-Elektrode so, daß sich jetzt nach diesem Prinzip in fast allen Medien O_2 -Analysen durchführen lassen.

Besondere Schwierigkeiten ergaben sich bei der pO_2 -Messung im Blut, da die Anwesenheit von Erythrocyten oder von Hämoglobin den Analysenvorgang an der Hg-Tropfelektrode stört. Nach ersten Versuchen von BAUMBERGER (1938) und BERGGREN (1942) gelang es WIESINGER (siehe 1950) und HEEMSTRA (1948) ein technisch recht schwieriges Meßverfahren auszuarbeiten, bei welchem nach anaerobem Zentrifugieren der pO_2 im Serum gemessen wird. Direkte pO_2 -Analysen im Vollblut erlaubt die von BARTELS (1951), BARTELS, BURGER, ESCHWEILER und LAUE (1951) entwickelte potentiometrische Messung (Übersicht siehe OPITZ u. BARTELS 1955). Ein Nachteil der letztgenannten Methode ist, daß für jede Analysenprobe eine neue Eichkurve aufgestellt werden muß.

Auf die Möglichkeit von pO_2 -Messungen im Vollblut mit der Platinelektrode wiesen zuerst DAVIES u. BRINK (1942) hin. Sie bezogen ihre „Recessed-Electrode“ mit Kollodium und erhielten so eine relativ stabile Elektrode. Ihr Hauptinteresse galt jedoch Gewebemessungen. MORGAN u. NAHAS (1950) arbeiteten mit einer silikonisierten, rotierenden Elektrode. Sie hatten Schwierigkeiten hinsichtlich Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Abhängigkeit vom pCO_2 . DRENCKHAHN (1951, 1956) gab eine mit Kollodium bezogene Pt-Elektrode an, mit welcher er nach der Impulsmethode (OLSON, BRACKET u. CRICKARD 1949) Messungen im Blut durchführte, die vom pCO_2 unabhängig waren. BARTELS u. REINHARDT berichten über einen lange haltbaren Überzug aus Polystyrol.

* Herrn Professor Dr. H. NETTER zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Ausgeführt mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Mit der blanken Eindraht- und Mehrdrahtplatinelektrode konnten MOCHIZUKI u. BARTELS (1955) $p\text{O}_2$ -Messungen durchführen, wobei die Eichkurven der Elektrode vom $p\text{CO}_2$ unabhängig, aber abhängig von der Hb-Konzentration waren. Mit diesen Elektroden führten BÜRGER, LÜBBERS u. OCKENGA (1957) systematische Untersuchungen durch. Über Versuche, auch fortlaufend zu messen, berichten CATER, SILVER u. WILSON (1959).

CLARK, WOLF, GRANGER u. TAYLOR (1953), CLARK (1956) veränderten die bisherigen Meßanordnungen dadurch, daß Platin- und Bezugslektrode gemeinsam in einer Elektrolytlösung hinter einer Cellophanmembran (später Polyäthylen) lagen und dadurch vor den Einflüssen der Meßlösung geschützt wurden (CLARK-Prinzip). Modifiziert wurde die für Blutmessungen nötige Bewegung des Blutes. KREUZER, WATSON u. BALL (1958) bewegen die Elektrode, SPROULE, MILLER, CUSHING u. CHAPMAN (1957) das Blut hin und her. LÜBBERS u. OCKENGA (1958) benutzen einen magnetisch angetriebenen Rührer, SEVERINGHAUS u. BRADLEY (1958), sowie ROTH, CALIGARA u. SJÖSTEDT (1960) einen mechanisch bewegten Rührer. Ohne Rühren konnten POLGAR u. FORSTER (1959) messen, indem sie mit einer für Sauerstoff sehr wenig durchlässigen Membran arbeiteten. In diesem Fall spielen die Diffusionsverhältnisse im Blut für die O_2 -Nachlieferung nur noch eine untergeordnete Rolle. Die Meßempfindlichkeit ist aber durch die Membran zwangsläufig sehr herabgesetzt. Unblutig haben ROTH u. SJÖSTEDT (1957) am Finger mit der blanken Platinelektrode den arteriellen $p\text{O}_2$ gemessen, indem sie ein altes Verfahren von BAUMBERGER u. GOODFRIEND (1951) mit der Hg-Tropfelektrode modifizierten. Dabei wird — nach Erzeugung einer starken Hyperämie — der $p\text{O}_2$ in einem dünnen Flüssigkeitsmantel gemessen, der die Haut außen umgibt.

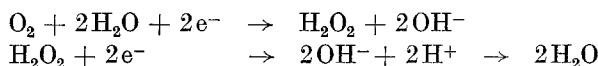
Beim Arbeiten mit den verschiedenen Typen der Pt-Elektrode hatten wir Schwierigkeiten hinsichtlich Stabilität und Reproduzierbarkeit der Meßwerte. Die handelsübliche CLARK-Elektrode bedeutete zwar eine wesentliche Verbesserung, doch kamen noch immer Störungen vor (siehe auch BARTELS u. REINHARDT 1960). Dies dürfte daran liegen, daß die Membran der CLARK-Elektrode nicht stabilisiert ist, wodurch schon bei geringen mechanischen Belastungen Eichkurvenverschiebungen vorkommen. Außerdem besteht das Elektrodengehäuse aus Plexiglas, so daß der im Plexiglas gelöste Sauerstoff das Meßresultat beeinflussen kann.

Wir konnten diese Schwierigkeiten durch die Konstruktion der unten beschriebenen „stabilisierten Ganzglas-Platinelektrode“ weitgehend beseitigen. Im folgenden werden Aufbau und Eigenschaften dieser Elektrode eingehend beschrieben, Meßergebnisse mitgeteilt und eine Arbeitsanleitung für ihre Anwendung gegeben. Besonders ist die Technik der $p\text{O}_2$ -Blutgasanalyse dargestellt. Fehlermöglichkeiten (z.B. Temperatureinfluß, O_2 -Eigenverbrauch des Blutes und der Elektrode) wurden systematisch untersucht und diskutiert, wie diese zu vermeiden sind bzw. in Rechnung gestellt werden können.

A. Theoretische Grundlagen der $p\text{O}_2$ -Messung

Die Polarographie ist ein bequemes und schnell arbeitendes Verfahren, das auch kontinuierliche Messungen erlaubt. Bei der Analyse von Sauerstoff laufen folgende Vorgänge ab: Durch Anlegen einer negativen

Spannung an die Platinelektrode wird der an ihre Oberfläche diffundierende Sauerstoff durch Anlagerung von zwei Elektronen zu H_2O_2 und durch zwei weitere zu Wasser reduziert. Im neutralen oder alkalischen Medium läuft die Reaktion wahrscheinlich folgendermaßen ab (siehe KOLTHOFF u. LINGANE 1952; siehe TÖDT 1958):



Bei der Reaktion wird also laufend Sauerstoff verbraucht. Die Nachlieferung von molekularem Sauerstoff erfolgt in einer ruhenden Lösung durch Diffusion an die Platinoberfläche. Je mehr Sauerstoffmoleküle dort reduziert werden, um so stärker ist der im Meßkreis fließende Strom

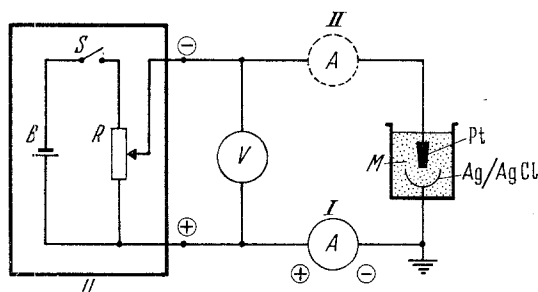


Abb. 1. Meßkreis zur polarographischen Messung des Sauerstoffdruckes. Mit der Spannungsquelle U wird die Polarisationsspannung V erzeugt, die an dem Widerstand R abgegriffen werden kann. Die Polarisationsspannung wird an die polarographische Meßzelle (M) gelegt, welche aus Platinelektrode (Pt), Elektrolyt und Bezugselektrode (Ag/Ag Cl) besteht. Den jeweils fließenden Strom zeigt das Instrument A an, das sich entweder bei I oder II befindet. In Stellung I läßt sich der eine Pol von Instrument A erden. A Strommeßgerät (Empfindlichkeit ca. $1 \cdot 10^{-9}$ A/Skt); B Batterie; M polarographische Meßzelle; R Spannungsteiler (ca. 1 Kilo-Ohm); S Schalter; U Spannungsquelle (ca. 0 bis 1 Volt); V Spannungsmeßgerät

(Reduktionsstrom oder auch Diffusionsstrom genannt). Bei Erhöhung der an die Platinelektrode angelegten Spannung steigt dieser Strom zunächst an, bis er so groß geworden ist, daß in jedem Augenblick alle an der Elektrodenoberfläche eintreffenden O_2 -Moleküle reduziert werden. Die Sauerstoffkonzentration ist dann an der Platinoberfläche gleich Null. In diesem Fall wird die Stromstärke allein durch die Menge des nachdiffundierenden Sauerstoffes bestimmt, d. h. eine Erhöhung der Spannung hat keinen Einfluß mehr auf die Stromstärke. Jetzt ist der Bereich des sogenannten Diffusionsgrenzstroms erreicht. Dieser nimmt mit dem Sauerstoffgehalt einer Lösung zu und ist dem Sauerstoffdruck in der Lösung proportional, da die Größe der Diffusion von der Sauerstoffdruckdifferenz bestimmt wird, die zwischen dem Sauerstoffdruck an der Platinoberfläche und dem in der Lösung besteht.

Der polarographische Meßkreis (Abb. 1) besteht aus der Spannungsquelle U , mit der verschieden große Spannungen an die polarographische

Meßzelle (M) angelegt werden können. Die Meßzelle besteht aus der Pt-Elektrode und einer Bezugsselektrode (z.B. Ag/AgCl), die in einem Elektrolyten (z.B. gesättigtes KCl) eintauchen. Die Pt-Elektrode wird mit dem negativen, die Bezugsselektrode mit dem positiven Pol der Spannungsquelle verbunden. Der im Meßkreis fließende Strom läßt sich

auf dem Instrument A , die Größe der Polarisationsspannung auf dem Voltmeter V ablesen.

