



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: G 01 N 27/26
G 01 N 33/48
A 61 B 5/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

643 658

⑳ Gesuchsnummer: 8499/79

㉔ Anmeldungsdatum: 20.09.1979

③① Priorität(en): 21.09.1978 DE 2841050

㉔ Patent erteilt: 15.06.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1984

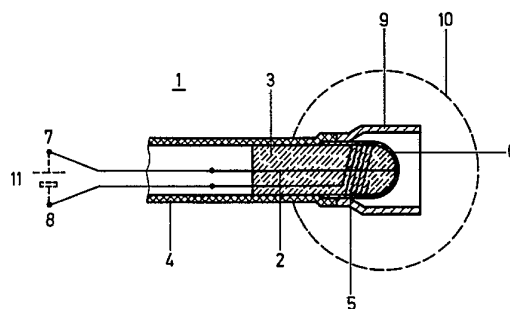
㉔ Inhaber:
Drägerwerk Aktiengesellschaft, Lübeck (DE)

㉔ Erfinder:
Stefan Kunke, Wiesbaden (DE)

㉔ Vertreter:
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

⑤④ Eichverfahren für einen Sensor sowie angepasste Sensorausbildung.

⑤⑦ Der Sensor zur Partialdruckmessung von Gasen in Körperflüssigkeiten enthält eine polarographische Messelektrode (2) mit einer gasdurchlässigen Membran (6) aufweisenden Messspitze sowie eine Referenzelektrode (5). Die Messspitze hat eine die Bildung und Erhaltung eines Flüssigkeitsfilms ermöglichende Form (9). Für eine Zweipunkteichung des Sensors werden an eine Messvorrichtung angeschlossene Elektroden (2, 5) in zwei Medien mit verschiedenen bekannten Partialdrücken eingetaucht. Dies erfolgt durch Eintauchen in eine mit dem Eichgas äquilibrierte Messlösung, wobei die befeuchtete Elektrode anschliessend so lange der das Eichgas in definierter Konzentration enthaltenden Gasphase ausgesetzt wird, bis ein Minimum der Anzeige der Messvorrichtung eintritt. Auf diese Weise lässt sich die Zweipunkteichung besonders einfach ausführen, wobei durch das Minimum der Anzeige ein Eichpunkt in der Nähe des Nullpunktes erhalten wird.



PATENTANSPRÜCHE

1. Eichverfahren für einen eine polarographische Messelektrode und eine Referenzelektrode enthaltenden Sensor zur Partialdruckmessung von Gasen in Körperflüssigkeiten, wobei der Sensor an seiner Messspitze eine gasdurchlässige Membran aufweist, und bei dem der Sensor durch Eintauchen der an eine Messvorrichtung angeschlossenen Elektroden in zwei Medien mit verschiedenen bekannten Partialdrucken in einer Zweipunkteichung geeicht wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor mit einer Membran von gegebener Dicke in eine mit dem Eichgas äquilibrierte Messlösung eingetaucht und die befeuchtete Elektrode anschliessend so lange der das Eichgas in definierter Konzentration enthaltenden Gasphase ausgesetzt wird, bis ein Minimum der Anzeige der Messvorrichtung eintritt.

2. Eichverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor in eine luftäquilibrierte Lösung eingetaucht und nach dem Herausnehmen aus der Messlösung der mit der Messlösung in Gasaustausch stehenden Luft ausgesetzt wird.

3. Eichverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Elektroden mit geringem Eigenverbrauch des zu messenden Gases dieser Eigenverbrauch während der Durchführung des Eichverfahrens kurzzeitig erhöht wird.

4. Sensor zur Durchführung des Eichverfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dessen Messspitze eine gasdurchlässige Membran aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich der Messspitze mit Membran Mittel vorgesehen sind, deren geometrische Gestaltung die Bildung und Erhaltung eines hinreichenden Flüssigkeitsfilms ermöglicht.