Die Beziehung zwischen dem gemessenen Strom und der angelegten Spannung kann graphisch in der Stromspannungskurve (Polarogramm) erfaßt werden (Abb. 2a). Bei Gegenwart von Sauerstoff findet man im Polarogramm einen charakteristischen flachen Kurventeil (polarographische Stufe), bei dem eine Spannungserhöhung praktisch zu keiner Erhöhung des fließenden Stromes führt (Diffusionsgrenzstrom siehe oben). Erst bei stärker zunehmender Spannung steigt der Strom steil an, weil jetzt auch andere stromliefernde elektrochemische Reaktionen an der Elektrode ablaufen. Die Spannung, bei welcher der Diffusionsgrenzstrom und damit die charakteristische Sauerstoffstufe erreicht wird (Polarisationsspannung), liegt bei 500–600 mV (gemessen gegen eine Ag/AgCl-Elektrode); sie wird als Betriebsspannung an die Elektrode angelegt. Für verschiedene Sauerstoffdrucke liegt die

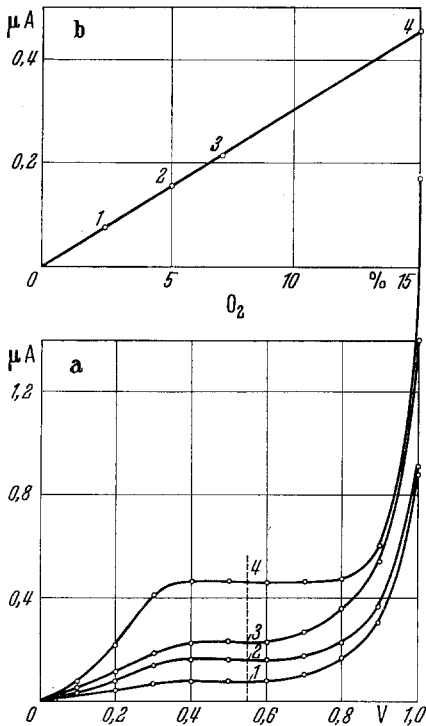


Abb. 2. pO_2 -Messung. a Polarogramme bei verschiedenem O_2 -Gehalt (2,5–15,04%). b Darstellung der Eichkurve aus dem bei 550 mV (Sauerstoffstufe) abgelesenen Stromwerten. (Temp. = 37°C). Im Bereich der Stufe ist der Stromzuwachs pro 100 mV für 1: 2 nA/100 mV; für 4: 0 nA/100 mV

Stufe etwa im gleichen Bereich, nur die Stufenhöhe, d.h. der fließende Strom ist unterschiedlich. Zeichnet man die Stufenhöhe (das ist die Stromstärke) in Abhängigkeit von dem O_2 -Gehalt in Prozent, so ergibt sich die Eichkurve der Pt-Elektrode (siehe Abb. 2b). Je größer der Strom ist, der bei einem bestimmten Sauerstoffgehalt fließt, um so steiler ist die Eichkurve.

Da die Stromstärke von den Diffusionsverhältnissen bestimmt wird, haben Lösungen mit gleichem pO_2 aber unterschiedlichem O_2 -Diffusionskoeffizienten verschieden steile Eichkurven. Wenn nicht besondere

Maßnahmen ergriffen werden, muß daher für jede Lösung eine gesonderte Eichkurve aufgestellt werden.

Eine gleichmäßige Nachlieferung von O_2 , d. h. ein konstanter elektrischer Strom, ist kaum möglich, wenn der Sauerstoff bei der Analyse auch aus der weiteren Umgebung der Meßlösung zur Platinoberfläche diffundiert, da schon kleinste Erschütterungen die Diffusionsverhältnisse stören. Durch kräftiges Rühren läßt es sich aber erreichen, daß nur die ziemlich stabile, an der benutzbaren Elektrodenoberfläche anhaftende, dünne Schicht für die O_2 -Diffusion maßgebend bleibt, d. h. daß sich eine relativ konstante und reproduzierbare Eichkurve ergibt.

Bei der Pt-Elektrode nach CLARK vollzieht sich die pO_2 -Messung hinter der Membran immer im gleichen Medium. Daher können Eichkurven in verschiedenen Medien die gleiche Steilheit haben, wenn es durch kräftiges Rühren gelingt, eine so große Turbulenz in der Probe herzustellen, daß an der (möglichst wasserabstoßenden) Membranaußenfläche genau der gleiche pO_2 herrscht wie in der übrigen Probe. Bei der stabilisierten Ganzglaselektrode ist besonderer Wert auf eine konstante, unveränderliche Diffusionsstrecke gelegt und darauf, daß die Eichkurven durch den Koordinatennullpunkt gehen. Dies wurde durch Einfügen eines Cellophanplättchens zwischen Membran und Pt-Oberfläche erreicht. Die magnetische Rührvorrichtung wurde so gestaltet, daß die Eichkurven für Gas und Flüssigkeiten geringer Viscosität übereinstimmen. Auch die Bluteichkurve zeigt eine sehr gute Annäherung an die Gaseichkurve.

B. Aufbau der Meßanordnung

Um ein fehlerfreies gasanalytisches Arbeiten zu erleichtern, sind Analysengefäße und Elektroden aus Glas hergestellt. Die Verwendung von Glas hat folgende Vorteile:

1. Keine Löslichkeit für Gas.
2. Chemische Indifferenz.
3. Durchsichtigkeit erlaubt laufende Analysenkontrolle.
4. Gute Reinigung; Hitzesterilisation möglich.

Die Verwendung von Plexiglas (CLARK u. Mitarb. 1953) kann zu Verfälschungen der Analysen führen (SEVERINGHAUS u. BRADLEY 1958, ROTH u. Mitarb. 1960), da sich Sauerstoff in Plexiglas löst, und zwar in den einzelnen Sorten unterschiedlich (BARBEY 1953). Rostfreier Stahl (SEVERINGHAUS u. BRADLEY 1958) ist undurchsichtig, so daß Luftblasen, welche die Analyse fehlerhaft machen, nicht so leicht entdeckt werden können.

Die *Ganzglas-Pt-Elektrode* ist folgendermaßen aufgebaut (Abb. 3): Meß- und Bezugselektrode liegen gemeinsam hinter einer gasdurchlässigen, wasserabstoßenden Membran (Clark-Prinzip). Beide sind daher von

der Analysenflüssigkeit getrennt und weitgehend vor Verschmutzung und chemischer Veränderung geschützt. Die Meßelektrode besteht aus

Platindraht mit 1,5 mm \varnothing , der in Glas luftblasenfrei eingeschmolzen ist.

Die Stirnseite der Elektrode ist poliert. Als Bezugs elektrode wird eine Silber-Silberchloridelektrode benutzt. Sie ist bis auf ihre 2 cm lange Spitze mit Araldit (Gießharz D; CIBA AG) in einen PVC-Schlauch (Polyvinylchlorid) eingegossen, damit die in KCl tauchende Ag-Oberfläche auch bei verschieden hoher Füllung des Elektrodengehäuses konstant bleibt. Als Träger elektrolyt wird eine gesättigte KCl-Lösung verwendet. Zur Stabilisierung der Diffusionsstrecke wird ein 12 μ dickes Plättchen aus Cellophan¹ zwischen Pt und Membran gebracht (Abb. 4). Die Membran wird durch Festbinden mit einem Gummifaden und danach durch Überziehen einer

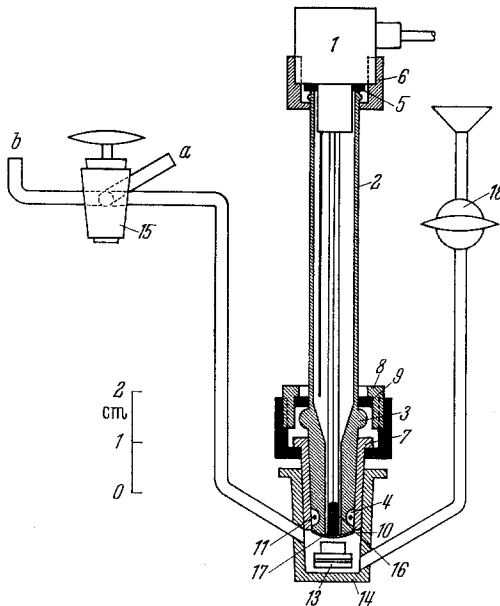


Abb. 3

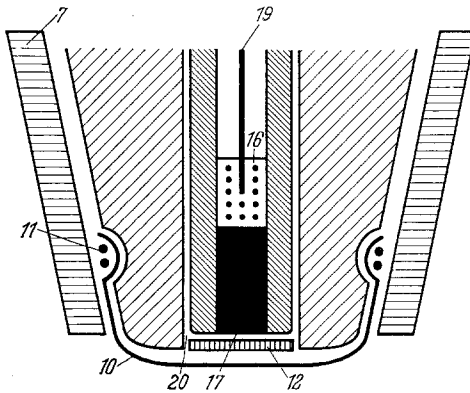


Abb. 4

Abb. 3. pO_2 -Elektrode mit Analysengefäß. 1 Pt-Elekt. und Bezugs elektrode (als Einsatz), 2 Elektrodengehäuse mit 3 Wulst und 4 Rille (zur Aufnahme des Membran-Befest.-Fadens), 5 Distanzring (Einstellung Pt-Fläche zur Membran), 6 Schraubhalterung (Einsatz-Gehäuse), 7 Schliffhülse, 8 Schraubhalterung (Gehäuse-Schliffhülse), 9 Sprężring, 10 Membran, 11 Befestigungsfaden, 12 Cellophan (Abb. 4), 13 Rührstab, 14 Analysengefäß, 15 Mondhahn a Anschluß Eichgas, b Anschluß Wasserstrahlpumpe, 16 Quecksilber z. Kontaktgabe, 17 Platindraht, 18 Hahn Einfüllseite

Abb. 4. Meßkopf der stabilisierten Ganzglas-Platinelektrode. Der Pt-Draht 1,5 mm \varnothing (17) ist über das Quecksilber (16) mit dem Ableitdraht (19) verbunden. Zwischen der blankpolierten Pt-Oberfläche und der Membran (10) befindet sich ein 12 μ dickes Cellophanplättchen (12). Membranhalterung mit Gummifäden (11) und Schliffhülse (7). (20) Elektrolytspalt mit ges. KCl

¹ Für die kostenlose Überlassung danken wir der Fa. J. P. Bemberg AG., Wuppertal.

Schliffhülse aus Glas befestigt. Die Befestigung des Einsatzes (1) und der Schliffhülse wird durch Plexiglas-Halteringe vorgenommen, die durch Sprengringe am Gehäuse gehalten werden.

Die Analysengefäße werden als Einfach- (pO_2 oder pCO_2) (Abb. 3) oder Doppelgefäße (pO_2 und pCO_2) bzw. Tripelgefäße (pO_2 , pCO_2 und pH) gebaut und sind so ausgebildet, daß die Analyse im Wasserthermostaten erfolgen kann [pCO_2 und pH -Messung, siehe GLEICEMANN u. LÜBBERS (1960)]. Sie bestehen aus stabilem Capillarglasrohr, an welches ein bis drei Schliffköpfe angeschmolzen sind. Die aufsteigenden Arme sind durch Hähne verschließbar. Die Einfüllseite besitzt einen Trichter zum direkten Aufsetzen des Spritzenconus, die gegenüberliegende Auslaufseite einen Dreiwegehahn [Mondhahn (15)]. Der eine Weg ist mit seiner Öffnung nach oben gerichtet und liegt außerhalb des Wasserbades. Er wird bei der Reinigung zum Anschließen einer Wasserstrahlpumpe benutzt. Der andere liegt im Wasserbad; durch ihn kann das Gefäß zur Eichung mit Gasgemischen durchströmt werden. Die Schliffköpfe besitzen alle den gleichen Normalschliff (NS 12,5). Das bedeutet, daß ein Austausch der Elektroden (auch der pCO_2 -Elektroden) möglich ist. Die Befestigung des Analysengefäßes erfolgt am aufsteigenden Arm des Magnetrührers. Die Elektroden können eingebaut und entfernt werden, ohne die Halterung zu verändern. Zur Füllung des Einzelgefäßes werden 0,5–0,7 ml, zu der des Doppelgefäßes 1,2–1,5 ml benötigt.