5. Sensor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die genannten Mittel eine einseitig offene Kammer umfassen, die als Wand- und/oder Bodenfläche die gasdurchlässige Membran enthält.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für einen eine polarographische Messelektrode und eine Referenzelektrode enthaltenden Sensor zur Partialdruckmessung von Gasen in Körperflüssigkeiten, wobei der Sensor an seiner Messspitze eine gasdurchlässige Membran aufweist, und bei dem der Sensor durch Eintauchen der an eine Messvorrichtung angeschlossenen Elektroden in zwei Medien mit verschiedenen bekannten Partialdrucken in einer Zweipunkteichung geeicht wird. Ausserdem wird eine für dieses Eichverfahren besonders geeignete Ausbildung des Sensors angegeben.

Zur PO_2 -Partialdruckmessung im Blut sind z.B. aus der US-PS 3 791 376 bereits Sensoren bekannt, welche eine polarographische Messelektrode (Kathode) und eine Referenzelektrode (Anode) enthalten, die mit einem Elektrolytvorrat in Verbindung stehen. Gegenüber dem zu messenden Medium ist der Elektrolytvorrat durch eine für das Messgas durchlässige Membran abgedeckt. Beim Betrieb wird der Sensor an eine mit digital- oder analoganzeigende bzw. schreibende Messvorrichtung angeschlossen.

Damit die in der Messvorrichtung auftretenden Anzeigegrössen in Relation zu den zu messenden Partialdruckwerten des Gases gesetzt werden können, ist unter der näherungsweise Annahme einer linearen Eichkurve wenigstens eine Zweipunkteichung erforderlich. Bei einer aus der Firmendruck-schrift «Eicheinheit» Hillerker & Co GmbH, 1977 bekannten Vorrichtung zur Eichung von PO_2 -Messelektroden bzw. Sensoren sind zwei Messlösungen mit definierter Konzentration des Eichgases vorhanden, in die die Elektrode bzw. der Sensor nacheinander eingetaucht wird. Die an der Messvorrichtung auftretenden Anzeigen in Verbindung mit den bekann-

ten Konzentrationen des Eichgases in der Messlösung bestimmen dann die beiden Eichpunkte der Geraden.

Bei transkutanen Sauerstoff-Messelektroden ist der Verlauf der Eichkurve im gasförmigen Medium und im flüssigen Medium für grossflächige Clark-Elektroden untersucht worden, vgl. hierzu Eberhard, P. Hammacher, K. Mindt, W. «Methode zur kutanen Messung des Sauerstoffpartialdruckes» Biomedizinische Technik 18 (1973) S. 216–221. Es ergab sich, dass sowohl bei der Eichung in Gasatmosphäre als auch bei Eichung in Flüssigkeiten annähernd lineare Eichkurven entstehen, die innerhalb der für biologische Messungen gegebenen Fehlergrenzen als etwa übereinstimmend betrachtet werden können.

Die Erfindung geht von der Aufgabenstellung aus, das Eichverfahren für eine polarographische Messelektrode bzw. für einen mit dieser und mit einer Referenzelektrode bestückten Sensor wesentlich zu vereinfachen. Das Kennzeichnende der Erfindung ist darin zu sehen, dass der Sensor mit einer Membran von gegebener Dicke in eine mit dem Eichgas äquilibrierte Messlösung eingetaucht und die befeuchtete Elektrode anschliessend so lange der das Eichgas in definierter Konzentration enthaltenden Gasphase ausgesetzt wird, bis ein Minimum der Anzeige der Messvorrichtung eintritt. Auf diese Weise lässt sich eine Zweipunkteichung besonders einfach ausführen, wobei ausserdem ein Eichpunkt in der Nähe des Nullpunktes erlangt wird. Es wird lediglich eine einzige mit dem Eichgas äquilibrierte Messlösung benötigt, und die Messung kann dabei in relativ kurzer Zeit, d.h. innerhalb von wenigen Minuten, ausgeführt werden.