Sonstige Ausrüstung. Zur Rührung wird für die pO_2 -Messung ein Magnetrührer verwendet, der durch einen Synchronmotor mit 370 U/min angetrieben wird. Der Rührstab besteht aus Glas (eventuell auch aus Plexiglas, wenn die Meßbedingungen es zulassen), in welches ein Eisenstäbchen eingeschmolzen ist. Es wird durch einen unter dem Analysengefäß rotierenden Magneten mitgenommen. Zur Äquilibrierung des Blutes benutzen wir Kugeltonometer nach LAUE und die Thermostateinrichtung, wie sie für das Haemoxytensiometer nach BARTELS (Firma Eschweiler & Co., Kiel) geliefert wird. Zur Äquilibrierung von Ringer-Lösung hat sich ein anderes Gefäß gut bewährt, da hierfür meistens die Kugeltonometer ein zu kleines Fassungsvermögen haben (siehe Abb. 5). Als Meßinstrumente eignen sich für die pO_2 -Messung das Nanoampèremeter ($1 \text{ nA} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ A}$) von Siemens oder ein Galvanometer (Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-9} \text{ A/mm}$; $R_i = 1-10 \text{ Kilo-Ohm}$) und für die pCO_2 -Messung (siehe nachfolgende Arbeit) z. B. das PH-Meter von Radiometer oder für beides das Haemoxytensiometer II (Fa. Eschweiler, Kiel).

C. Praxis der Messungen

1. Vorbereitung der Elektrode

Nach Aufbinden einer Teflonmembran (25μ) wird das Gehäuse mit *filtrierter*, bei Zimmertemperatur gesättigter KCl-Lösung gefüllt. Danach wird ein 12μ dickes

Cellophanplättchen auf die Pt-Oberfläche gelegt, der Einsatz (1) gleichmäßig eingeführt und mit dem Gehäuse verschraubt (Schraubhalterung 6).

2. Funktionsprüfung

Anschluß der Elektrode an den Meßkreis (Abb. 1). Bei richtigem Zusammenbau darf sich der Meßwert durch einen leichten mechanischen Druck auf die Membran nicht ändern. Beim Anhauchen soll der Meßwert zuerst ansteigen (Wärmeeffekt) und dann deutlich abfallen (O_2 -Abnahme). Eine gute Stabilität und Reproduzierbarkeit ist von der Elektrode nur dann zu erwarten, wenn sie bei Aufnahme einer Strom-Spannungskurve (Polarogramm) im Bereich zwischen 400 und 700 mV eine gut ausgeprägte Stufe zeigt, das ist z. B. für Luft bei ca. 600 nA Ausschlag ein Stromzuwachs von (in der Regel) 0 nA/100 mV, höchstens aber 5 nA/100 mV.

3. Eichung

a) Festschrauben des Analysengefäßes in seiner Halterung und Befestigung am Magnetrührer so, daß der Rührstab (Abb. 3, 13) sich gleichmäßig dreht. Einsetzen der Elektrode (Schliff gefettet).

b) Analysengefäß bis zum oberen Rand des Mondhahnes (15) in das Wasserbad eintauchen. Temperatenausgleich abwarten (15–20 min).

c) Eich-Gasgemische.

	Prozent O_2	Prozent CO_2	
1	25	2	
2	12,5	5,0	→ „Arterielle Mischung“
3	4,5	6,5	→ „Venöse Mischung“
4	2	10–12	

Auffüllung bis 100% mit N_2 .

Die Gasgemische 2 und 3 sind so gewählt, daß sie etwa den arteriellen bzw. venösen Gasdrücken im Blut entsprechen (siehe auch unter Messung). Stehende Gasgemischflaschen in ihrem unteren Teil anwärmen (Zur Durchmischung! Unbedingt notwendig bei großen Flaschen sowie bei hohem CO_2 -Gehalt). Gas aus den angewärmten Gasgemischflaschen wird zur Bestimmung der prozentualen Gasanteile im Mikro-Gasanalysenapparat nach Scholander analysiert. Die Umrechnung der prozentualen Gasanteile geschieht nach:

$$p \text{ (in mm-Hg)} = \frac{\text{jeweiliger Luftdruck (in mm-Hg)} - \text{Wasserdampfdruck (in mm-Hg)}}{100} \cdot \text{Vol.}\% \text{ Gas.}$$

d) Eichung in Gas. Zur Aufsättigung mit Wasserdampf werden während des Temperatenausgleiches der Elektrode die Eichgasgemische durch die mit Wasser gefüllten Frittenflaschen geleitet, die zur Eichung an den Mondhahn (Abb. 3, 15, Anschluß a) des Analysengefäßes angeschlossen werden. Wenn das Gas gut aufgewärmt und mit Wasserdampf gesättigt ist und keine Gelegenheit hat, sich zwischen Frittenflasche und Analysengefäß abzukühlen, ist der bei strömenden und stehenden Gas gemessene Sauerstoffdruck gleich. Auf Tropfenbildung an der Membran und im Einfüllarm des Analysengefäßes achten; Tropfen können den Meßwert verfälschen. Aufzeichnung der Eichkurve (Abb. 2 b); die Eichkurve soll durch den Nullpunkt des Koordinationssystems gehen, sonst arbeitet die Elektrode nicht richtig.

e) *Eichung in Blut.* Bluteichung und Gaseichung können bis 5% voneinander abweichen (abhängig von der Güte des Rührreffekts, siehe Theorie). Bei der Bluteichung werden jeweils 2 ml Blut im Kugeltonometer ca. 10 min lang äquibriert, wobei darauf geachtet werden muß, daß das Wasser der Frittenflaschen vorher mit dem Eichgemisch vollständig äquibriert ist und daß Leitungen, Gefäße und Tonometer sich im Wasser befinden (Temperatur!). Es ist zur Kontrolle der Gaseichung und zur Sicherung der Analysengenauigkeit zweckmäßig, das Eich-Gasgemisch aus den Tonometern vor der Bluteichung durch das Analysengefäß strömen zu lassen. Danach eine vorgewärmte trockene Pipette (vorgewärmt in einem Glaszylinder im Wasserbad) in das Tonometer einführen. Zunächst Ansaugen von Gas (Durchspülung der Pipette), dann erst Ansaugen von Blut. Die Pipette mit dem Finger verschließen und schnell auf den Trichter des Analysengefäßes aufsetzen. Jetzt läßt man das Blut der eigenen Schwere folgend einlaufen. Dabei den Magnetrührer laufen lassen, damit beim Einlaufen in das Gefäß keine Luftblasen hängen bleiben. Gleichzeitig mit dem Einfüllen des Blutes wird eine Stoppuhr in Gang gesetzt; Ablesung nach einer halben Minute (Einstellzeit der Elektrode) und nach 1 min (Kontrollwert). Das Analysengefäß muß so gefüllt sein, daß sich in beiden Schenkeln Blut befindet. Hierzu reichen 0,5–0,7 ml aus. Ein Durchspülen mit größeren Blutmengen ist nicht notwendig. Bei kurzen Analysenzeiten braucht das Gefäß auch nicht verschlossen zu werden.

f) *Vereinfachtes Verfahren zur Aufstellung der Bluteichkurve.*

1. Aufstellen einer Gaseichkurve (Kontrolle von Nulldurchgang und Linearität).

2. Blut tonometrieren (z. B. mit Gemisch 2), dann Doppelanalyse.

3. Zeichnen der Eichkurve: Analysenwert und Nullpunkt miteinander verbinden oder siehe 4.

4. Bequemer ist die rechnerische Ermittlung des pO_2 ohne Aufzeichnung der Eichkurve. Aus dem bestimmten Bluteichpunkt wird die Empfindlichkeit $S = nA/\text{mm Hg } pO_2$ mit dem Rechenschieber errechnet. Dann ist der gesuchte $pO_2 = \text{abgelesene } nA/S$.

g) *Eichung in Flüssigkeiten.* Für alle Flüssigkeiten, deren Viscosität ähnlich der des Wassers ist, stimmen die Eichkurven mit der des Gases überein (siehe Abb. 10 Kurve 3, siehe Theorie).

Zur Äquibrierung kleiner Flüssigkeitsmengen können wie bei Blut Kugeltonometer genommen werden. Für größere Mengen nicht schäumender Flüssigkeiten, hat sich das größere Frittengefäß (siehe Abb. 5) bewährt (80 ml). Bei der Äquibrierung strömt das Gas vom Einlaß *A* durch die Fritte *F* (Klemme *K* geschlossen), so strömt Gas durch die Fritte *F* (Äquibrierung); ist *K* geöffnet, überströmt das Gas nur den Raum oberhalb der Flüssigkeit (gasblasenfreie Entnahme).

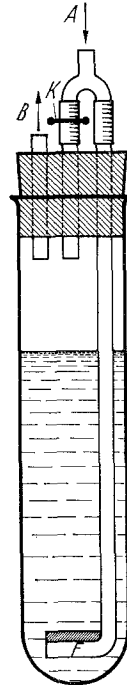


Abb. 5. Frittenflasche zur Gas-Äquibrierung. *A* Gaseinlaß; *B* Gasauslaß; *K* Klemme; *F* Fritte. Ist die Klemme *K* geschlossen, so strömt Gas durch die Fritte *F* (Äquibrierung); ist *K* geöffnet, überströmt das Gas nur den Raum oberhalb der Flüssigkeit (gasblasenfreie Entnahme).

Entnahme von Flüssigkeit 3–5 mal mit dem Gas zu durchspülen. Äquilibrierzeit ca. 15–25 min.

h) O₂-Verbrauch der Pt-Elektrode. Der O₂-Verbrauch der Pt-Elektrode läßt sich unter der Annahme einer vollständigen Reduktion des O₂ (O₂ + 4e⁻ = 2O⁻) berechnen (siehe Anhang 2). Dieser O₂-Verbrauch kann zu einer pO₂-Abnahme während der Analyse führen. Die Größe der Druckabnahme in der Minute beträgt

$$\Delta p \text{ (mm Hg)/min} = 2,66 \frac{i \text{ (mA)}}{\alpha \cdot v \text{ (ml)}} \text{ mm Hg/min}$$

(*i* = Strom in mA, 1 μ A = 10⁻³ mA, 1 nA = 10⁻⁶ mA; *v* = Volumen der Analysenprobe in ml, α = Löslichkeitskoeffizient in ml Gas/ml Flüssigkeit pro atm; siehe Anhang 2 und Ergebnisse 2b.)

4. Zusammenfassung des bisherigen Arbeitsvorganges; Vorbereitung bis zum Messen

a) Wasserbad auf Arbeitstemperatur bringen und Anwärmen der Gasflaschen. Anstellen der Meßinstrumente. Eventuell Auffüllen der Frittengefäße mit Aqua dest.

b) Vorbereitung der Elektroden entweder

α) Reinigen, Membranaufziehen und Füllen oder

β) Überprüfung der zusammengebauten Elektrode durch Aufnahme eines Polarogramms.

c) Einsetzen des kompletten Analysengefäßes, der Frittengefäße, Tonometer und Schlauchleitungen in das angewärmte Wasserbad. Während des Temperaturausgleichs Gas langsam durch die Frittengefäße laufen lassen.

d) Eichung.

5. Messungen im Blut

Vor dem Einfüllen von Blut wird das Analysengefäß mit dem Gas durchströmt, welches in seiner Zusammensetzung am ehesten dem zu erwartenden Gasdruck des Blutes entspricht („arterielle“ u. „venöse“ Mischung, siehe Eichung). Die Meßgenauigkeit wird dadurch zusätzlich gesichert, die Einstellzeit verkürzt (kleiner als 0,5 min) und die Eichkurve kontrolliert. Bei veränderter Gaseichkurve bleibt die prozentuale Abweichung der Bluteichkurve gleich groß, so daß eine erneute Eichung mit Blut unnötig ist.

Spritzen müssen zur Durchmischung vor dem Einfüllen gut zwischen den Händen gerollt werden. Befriedigende Meßresultate lassen sich *nur bei sorgfältigem gasanalytischem Arbeiten* erhalten (siehe OPITZ u. BARTELS 1955). Besonders sind zu beachten: a) Gasblasenfreie Blutabnahme, b) O₂-Eigenverbrauch des Blutes, c) Temperatureinflüsse.

a) Gasblasenfreie Blutabnahme. Abnahme mit paraffinierten Glasspritzen. Der Totraum der Spritzen wird völlig gasblasenfrei mit Heparin gefüllt. Nach gasblasenfreiem Ansetzen langsames Abziehen der Blutprobe. Korrektur der Totraumverdünnung (siehe Anhang 1). Bei Vollheparinisierung kann die Totraumkorrektur dadurch vermieden werden, daß die Spritze nach dem Ansetzen 2–3 mal mit Blut durchspült wird. Dann ist es aber notwendig, Blutproben die einen höheren pO₂ als 50–60 mm haben, *sofort* zu analysieren (siehe unter b). Verschuß der Spritzen mit paraffingefülltem Gummi- oder Kunststoffkappen. Praktisch ist auch der Gebrauch von abgeschnittenen und verlöteten Kanülen. Alle diese Kappen sind allerdings kein absolut sicherer Verschuß, so daß es bei längerem Aufbewahren der Spritzen zu Abnahme des pO₂ durch Diffusion (Gummi, Kunststoff, Paraffin) oder Oxydation (Metall) kommen kann. Bei der Blutabnahme aus der Cubitalvene genügend lange warten (LOONEY u. CHILDS).

b) *O₂-Eigenverbrauch des Blutes.* Die Größe des O₂-Eigenverbrauches des Blutes und des O₂-Verbrauches der Elektrode sind aus Tab. 4 u. 5 ersichtlich.

Der O₂-Verbrauch der Elektrode ist in physiologischen O₂-Druckbereichen zu vernachlässigen, vor allem bei kurzer Analysendauer. Der Druckabfall durch den O₂-Eigenverbrauch des Blutes ist abhängig von der Form der O₂-Bindungskurve. Im steilen Bereich unter 50 mm Hg ist die Abnahme über lange Zeit nicht meßbar, im flachen Bereich beträgt sie bis zu mehreren mm Hg pO_2 /min. Die Annahme, daß durch NaF der O₂-Verbrauch des Blutes vollständig gehemmt wird, ist unrichtig. Die Hemmung ist unterschiedlich stark und beträgt meist weniger als die Hälfte des O₂-Verbrauches (siehe Diskussion). Die Größe des O₂-Druckabfalles für eine Blutprobe läßt sich bei gegebenem pO_2 , bekanntem Eigenverbrauch berechnen, wenn in die Formel (11, Anhang 3) der Scheinlöslichkeitskoeffizient α' eingesetzt wird (Berechnung siehe Anhang 3, Tab. 6). Durch Verwendung von α' wird die O₂-Bindungskurve berücksichtigt.

c) *Temperatureinflüsse.* Vor der Blutabnahme Glasspritzen erwärmen (regulierbare Heizplatte, auf 37° bis 40° C), nach der Blutabnahme sofort analysieren oder in das Wasserbad einsetzen. Dieses soll nicht schematisch auf 37° C stehen, sondern möglichst genau der Temperatur des Blutes an der Abnahmestelle entsprechen. Ist dies ausnahmsweise nicht zu erreichen, kann für mittleren Druckbereich Tab. 3 zur Abschätzung der Korrektur benutzt werden.

6. Reinigung des Gefäßes

Anschluß einer Wasserstrahlpumpe am Mondhahn (Abb. 3, 15, Stellung b). Absaugen des Blutes, und Spülen mit Prillösung (Detergent) und Aqua dest. bzw. isotonischer NaCl-Lösung. Bei wenigen Analysen reicht auch das Spülen mit Aqua dest. aus. Zur Entfernung von Flüssigkeitsresten Absaugen direkt im Gefäß mit einem dünnen Polyäthylenschlauch (Einführen durch den Trichter an der Einfüllseite). Auch häufiges Spülen darf bei richtigem Sitz des Cellophans und der Membran die Eichung nicht ändern. Ist der pO_2 bei fließendem Gas tiefer als bei stehendem, so ist dies fast immer ein Zeichen dafür, daß sich Niederschläge auf der Membran gebildet haben. Erneute Reinigung, eventuell vorsichtig mechanisch mit einem feuchten (Pril!) Filterpapier. Vor der nächsten Analyse müssen alle Flüssigkeitsreste entfernt sein, das Analysengefäß braucht aber nicht trocken zu sein.

7. Pflege der Elektroden

Sichtbare oder unsichtbare Verschmutzung der Platinoberfläche führt bei der Messung zu Störungen mit folgenden Symptomen: Eichkurve nicht linear, geht nicht durch Nullpunkt (Erhöhung des Reststromes), Stufe im Polarogramm wird steiler, Elektrode wird anfällig gegenüber elektrischen Störungen. Abhilfe: Nach Lösung der Schraubhalterung (6) wird der Einsatz (1) herausgenommen (Cellophan bleibt auf der Teflonmembran liegen!), an der Spitze angefaßt (sonst Gefahr des Abbrechens!) und auf feuchtem oder mit Pril benetztem weichem Sämschleder abgerieben. Nur bei stärkster Verschmutzung wird auf das Leder feinsten Schmirgel gebracht. Es ist praktisch, für die Reinigung drei große Stopfen mit Leder zu beziehen (1. Aqua dest., 2. Pril, 3. Schmirgel). Die Bezugselektrode verursacht sehr selten Störungen. Reinigung mit feuchtem Filterpapier. Chlorierung geschieht bei Gebrauch selbständig in der KCl-Lösung. Zusammengebaute Elektroden sind monatelang haltbar, wenn sie in Aqua dest. aufbewahrt werden und man eine Austrocknung des KCl durch Verschluß des Fülloches verhindert. Bei längerem Gebrauch einer zusammengebauten Elektrode muß KCl nachgefüllt werden oder auch bei Wasserverlust durch Verdunstung nur etwas Aqua dest.; füllt man in diesem

Fall KCl-Lösung nach, so kommt es leicht zur Kristallbildung zwischen Platin und Teflon. Teflonmembranen sind bei Gebrauch wochenlang haltbar; es ist jedoch zweckmäßig, sie bei routinemäßigem Gebrauch der Elektrode alle 4–5 Tage zu erneuern.

D. Meßergebnisse *

1. Elektrodeneigenschaften

In den systematischen Untersuchungen zur Messung des pO_2 ergaben sich für die stabilisierte Ganzglaselektrode bei ausreichender Empfindlichkeit eine gute Linearität und Reproduzierbarkeit. Im einzelnen zeigten sich folgende Elektrodeneigenschaften.

a) *Empfindlichkeit.* 4–6 nA/1 mm Hg pO_2 , d. h. 1 mm Hg pO_2 ist mit einem handelsüblichen Galvanometer oder Meßverstärker gut zu messen.

b) *Reproduzierbarkeit* bei Doppelanalysen in Blut $\sigma = \pm 0,5\%$ (siehe Tab. 1).

c) *Einstellzeit* bis zum Erreichen des Endwertes (100 $\%$): 30 sec (siehe Abb. 6) = Analysendauer.

d) *Linearität.* Von 0 bis 760 mm Hg pO_2 linear für Gas und Blut (höhere O_2 -Drucke wurden nicht geprüft) (siehe Abb. 7). Die Abweichungen von der Linearität liegen im Bereich der Meßgenauigkeit des Instrumentes und der Analysengenauigkeit der Eichgasgemische. Dies verdeutlicht bei niederen Drucken Abb. 8. Die Eichkurven gehen in allen Fällen durch den Nullpunkt (siehe Abb. 2b, 7, 8, 9).

e) *Einfluß des pCO_2 auf die Linearität.* Keine pCO_2 -Abhängigkeit von 0 bis 24 $\%$ CO_2 (siehe Abb. 7).

f) *Stabilität.* Die Lage der Eichkurve bleibt konstant, über Stunden $\sigma = \pm 0,5\%$ (Tab. 1), über Tage $\sigma = \pm 0,76\%$ (Tab. 2).

g) *Eichkurven im Blut.* Die Blutwerte können bis 5 $\%$ von der Gas-eichkurve abweichen. Die Größe der Abweichung ist abhängig von der Wirksamkeit des Rührens, aber konstant für die jeweilige Analysenkombination (Abb. 7, siehe Besprechung).

h) *Eichkurven verschiedener Blutproben.* Bei verschiedenen Blutproben mehrerer gesunder Erwachsener entspricht die Abweichung der Meßwerte bei gleichem pO_2 der oben genannten Fehlerbreite (siehe b), d. h. Blutproben von verschiedenen Erwachsenen haben die gleiche Eichkurve.

i) *Rührung.* Die magnetische Rührung führt nicht zu elektrischen Störungen. Der beste Rühreffekt ließ sich nicht so sehr durch Erhöhung der Rührfrequenz, sondern durch eine geeignete Form des Rührers erreichen (Erzeugung größtmöglicher Turbulenz) und dadurch, daß

* Es ist überall der mittlere Fehler der Einzelmessung (Standardabweichung)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum e^2}{n-1}} \text{ angegeben.}$$

Tabelle 1. *pO₂-Messung. Stabilität und Reproduzierbarkeit (37°C) der stabilisierten Ganzglas-Pt-Elektrode*

Nr.	1	2	3	4
Meßwerte (nA)	360	470	781	233
	365	470	774	232
	362	470	778	232
	364	470	781	231
	364	474	778	233
	362		781	233
	365		779	233
	365		778	234
			780	
			778	
		781		
		780		
Zeitraum in Stunden	8,75	8,25	2,25	0,17
Zahl der Blutgasanalysen während des Zeitraumes	15	10	12	8
pO ₂ in mm Hg (Eichgas)	75,7	115,0	116,0	35,7
Mittelwert (nA)	363,4	470,8	779,1	232,6
σ = ±	0,51 ⁰ / ₀	0,38 ⁰ / ₀	0,27 ⁰ / ₀	0,40 ⁰ / ₀

- 1 Stabilität eines Gaseichpunktes im Verlaufe von Blutgasanalysen während eines Tierexperimentes. Pt 1,5 mm Ø, 25 µ Teflon, 12 µ Cellophan.
- 2 Stabilität eines Gaseichpunktes während der Blutgasanalyse (wie 1). Pt 1,5 mm Ø, 12 µ Teflon, 12 µ Cellophan.
- 3 Stabilität eines Gaseichpunktes im Verlaufe von 12 Blutgasanalysen. 1,5 mm Ø, 25 µ Teflon, 12 µ Cellophan.
- 4 Mehrfachanalysen einer Blutprobe aus einer Spritze bei 37° in einem Druckbereich, in dem die O₂-Abnahme (siehe Tab.4) während der Zeit der 8 Analysen nicht meßbar ist. Pt 1,5 mm Ø, 25 µ Teflon, 12 µ Cellophan.

$$\left(\sigma = \sqrt{\frac{\sum e^2}{n-1}} \right)$$

möglichst dicht an der Membran gerührt wird. Unter diesen Bedingungen sind die Eichkurven für Gas und Ringer-Lösung identisch (Abb. 9, 3).