Das neue Eichverfahren beruht darauf, dass beim Eintauchen in die Messlösung vom Sensor zunächst ein dem Gaspartialdruck entsprechender oberer Messwert durch die Messvorrichtung angezeigt wird. Nach dem Herausziehen des Sensors aus der Messlösung wird der Eigenverbrauch der Messelektrode für das Messgas wirksam, und dieses Gas ist in dem die Messspitze umgebenden Flüssigkeitsrest innerhalb kurzer Zeit vollständig aufgezehrt. Da aus der Gasphase keine hinreichende Nachlieferung des Eichgases in den am Sensor anhaftenden Rest der Messlösung erfolgen kann, sinkt die Anzeige vom oberen Eichpunkt und erreicht schliesslich ein Minimum in unmittelbarer Nähe des Nullwertes.

Für verschiedene Anwendungszwecke kann der Minimumwert der Anzeige der Messvorrichtung unmittelbar mit dem Nullwert gleichgesetzt werden. Bei Ansprüchen höherer Genauigkeit ist für die entsprechende Elektrode zuerst eine herkömmliche Zweipunkteichung mit zwei Flüssigkeiten von entsprechendem Gaspartialdruck durchzuführen, wobei die eine Flüssigkeit den echten Nullwert des Gaspartialdrucks verwirklicht. Aus dem Unterschied zwischen dem in der herkömmlichen Eichung ermittelten Nullwert und dem durch Flüssigkeits-Gaseichung erzielten annähernden Nullwert ergibt sich eine Korrekturgrösse, z.B. 13 mbar, die bei den späteren Eichverfahren jeweils berücksichtigt werden kann. Da derartige Elektroden und Sensoren während des Gebrauchs mehrfach und in manchen Fällen vor jeder Messung nachge-eicht werden müssen, ergibt sich für das Flüssigkeits-Gas-Eichverfahren ein wesentlicher technischer Fortschritt.

Eine zusätzliche Vereinfachung kann dann erreicht werden, wenn das Eichverfahren für einen PO_2 -Sensor oder eine PO_2 -Messelektrode angewendet werden soll. In diesem Falle wird der Sensor zur Gewinnung des oberen Eichpunktes vorteilhaft in eine luftäquilibrierte, der Körperflüssigkeit bzw. dem Blut ähnliche Lösung eingetaucht und nach dem Herausnehmen aus der Messlösung der mit der Messlösung im Gasaustausch stehenden Luft ausgesetzt. Da der Sauerstoffgehalt der Luft mit 20,9 Vol.-% O_2 als sehr konstant angenommen werden kann, ergibt sich bei der luftäquilibrierten Lösung ein

O₂-Partialdruck von annähernd 190 mbar, der als oberer Eichpunkt benutzt werden kann.

Nach dem Herausnehmen aus der Messlösung sinkt die Anzeige der Messvorrichtung auf den unteren Eichpunkt ab. Dieser wird entweder mit dem Nullwert unmittelbar gleichgesetzt oder als zusätzlicher Korrekturwert wie oben angegeben, beispielsweise mit 13 mbar, ermittelt.

Das angegebene Eichverfahren eignet sich für polarographische Messelektroden bzw. Sensoren zur subkutanen, transkutanen und zur intravasalen Katheteranwendung.

Bei der PO₂-Messung wird als Messlösung eine isotone Elektrolytlösung entsprechend dem Flüssigkeitsersatz des Blutes verwendet. Die Anwendung von Ringerlösung bzw. physiologischer Kochsalzlösung erscheint ebenfalls unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Zweckmässig wird die Messlösung in sterilen Ampullen abgefüllt geliefert. Nach dem Öffnen der Ampulle ergibt sich trotz einer gewissen Abhängigkeit vom Umgebungsluftdruck keine wesentliche Änderung der PO₂-Konzentration.