Wenn man mit weichem Material (z. B. Teflon) unmittelbar auf der Membran (dies ist möglich wegen Stabilisierung der Diffusionsstrecke) rührt, ist der Blutwert gleich dem Gaswert. Dabei ergaben sich allerdings zeitweise Störungen, die bisher noch nicht beseitigt werden konnten.

Die oben genannten Elektrodeneigenschaften konnten bei der praktischen Erprobung in Tierexperimenten bestätigt werden.

Die Einstellzeit kann noch etwa auf die Hälfte verkürzt werden, wenn unmittelbar vor einer Analyse mit einem Gasgemisch durchströmt wird, dessen pO₂ ähnlich dem pO₂ der Probe ist. Dabei wird gleichzeitig die Eichung kontrolliert.

2. Messungen im Blut

Bei pO_2 -Messungen im Blut spielen der Temperatureinfluß und der O_2 -Eigenverbrauch des Blutes und der der Elektroden eine besonders wichtige Rolle. Diese Faktoren wurden daher gesondert geprüft.

a) Einfluß der Temperatur auf den pO_2 im Bereich von 20 bis 40 °C. Ergebnisse siehe Tab. 3 und Abb. 10.

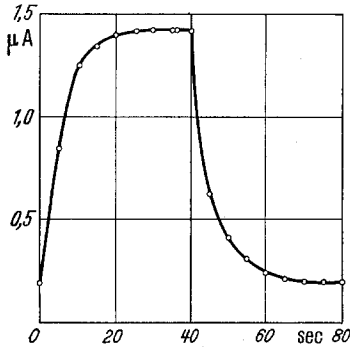


Abb. 6

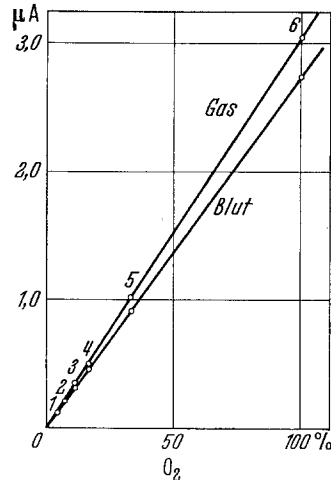


Abb. 7

Abb. 6. pO_2 -Messung. Einstellzeit der stabilisierten Ganzglas-Pt-Elektrode in Gas- pO_2 -Anstieg bzw. -Abfall von 33,8 mm Hg auf 239,0 mm Hg., Pt-Elektrode 1,5 mm \varnothing , 25 μ Teflon, 12 μ Cellophan; Empfindlichkeit: 6 nA/1 mm Hg; 37 °C

Abb. 7. pO_2 -Messung bei verschiedenem CO_2 -Gehalt. Die Eichkurven für Blut (Mensch) und Gas sind über den ganzen Bereich (0—100% O_2) linear und vom pCO_2 unabhängig. 1 3,3% CO_2 ; 2 24,7% CO_2 ; 3 11,1% CO_2 ; 4 3,1% CO_2 ; 5 0,3% CO_2 ; 6 0,0% CO_2 . Pt-Elektrode 1,5 mm \varnothing , 25 μ Teflon, 12 μ Cellophan

Der Sauerstoffdruck einer abgeschlossenen Blutprobe ändert sich im 37 °C-Bereich etwa um 4,5 %/1 °C, bei tieferer Temperatur etwas stärker.

b) Größe der pO_2 -Abnahme durch den O_2 -Eigenverbrauch des Blutes und durch den O_2 -Verbrauch der Elektrode bei 37 °C. Ergebnisse siehe Tab. 4. Die pO_2 -Abnahme ist im „venösen“ Bereich (unter 50 mm Hg) während 20 min nicht meßbar, jedoch im „arteriellen“ Bereich (um 120 mm Hg) ca. 1 mm Hg pro Minute. Bei noch höherem pO_2 (von 200 bis 700 mm Hg) ist sie beträchtlich. Der O_2 -Verbrauch der Elektrode spielt in den unteren beiden Bereichen (bis 150 mm Hg) keine Rolle (Tab. 5). NaF-Zusatz hemmt den O_2 -Verbrauch des Blutes nur unvollständig.

E. Besprechung der Ergebnisse

a) *Eigenschaften der stabilisierten Ganzglas-Platinelektrode.* Von besonderem Vorteil im praktischen Gebrauch waren die gute Stabilität und Reproduzierbarkeit der Meßwerte (Tab. 1 u. 2), die mit der stabilisierten Ganzglas-Pt-Elektrode erhalten wurden. Sie wurden durch gute Fixierung der Membran, sowie vor allem durch Stabilisierung des Abstandes zwischen

Platin und Membran durch Cellophan erreicht. Ändert sich dieser nämlich auch nur um wenige μ , kommt es zu einer Veränderung der Empfindlichkeit der Elektrode, d.h. zur Eichkurvenverschiebung. Das Einfügen des Cellophans führt außerdem dazu, daß alle Eichkurven durch den Nullpunkt gehen, dieser also

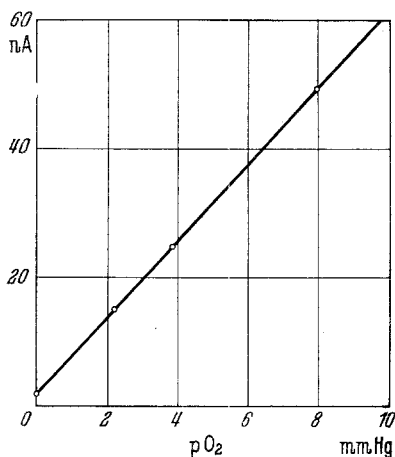


Abb. 8

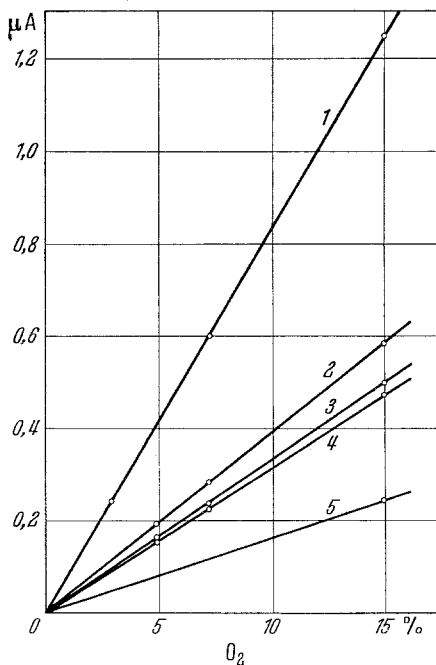


Abb. 9

Abb. 8. pO_2 -Messung im tiefen Druckbereich ($37^\circ C$). Mit 4 Eichgasgemischen unter 10 mm Hg pO_2 wurde eine Gaseichkurve aus den Mittelwerten von folgenden 3 bzw. 4 Analysen je Gasgemisch aufgestellt.

Prozent O_2	0	0,31	0,54	1,11
pO_2 mm Hg	0	2,22	3,87	7,96
Eichwerte (nA)	1,95	14,9	25,3	49,5
	1,90	14,3	24,8	49,5
	1,90	14,8	24,7	49,4
		14,8	24,8	49,5
m =	1,92	14,7	24,9	49,5
$\sigma = \pm$	0,03	0,26	0,26	0,06
$\sigma = \pm \%$	1,56	1,77	1,04	0,12

Es zeigt sich, daß man in diesem niedrigen Druckbereich den pO_2 auf besser als 0,1 mm Hg bestimmen kann. Der geringe, bei 0% angezeigte Meßwert ist auf schlechten Abgleich des Meßinstrumentes zurückzuführen

Abb. 9. pO_2 -Messung, Eichkurven in Gas, Ringer-Lösung und Blut. 1 2 mm Pt \emptyset , 25 μ Teflon, 12 μ Cellophan, (Eichung mit Gasgemisch); 2 1,5 mm Pt \emptyset , 12 μ Teflon, 12 μ Cellophan, (Eichung mit Gasgemisch); 3 1,5 mm Pt \emptyset , 25 μ Teflon, 12 μ Cellophan, (Eichung mit Gasgemisch und Ringer-Lösung); 4 1,5 mm Pt \emptyset , 25 μ Teflon, 12 μ Cellophan, (Eichung mit Blut); 5 1,5 mm Pt \emptyset , 25 μ Teflon, 12 μ Cellophan, (Eichung mit Ringer-Lösung ohne Rühren).

Eichkurven in Gas und Ringer-Lösung sind gleich (3), Blut weicht etwas ab (4). Da das Cellophanplättchen den größten Diffusionswiderstand bildet, steigert die dünnere Teflonmembran (2) die Empfindlichkeit nur wenig. $37^\circ C$

Tabelle 2. pO_2 -Messung. Stabilität der Eichkurve über 5 aufeinanderfolgende Tage gemessen mit der stabilisierten Ganzglas-Pt-Elektrode

	14. XII. 1959	15. XII. 1959	16. XII. 59	17. XII. 1959	18. XII. 1959
pO_2 mm Hg	154,3	153,6	153,5	152,8	152,8
Eichkontrollen nA (Gasgemisch)	510 512	508 505 505 505 505	510 507 509 508	500 498 498 495	500 499 495 499
Mittelwert (nA)	511	505,6	508,5	497,8	498,2
$\sigma = \pm$	0,27%	0,26%	0,26%	0,41%	0,44%
Anzahl d. Analysen	4	22	18	12	8
Empfindlichkeit S in	3,31	3,30	3,30	3,26	3,26
nA/1 mm Hg pO_2	$m_S = 3,28$		$\sigma_S = \pm 0,025 = 0,76\%$		

Nach jeder der insgesamt 64 Analysen wurde das Analysengefäß mit der Wasserstrahlpumpe zur Reinigung durchsaugt. Da sich die pO_2 -Meßwerte wegen Luftdruckschwankungen nicht miteinander vergleichen lassen, wurde zum Vergleich die Empfindlichkeit S benutzt. Mittlere Abweichung über Tage: 0,76% (σ siehe Tab. 1). (Auszug aus einem Versuchsprotokoll über O_2 -Konzentrationsmessungen Pt \varnothing 1,5 mm, 25 μ Teflon und 12 μ Cellophan, relativ niedrige Empfindlichkeit, da bei 22° gemessen wurde.)

Tabelle 3. pO_2 -Messungen. Änderung des Sauerstoffdruckes von Blut (Mensch) bei Temperaturänderung

Temperaturbereich Grad	pO_2 -Änderung in %/1°C			
	Gesamtänderung pO_2	Anteil des Blutes	Anteil der Elektrode	
20—25	7,1	5,32	1,78 = 25,0	Prozent vom Gesamt- wert
25—30	6,9	5,20	1,70 = 24,5	
30—35	6,8	5,09	1,71 = 25,0	
35—40	5,9	4,44	1,46 = 24,9	

Änderung des Sauerstoffdruckes von Blut gesunder Erwachsener bei Temperaturänderung im mittleren Bereich der O_2 -Bindungskurve.

Die pO_2 -Änderung wird hervorgerufen: 1. durch Verschiebung der Sauerstoff-Bindungskurve, 2. durch Veränderung der Eigenschaften der Meßelektrode, 3. durch Veränderung der Löslichkeitskoeffizienten für Sauerstoff, 4. durch Veränderung des Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff. Pt-Elektrode 1,5 mm \varnothing , 25 μ Teflon und 12 μ Cellophan. Die Werte gelten für Aufwärmen und Abkühlen. Ein pCO_2 -Einfluß ist nicht meßbar (geprüft im Bereich von 0 bis 24,7% CO_2). An der Änderung des Gesamtwertes beträgt der Elektrodenanteil ziemlich genau 25% in allen Bereichen.

immer als zusätzlicher Eichpunkt benutzt werden kann. Für den praktischen Gebrauch bedeutet dies eine erhebliche Arbeitserleichterung. Sind durch Gaseichung Linearität und Nulldurchgang geprüft, so genügen zur Aufstellung der Bluteichkurve 2 Eichpunkte oder die Doppelbestimmung eines Eichpunktes. Die Stabilität wird mit der Gaseichung kontrolliert.

Das Cellophan setzt die Empfindlichkeit der Meßanordnung etwas herab. Dies wird aber durch Verwendung der gut gasdurchlässigen Teflonmembran mehr als kompensiert. Für den Sauerstoff ist Teflon etwa doppelt (CLOWES u. Mitarb., THEWS) so gut durchlässig, wie das meist verwandte Polyäthylen (CLARK, KREUZER u. a.) gleicher Stärke. Deswegen wurde es von den genannten Autoren nicht benutzt, da bei größerem Stromfluß der O_2 -Verbrauch der Elektrode an Bedeutung gewinnt. Bei Verwendung von Teflon konnte zusätzlich die Platinoberfläche von 2 mm \varnothing (CLARK) auf 1,5 mm \varnothing verkleinert werden, ohne daß

durch die Abnahme des Stromes die Meßgenauigkeit vermindert wurde. In dieser Anordnung ist der O_2 -Verbrauch der Elektrode im physiologischen Bereich unbedeutend. Die Einstellzeit der Elektrode ist kurz, was vor allem durch die Verwendung von Teflon erreicht wird. Das Cellophan vermindert zwar die Empfindlichkeit, beeinflußt die Einstellzeit jedoch kaum.

Durch Einfügen des Cellophans werden die katalytischen Eigenschaften der Pt-Oberfläche günstig beeinflußt, was sich darin zeigt, daß sich kein Reststrom mehr ausbildet. Weiterhin wird auch der Fehler vermindert, der durch die direkte O_2 -Diffusion aus dem seitlichen Elektrolytspalt der Elektrode an das Platin entstehen kann. Dies läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß durch das Cellophan die O_2 -Diffusion aus diesem Spalt nicht mehr direkt an die Platinoberfläche, sondern in die Analysenprobe erfolgt, deren pO_2 wegen der (absolut gesehen) sehr kleinen O_2 -Menge sich dabei nicht meßbar ändert. So kommt es, daß bei Verwendung von Cellophan die Eichkurven durch den Nullpunkt gehen.

Es scheint zunächst unerwartet, daß durch das Cellophan die Menge des zur Pt-Oberfläche gelangenden O_2 (d. h. die O_2 -Leitfähigkeit) kleiner wird, ohne daß sich die Einstellzeit um eine ähnliche Größenordnung vermindert. Folgendes stark vereinfachtes Beispiel mag zur Erklärung dienen: Wird in eine Flüssigkeitsschicht ein

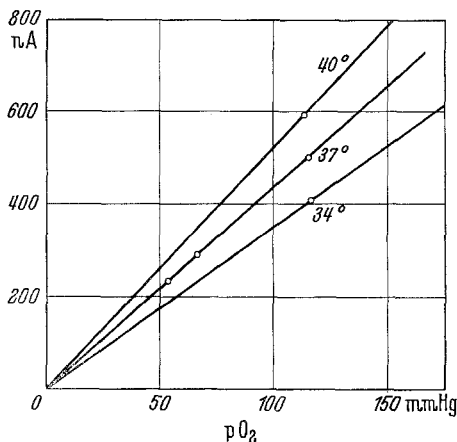


Abb. 10. pO_2 -Messung. Änderung des pO_2 von Blut (Mensch) bei Temperaturänderung, 37°-Bereich. Das mit Blut gefüllte, verschlossene Analysengefäß wurde bei 37° um 3° C erwärmt, bzw. abgekühlt. Die Änderung des pO_2 beträgt dabei genau 6%/1°, wobei die Änderung der Empfindlichkeit der Elektrode mit in den Wert eingeht. Für Blut allein beträgt der Wert 4,5%/1°

Raster aus O₂-undurchlässigem Material eingefügt, so wird die Menge O₂, die durch diese Schicht diffundiert, kleiner, d. h. die *gesamte Schicht* hat eine kleinere O₂-Leitfähigkeit als vorher. Im Flüssigkeitsraum einer Pore des Rasters haben sich aber die Diffusionsverhältnisse nicht geändert, d. h. die Einstellzeit ist gleich geblieben. Dabei ist die in der *gesamten Schicht* gelöste O₂-Menge kleiner geworden (d. h. α hat abgenommen). Es kann also durchaus die Sauerstoffleitfähigkeit eines Materials kleiner werden, ohne daß die Einstellzeit davon beeinflusst wird, wenn nur α entsprechend abnimmt.

Tabelle 4. *pO₂-Messung: Abnahme des Sauerstoffdruckes im Blut in drei Druckbereichen bei 37°C (ohne NaF)*

Bereich A				Bereich B		Bereich C	
<i>pO₂</i> mm Hg	ΔpO_2 pro min	<i>pO₂</i> mm Hg	ΔpO_2 pro min	<i>pO₂</i> mm Hg	ΔpO_2 pro min	<i>pO₂</i> mm Hg	ΔpO_2 pro min
33,4	} stabil >20'	a 83	0,24	210	2,4	507	3,0 ^d
33,4		b 112	1,0 ^b	222	3,2	528	4,2 ^d
35,8		c 113	1,34	226,5	4,9	554	5,9
51,7		114	1,0 ^b	368	5,2 ^d	554	3,6
53,5	0,11 ^{d,e}	114	0,71	392	4,8 ^d	626	3,7
58,2	0,23 ^{d,e}	115	0,63	409	3,4 ^d	645	12,9
60,5	0,23 ^{d,e}	115	0,69 ^a	432	3,0 ^d	667	11,5 ^b
63,2	0,27 ^{d,e}	115	0,91	462	2,4 ^d	668	10,0 ^b
65,8	0,26 ^{d,e}	116	0,64	475	4,3 ^d	719	29,4
70,0	0,40 ^{d,e}	116,5	1,2	492	3,4 ^d	719	4,3
73,0	0,30 ^{d,e}	164	2,0 ^b				
75,8	0,35 ^{d,e}						

Bereich A: 0 — 200 mm Hg, Stromfluß ca. 0,3—0,8 μ A

Bereich B: 200—500 mm Hg, Stromfluß ca. 2 — 2,5 μ A

Bereich C: 500—750 mm Hg, Stromfluß ca. 3 — 3,5 μ A

a = 1 Tag altes Blut; b = Mehrfachanalysen aus einer Spritze bei 37°C; c = 1 mm Hg/Std; d = fortlaufende Analyse; e = *pCO₂* ca. 84 mm Hg. — Die Größe der *pO₂*-Abnahme wird durch oxydative Vorgänge, die Atmung des Blutes und den O₂-Eigenverbrauch der Pt-Elektrode bestimmt. Die Messungen wurden im geschlossenen Analysengefäß (also mit O₂-Eigenverbrauch der Elektrode) vorgenommen (1,5 mm \varnothing Ganzglas Pt-Elektrode, 25 μ Teflon, 12 μ Cellophan). Einige Meßwerte wurden durch Mehrfachanalysen aus einer bei 37° aufbewahrten Spritze (b) bestimmt (also ohne O₂-Eigenverbrauch der Elektrode). Unter 50 mm Hg *pO₂* kommt es innerhalb von 20 min zu keinem Druckabfall. Im arteriellen Druckbereich (83—164 mm Hg *pO₂*) kommt es im Mittel zu einem Abfall von ΔpO_2 = ca. 1,0 mm Hg/min, wobei der O₂-Verbrauch der Elektrode bei 150 mm Hg *pO₂* einen O₂-Druckabfall von ca. 0,2 mmHg/min und bei 70 mm Hg *pO₂* von ca. 0,001 mm Hg/min verursacht (siehe Anhang 2). Unter 160 mm Hg *pO₂* macht sich der Einfluß des Sauerstoffspeichungsvermögens des Blutes immer deutlicher bemerkbar. Über 250 mm Hg *pO₂* beginnen die Werte erheblich zu streuen. Mittelwerte für diese Bereiche sind: Bereich B: 250—500 mm Hg: ΔpO_2 = 3,8/min; Bereich C: 500—750 mm Hg: ΔpO_2 = 8,9/min. Zu allen Messungen wurde, wenn nicht anders angegeben, ganz frisch abgenommenes, defibriniertes Blut (Mensch) verwendet. Der *pCO₂* lag im physiologischen Bereich (Ausnahme: e).

MORGAN u. NAHAS (1950) und BARTELS u. REINHARDT (1960) berichten, daß in ihrer Meßanordnung die pO_2 -Messung vom pCO_2 der Meßlösung beeinflusst wurde. Wir konnten eine solche Abhängigkeit in dem von uns untersuchten Bereich (0–24 Vol% CO_2) nicht finden.

Die magnetische Rührung in der beschriebenen Anordnung ist durch die besondere Form des Rührers mindestens so wirksam, wie die direkte mechanische Rührung mit höherer Umdrehungsgeschwindigkeit (SEVERINGHAUS u. BRADLEY: bei ca. 700 U/min ist die Abweichung Blut—Gas ca. 7 ‰). Sie führt nicht zu elektrischen Störungen und hat den Vorteil, daß sich das Analysengefäß einfach und absolut gasdicht gestalten läßt.

b) *Systematische Blutuntersuchungen.* Der Einfluß von Temperatur (Tab. 3, Abb. 12) und O_2 -Eigenverbrauch des Blutes auf den pO_2 ist erheblich (Tab. 4). Bei den systematischen Untersuchungen dieser Faktoren wurden zwei Dinge deutlich:

1. Eine nachträgliche Korrektur ist sehr schwierig, und die angegebenen Korrekturwerte können nur eine Vorstellung der Größenordnung von Fehlermöglichkeiten geben, nicht aber eine genaue Messung ersetzen.

2. Bei den pO_2 -Messungen müssen die Einflüsse dieser Faktoren vorher für die jeweilige Meßbedingung bekannt sein. Für genaue Messungen müssen Korrekturen unbedingt vermieden werden.

Besonders ist zu beachten, 1. daß bei der Temperatur analysiert wird, die an der Blutentnahmestelle herrscht, 2. daß arterielle Blutproben auch bei NaF-Zusatz sofort analysiert werden müssen, venöse dagegen nicht so schnell, da sie ihren pO_2 viel weniger ändern (großer Scheinlöslichkeitskoeffizient α'). Sehr schwer möglich ist es, genaue Messungen zwischen einem pO_2 von 500 bis 700 mm Hg durchzuführen, da schon innerhalb 1 min der pO_2 um 10 mm Hg absinken kann und auch zugesetztes NaF erst nach 4–5 min eine stärkere Hemmwirkung zeigt. Das hat seine Ursache wohl darin, daß diese Zeit zum Eindringen in die Zellmembran erforderlich ist. Eine vollständige Hemmung der pO_2 -Abnahme tritt meistens nicht ein. Außerdem kann NaF den pH-Wert des Blutes ändern (NUNN).

Unsere Werte für die Temperaturkorrektur stimmen mit der Angabe von SEVERINGHAUS u. BRADLEY (4–6 ‰, 1958a) überein; allerdings werden die näheren Bedingungen (Temperaturbereich, Empfindlichkeitsänderung der Elektrode) nicht genannt. Die Werte für die Abnahme des pO_2 durch den O_2 -Eigenverbrauch des Blutes haben die gleiche Größenordnung wie Werte von WILSON u. HAGEDORN, einige noch unveröffentlichte Daten von ROTH, SJÖSTEDT u. CALIGARA und eine einzelne Angabe von WIESINGER*.

* Für Mithilfe bei der Entwicklung der Elektrode sei Dr. H. BÜRGER, Dr. TH. OCKENGA und Dr. SALEHI gedankt.

Anhang

1. Berechnung zur Korrektur des Spritzenottraumes

Es gelten folgende Bezeichnungen:

a) *Totraum* (Index T): v_T = Totraumvolumen in Milliliter (wird durch Auswiegen bestimmt); α_T = Löslichkeitskoeffizient der Totraumflüssigkeit bei der Analysentemperatur; p_T = Gasdruck der Totraumflüssigkeit.

b) *Gesamtprobe* (Index G): v_G = Gesamtvolumen = $v_T + v_E$;

$$v_G = v_T + v_E \quad (1)$$

α_G = Löslichkeitskoeffizient der Gesamtprobe bei der Analysentemperatur

$$\alpha_G = \alpha_E + (\alpha_T - \alpha_E) \frac{v_T}{v_G}, \quad (2)$$

da bei gleichen p $\alpha_G \cdot v_G = \alpha_E \cdot v_E + \alpha_T \cdot v_T$ ist; wenn aus (1) v_G eingesetzt wird, folgt (2); p_G = gemessener Gasdruck der Gesamtprobe.

c) *Entnahmeflüssigkeit* (Index E): v_E = Volumen der entnommenen Flüssigkeit; α_E = Löslichkeitskoeffizient der Entnahmeflüssigkeit bei der Analysentemperatur (bzw. für Blut α'_E = Scheinlöslichkeitskoeffizient, siehe Anhang 3).

Wenn die Entnahmeflüssigkeit u_E Milliliter Gas und die Totraumflüssigkeit u_T Milliliter Gas enthalten so sind in der Gesamtprobe

$$u_E + u_T = u_G \text{ ml Gas} \quad (3)$$

enthalten. Es ist $u = \frac{\alpha \cdot p \cdot v}{760}$, wobei α den Löslichkeitskoeffizienten (ml Gas/ml Flüssigkeit bei einem Gasdruck von 760 mm Hg), p den Gasdruck in mm Hg und v das Flüssigkeitsvolumen in Milliliter bedeuten. Eingesetzt in (2) unter Berücksichtigung von (1) und (2)

$$\alpha_E \cdot p_E \cdot v_E + \alpha_T \cdot p_T \cdot v_T = \alpha_G \cdot p_G \cdot v_G \quad (4)$$

$$p_E = p_G + \frac{\alpha_T \cdot v_T}{\alpha_E \cdot v_E} (p_G - p_T) \text{ mm Hg.} \quad (5)$$

Die Korrektur beträgt also

$$\Delta p \text{ in mm Hg} = \frac{\alpha_T \cdot v_T}{\alpha_E \cdot v_E} (p_G - p_T) \text{ mm Hg.} \quad (6)$$

Beispiel. 1. $p_T = 150$ mm Hg; $p_G = 97$ mm Hg; $v_E = 1$ ml; $v_T = 0,1$ ml; $\alpha'_E = 0,2$; $\alpha_T = 0,01$ ($\sim 10\%$ NaF).

$$p_E = 97 + \frac{0,01 \cdot 0,1}{0,2 \cdot 1,0} (97 - 150) = 97 - 0,3 \text{ mm Hg also}$$

$$\Delta p = -0,3 \text{ mm Hg}$$

2. $p_T = 150$ mm Hg; $p_G = 250$ mm Hg; $v_E = 1$ ml; $v_T = 0,1$ ml; $\alpha'_E = 0,0236$
 $\alpha_T = 0,01$ ($\sim 10\%$ NaF). $p_E = 250 + \frac{0,01 \cdot 0,1}{0,0236 \cdot 1,0} (250 - 150) = 250 + 4,2$ mm Hg

$$\Delta p = +4,2 \text{ mm Hg}$$

Eine Korrektur ist also meistens nur bei höheren O_2 -Drucken nötig.

2. Berechnung des O_2 -Eigenverbrauchs der Platinelektrode

Zur vollständigen Reduktion von 1 Mol O_2 ($O_2 + 4e^- = 2O^{--}$; $n = 4$) werden $4 \cdot 96494 = 38,6 \cdot 10^4$ Coulomb verbraucht. Soll dies in 1 sec geschehen, so müßte ein Strom von $38,6 \cdot 10^4 A$ (Coul·sec) fließen. Fließt nur 1 A, so werden $\frac{1}{38,6 \cdot 10^4} = 2,6 \cdot 10^{-6}$ Mol O_2 /sec oder in 1 min $60 \cdot 2,6 \cdot 10^{-6} = 0,156 \cdot 10^{-3}$ Mol O_2 /min reduziert. $0,156 \cdot 10^{-3}$ Mol O_2 wiegen (Molgewicht von $O_2 = 32$ g) $32 \cdot 0,156 \cdot 10^{-3}$ gr = $4,99 \cdot 10^{-3}$ g ~ 5 mg; fließen 10^{-3} mA (= 10^{-6} A = $1 \mu A$), werden $5 \cdot 10^{-3} \gamma O_2$ /min reduziert.

Tabelle 5. O_2 -Eigenverbrauch der Pt-Elektrode

Strom (mA)	O_2 -Eigen- verbrauch ($\cdot 10^{-6}$ g O_2 /min)	$\Delta p O_2$ (mm Hg)/min in 1 ml Fl. (für $\alpha = 0,01$)
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
10^{-6}	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Der O_2 -Verbrauch wurde unter der Voraussetzung berechnet, daß der Sauerstoff vollständig reduziert wird ($n = 4$) (siehe Anhang 2) und daß kein Reststrom fließt. Der Druckabfall in Analysenproben mit anderen Löslichkeitskoeffizienten läßt sich nach der Formel [(7), Anhang 2] berechnen.

Bei einem α von 0,01 (ml O_2 /ml Flüssigkeit) sind bei 760 mm Hg $14,3 \gamma O_2$ in 1 ml gelöst, da $22,414$ ml O_2 (Molvolumen) 32 mg wiegen, also $1 \text{ ml } O_2 = \frac{32}{22,414} = 1,43 \cdot 10^{-3}$ g, bzw. $0,01$ ml $O_2 = 14,3 \gamma$. Bei einem Druck von 1 mm Hg sind daher $\frac{14,3}{760} = 1,88 \cdot 10^{-2} \gamma O_2$ in 1 ml Flüssigkeit gelöst. Werden $5 \cdot 10^{-3} \gamma O_2$ /min von der Elektrode verbraucht, so entsteht in 1 ml Flüssigkeit ein Druckabfall von $\frac{5 \cdot 10^{-3}}{1,88 \cdot 10^{-2}} = 2,66 \cdot 10^{-1}$ mm Hg/min.

Der Druckabfall pro Minute durch den O_2 -Eigenverbrauch der Pt-Elektrode beträgt also

$$\Delta p \text{ (mm Hg)} = 2,66 \frac{i \text{ (mA)}}{\alpha \cdot v \text{ (ml)}} \text{ mm Hg/min} \quad (7)$$

i = Strom in mA, v = Volumen der Analysenprobe in Milliliter, α in ml Gas/ml Flüssigkeit pro Atm.

Beispiele:

$$1. pO_2 = 150 \text{ mm}; i = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mA}; \alpha' = 0,03; v = 0,5 \text{ ml}$$

$$\Delta p = 2,66 \frac{0,75 \cdot 10^{-3}}{0,03 \cdot 0,5} = 0,133 \text{ mm Hg/min}$$

$$2. pO_2 = 70 \text{ mm Hg}; i = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ mA}; \alpha' = 2,8; v = 0,5 \text{ ml}$$

$$\Delta p = 2,66 \frac{0,35 \cdot 10^{-3}}{2,8 \cdot 0,5} = 0,0007 \text{ mmHg/min.}$$

3. Scheinlöslichkeitskoeffizient α' für Blut

In den Formeln zur Korrektur für den O_2 -Eigenverbrauch (Anhang 2) und den Totraum (Anhang 1) kommt der Löslichkeitskoeffizient α vor. Er gibt an, wieviel Gas (in Milliliter) pro Milliliter Flüssigkeit bei dem Druck von 1 Atm (= 760 mm Hg) gelöst ist:

$$\alpha = \frac{u \text{ (ml } O_2\text{)}}{p \text{ (Druck in mm Hg)}} \cdot 760 \text{ mm oder auch } \alpha = \frac{\Delta u}{\Delta p} \cdot 760 \text{ mm Hg} \quad (8)$$

Tabelle 6. Scheinlöslichkeitskoeffizient α' für menschliches Blut (37°C)

HbO ₂ Prozent	pH 7,6		pH 7,4		pH 7,2							
	pO ₂	α'	pO ₂	α'	pO ₂	α'						
0-5	0-3,8	2,0	0-4,5	1,7	0-5,8	1,3						
5-10	3,8-6,5	2,8	4,5-8,0	2,2	5,8-10,0	1,8						
10-15	6,5-8,8	3,3	8,0-10,6	2,9	10,0-13,5	2,2						
15-20	8,8-10,9	3,6	10,6-13,5	2,6	13,5-17,0	2,2						
20-25	10,9-13,0	3,8	13,5-15,9	3,2	17,0-20,0	2,6						
25-30	13,0-14,6	4,5	15,9-18,3	3,5	20,0-22,8	2,7						
30-35	14,6-16,3		18,3-20,5	3,7	22,8-25,6	2,7						
35-40	16,3-18,0		20,5-22,5		25,6-28,2	2,9						
40-45	18,0-19,7		22,5-24,7		28,2-30,7	3,0						
45-50	19,7-21,3		24,7-26,7		30,7-33,2	3,0						
50-55	21,3-23,0		26,7-28,8		33,2-35,7	3,0						
55-60	23,0-24,8		28,8-30,8		35,7-38,5	2,7						
60-65	24,8-26,5		30,8-33,2		38,5-41,5	2,5						
65-70	26,5-28,8		33,2-36,0		41,5-45,0	2,2						
70-75	28,8-31,4		36,0-39,0		45,0-48,9	2,0						
75-80	31,4-34,5	39,0-42,9	48,9-53,4		1,7							
80-85	34,5-38,3	42,9-48,0	53,4-59,3	1,3								
85-90	38,3-44,2	48,0-55,5	59,3-68,8	0,82								
90	44,2-50,0	0,8	55,5-65,5	0,63	68,8-74,5	0,55						
91												
92												
93					74,5-81,5		0,45					
94					50,0-59		0,5	65,5-74	0,38	81,5-92	0,31	
95												
96												
97										92-101		0,193
98												
										75-95		

Die Sättigungsdifferenz Δs und zugehörige Druckdifferenz Δp wurden aus der O_2 -Bindungskurve für menschliches Blut (BARTELS u. HARMS 1959) entnommen und α' nach der Formel berechnet:

$$\alpha' = \frac{\Delta s \text{ (in \%)}}{\Delta p \text{ (in mm Hg)}} \cdot K \cdot 0,076 \frac{\text{ml } O_2}{\text{ml (Flüssigkeit)} \cdot \text{Atm}} + \alpha_{\text{phys}}$$

(K = Kapazität in Vol-%). α' berücksichtigt sowohl den chemisch gebundenen O_2 (α_{chem}) wie auch den physikalisch gelösten ($\alpha_{\text{phys}} = 0,023$).

α gibt also auch an, welche Sauerstoffmenge Δu bei einer bestimmten Druckänderung Δp gelöst wird, da $u_2 - u_1 = \Delta u = \alpha(p_2 - p_1) = \alpha \cdot \Delta p$ ist. α ist temperaturabhängig und kann für Wasser und Salzlösungen aus Tabellen entnommen werden

(z. B. siehe OPTZ u. BARTELS (1955), D'ANS-LAX (1949). Für Blut ist das Verhältnis zwischen gelöster Gasmenge und Druck nicht konstant, sondern ändert sich mit dem Druck, wie es durch die O₂-Bindungskurve dargestellt wird. α ist also nicht konstant. In kleinen Bereichen kann aber die Bindungskurve als eine Gerade angesehen werden und ein Löslichkeitskoeffizient berechnet werden, der als Scheinlöslichkeitskoeffizient α' (OPTZ u. THEWS 1952) bezeichnet wird. α' läßt sich analog zu (8) berechnen. Ist bekannt, zu welcher Druckänderung Δp eine bestimmte Sättigungsänderung Δs führt, so ist

$$\alpha' = \frac{\Delta s \text{ (in } \frac{0}{0}\text{)}}{\Delta p \text{ (in mm Hg)}} K \cdot 0,076 + \alpha_{\text{phys}} \left[\frac{\text{ml O}_2}{\text{ml (Flüssigkeit)} \cdot \text{Atm.}} \right] \quad (9a)$$

(Δs = Sättigungsdifferenz in Prozent; Δp Druckdifferenz in mm Hg; K = Kapazität in Volumenprozent O₂). α' gibt die Gesamtmenge des in Blut vorhandenen Sauerstoffes an, also sowohl den chemisch gebundenen Anteil (α_{chem}) als auch den physikalischgelösten (α_{phys}). Δs und Δp können aus der Bindungskurve abgelesen werden bzw. aus Nomogrammen (p_{H} , $p\text{CO}_2$ und Temperatur beachten). Ist die Konzentrationsangabe in Vol- $\frac{0}{0}$, so gilt

$$\alpha' = \frac{\Delta s \text{ (Vol-}\frac{0}{0}\text{)}}{\Delta p \text{ (mm Hg)}} \cdot 7,6 + \alpha_{\text{phys}} \quad (9b)$$

Der Scheinlöslichkeitskoeffizient α' ist für menschliches Blut in Tab. 6 aufgeführt.

Der O₂-Eigenverbrauch A des Blutes läßt sich folgendermaßen berechnen:

$$\frac{\alpha'}{760} \cdot \Delta p / \text{min} = A \text{ ml O}_2 / \text{min} \quad (10)$$

Δp wird im Versuch bestimmt; α' kann aus Tab. 6 für verschiedene Druckbereiche Δp entnommen werden, bei dem gemessen wird. Umgekehrt kann, wenn der O₂-Eigenverbrauch bekannt ist, der Druckabfall im Blut berechnet werden:

$$\Delta p / \text{min} = A \cdot \frac{760}{\alpha'}. \quad (11)$$

Zusammenfassung

1. Zur routinemäßigen Sauerstoffdruckmessung in Gasen und Flüssigkeiten, insbesondere in Blut wurde eine membranüberzogene Pt-Elektrode (Clark-Prinzip) entwickelt. Ganzglaskonstruktion und besondere Stabilisierung ermöglichen ein schnelles und sicheres Arbeiten.

2. Die stabilisierte Ganzglaselektrode hat folgende Eigenschaften: Die Einstellzeit auf den Endwert beträgt 30 sec. Die Empfindlichkeit ist 4–6 nA/1 mm Hg $p\text{O}_2$. Im Bereich zwischen 0 und 100 $\frac{0}{0}$ O₂ ist die Eichkurve linear, sie geht durch den Nullpunkt. Stabilität und Reproduzierbarkeit: Die Abweichungen über Stunden betragen $\sigma = \pm 0,5 \frac{0}{0}$, über Tage $\sigma = \pm 0,8 \frac{0}{0}$. Die Elektrode ist vom CO₂-Druck unabhängig.

3. Doppelanalysen im Blut zeigen eine Reproduzierbarkeit von $\sigma = \pm 0,5 \frac{0}{0}$. Die Eichkurve im Blut ist zwischen 0 und 100 $\frac{0}{0}$ Sauerstoff linear. Die Abweichung zwischen Gas- und Bluteichkurve ist maximal $5 \frac{0}{0}$, oft vernachlässigbar klein; sie ist aber für eine Analysenanordnung konstant. Temperatureffekt und Einfluß des O₂-Eigenverbrauches des Blutes wurden systematisch untersucht.

4. Es wird eine ausführliche Arbeitsanleitung gegeben, ergänzt durch Anweisungen zur Korrektur des Spritzenottraumes und des Einflusses des O₂-Eigenverbrauches des Blutes.

Literatur

- BARBEY, K.: Dissertation. Kiel 1953.
- BARTELS, H.: Pflügers Arch. ges. Physiol. **254**, 107 (1951).
- BARTELS, H., W. BURGER, W. ESCHWEILER u. D. LAUE: Pflügers Arch. ges. Physiol. **254**, 137 (1951).
- BARTELS, H., u. H. HARMS: Pflügers Arch. ges. Physiol. **268**, 334 (1959).
- BARTELS, H., u. W. REINHARDT: Pflügers Arch. ges. Physiol. **271**, 105 (1960).
- BAUMBERGER, J. P.: Amer. J. Physiol. **123**, 10 (1938).
- BAUMBERGER, J. P., and R. B. GOODFRIEND: Fed. Proc. **10**, 10 (1951).
- BERGGREN, S. M.: Acta physiol. scand. **4**, Suppl. 11 (1942).
- BREZINA, M., and P. ZUMAN: Polarography, New York and London: (Interscience Publishers) 1958.
- BÜRGER, H., D. LÜBBERS u. TH. OCKENGA: Pflügers Arch. ges. Physiol. **265**, 172 (1957).
- CATER, D. B., I. A. SILVER and G. M. WILSON: Proc. roy. Soc. B **151**, 256 (1959).
- CLARK, L. C.: Amer. Soc. for Art. Int. Organe **2**, 41 (1956).
- CLARK, L. C., R. WOLF, D. GRANGER and Z. TAYLOR: J. appl. Physiol. **6**, 189 (1953).
- CLOWES jr., G. H. A., and W. E. NEVILLE: In: Extracorporeal Circulation Springfield (Illinois) USA, **83**, 1958 (C. Thomas Publ.).
- D'ANS, J., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1949.
- DANNEEL, H.: Z. Elektrochem. **4**, 2 (1897/98).
- DAVIES, P. W., and F. BRINK jr.: Rev. sci. Instruments **13**, 524 (1942).
- DRENKHahn, F. O.: Naturwissenschaften **38**, 455 (1951).
- DRENKHahn, F. O.: Pflügers Arch. ges. Physiol. **262**, 169 (1956).
- GLEICHMANN, U., u. D. W. LÜBBERS: Pflügers Arch. ges. Physiol. **271**, 456 (1960).
- HARRIS, E. D., and A. J. LINDSEY: Nature (Lond.) **162**, 413 (1948).
- HEYROWSKY, J.: Polarographisches Praktikum. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1948.
- KOLTHOFF, J. M., and J. J. LINGANE: Polarographie. New York and London: Interscience Publishers 1952.
- KREUZER, F., R. WATSON and J. M. BALL: J. appl. Physiol. **12**, 65 (1958).
- LAUE, D.: Pflügers Arch. ges. Physiol. **254**, 142 (1951/52).
- LOONEY, J. M., and H. M. CHILDS: J. biol. Chem. **104**, 53 (1934).
- LÜBBERS, D., u. TH. OCKENGA: Pflügers Arch. ges. Physiol. **268**, 1 (1958).
- MEITES, L.: Polarographic Techniques. New York: (Interscience Publishers). 1955.
- MOCHIZUKI, M., u. H. BARTELS: Pflügers Arch. ges. Physiol. **261**, 152 (1955).
- MORGAN, E. H., and G. G. NAHAS: Amer. J. Physiol. **163**, 736 (1950).
- NUNN, I. F.: in: A Symposium on pH and Blood Gas Measurement, edited by Ronald F. WOOLMER. London: J. & A. Churchill 1959.
- OLSEN, E. A., F. S. BRACKETT and R. G. CRICKARD: J. gen. Physiol. **32**, 681 (1949).
- OPITZ, E., u. H. BARTELS: Gasanalyse. In Hoppe-Seyler Thierfelders Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analysen, 10. Aufl. II. Bd. S. 183. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1955.
- OPITZ, E., u. G. THEWS: Arch. Kreisl.-Forsch. **18**, 137 (1952).
- POLGAR, G., and R. E. FORSTER: Fed. Proc. **18**, 1713 (1959).
- ROOTH, G., S. SJÖSTEDT and F. CALIGARA: Science Tools **4**, 37 (1957).

- ROOTH, G., S. SJÖSTEDT and F. CALIGARA: (im Druck) (1960).
SCHOLANDER, P. F.: J. biol. Chem. **167**, 235 (1947).
SEVERINGHAUS, J. W., and A. F. BRADLEY: An Exhibit. U. S. Department of Health (1958 a),
SEVERINGHAUS, J. W., and A. F. BRADLEY: J. appl. Physiol. **13**, 515 (1958 b).
SPOULE, B. J., W. F. MILLER, E. CUSHING and CH. B. CHAPMAN: J. appl. Physiol. **11**, 365 (1957).
THEWS, G.: Persönliche Mitteilung.
TÖDT, F.: Elektrochemische Sauerstoffmessungen. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1958.
WIESINGER, K.: Helv. physiol. pharmacol. Acta, Suppl. VII (1950).
WILSON, R. H., B. E. JAY and M. B. HAGEDORN: J. appl. Physiol. **8**, 513 (1956).

Dozent Dr. D. LÜBBERS,
Physiologisches Institut, Köln am Rhein, Robert Koch-Straße 39