Zur Erreichung einer günstigen Langzeitstabilität kann es zweckmässig sein, die Elektrodenspitze in einer gasdichten, mit Messlösung gefüllten Kammer zu verpacken und durch eine in die Verpackung eingeschlossene galvanische Zelle mit geringer Betriebsspannung auf einem im Bereich des unteren Eichpunktes liegenden Partialdruck zu halten. Eine solche polarographische Messelektrode bzw. Sensor zeigt durch den mit Hilfe der galvanischen Zelle über lange Zeit durchgeführten Reststrombetrieb im Gebrauch eine besonders gute Langzeitstabilität und vermeidet unerwünschte Drifterscheinungen. Der Sensor bzw. die Messelektrode mit der mit Messlösung gefüllten Kammer kann vor der erfindungsgemässen Flüssigkeits-Gas-Eichung zur einmaligen, präzisen Eichung des Nullwertes zunächst an die Messvorrichtung angeschlossen werden. Der angezeigte Wert entspricht mit hoher Genauigkeit dem Nullwert und liefert eine Korrekturgrösse bei der nachfolgenden wiederholten Durchführung des Flüssigkeits-Gas-Eichverfahrens mit geöffneter Kammer.

Da für das erfindungsgemässe Eichverfahren die Aufzehung des Messgases in der aus der Messlösung herausgenommenen Elektrode wesentlich ist, erscheint es zweckmässig, dass bei Elektroden mit geringem Eigenverbrauch des zu messenden Gases, beispielsweise bei impulsgetasteten Elektroden, dieser Eigenverbrauch während der Durchführung des Eichverfahrens kurzzeitig, beispielsweise durch Dauerstromschaltung, erhöht wird.

Damit der an der Messspitze benötigte Flüssigkeitsrest nicht frühzeitig abtrocknet, bevor das Minimum der Anzeige der Messvorrichtung erreicht wird, erscheint es in weiterer

Ausgestaltung der Erfindung zweckmässig, einen Sensor bzw. eine polarographische Messelektrode so auszubilden, dass im Bereich ihrer Messspitze mit Membran eine solche geometrische Gestaltung vorgesehen ist, welche die Bildung und Erhaltung eines hinreichenden Flüssigkeitsfilmes ermöglicht.

Hierzu können Gitterstrukturen aber auch ein- oder mehrfache Hohlsysteme mit geringerem Fassungsvermögen zweckmässig sein. Vorteilhaft erscheint es, im Bereich der Messspitze eine einseitig offene Kammer zu bilden, die als Wand- und/oder Bodenfläche die gasdurchlässige Membran enthält.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren wird das mehrfach zu wiederholende Eichverfahren für polarographische Messelektroden und Sensoren, insbesondere bei der PO₂-Messung, erheblich vereinfacht. Das Verfahren eignet sich sowohl für Messelektroden, bei denen die Membran einen zusätzlichen Elektrolytvorrat abschliesst, als auch für solche Ausführungsformen, in denen innere Hohlräume der hydrophilen Membran die Elektrolytfüllung aufnehmen. Die letztgenannte Ausführungsform erscheint besonders im Hinblick auf eine günstige Lagerfähigkeit und auf eine geringe Anzeigetragheit zweckmässig.

In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel eines für das angegebene Eichverfahren besonders geeigneten Sensors dargestellt.

Ein Sensor 1 enthält eine polarographische Messelektrode (Kathode) 2, die in einem abgerundeten Glasstift 3 eingeschlossen ist. Der Glasstift 3 liegt in einem als Katheter benutzten Kunststoffschlauch 4. Als Referenzelektrode (Anode) dient eine Drahtwicklung 5 auf dem Glasstift 3. Die Messspitze einschliesslich der Windungen der Referenzelektrode ist durch eine hydrophile Cellophanmembran 6 abgedeckt, welche die erforderliche Elektrolytfüllung aufnimmt. Die Messelektrode 2 und die Referenzelektrode 5 sind über Lötstellen mit entsprechenden isolierten Ableitdrähten 7, 8 verbunden.

Der Glasstift ist in einer erprobten PO₂-Sensorausführung etwa 5 mm lang und 1 mm dick. In ihm ist als Messelektrode 2 ein etwa 100 µm dicker Platindraht eingeschmolzen. Die Referenzelektrode 5 wird aus einem ebenfalls etwa 100 µm dicken Silberdraht gebildet, der innerhalb der Membran etwa fünf Windungen aufweist. Die Dicke der Membran beträgt etwa 10 bis 25 µm. Sie ist mit AgCl als Elektrolyt getränkt.

An der Messspitze befindet sich ein tassenförmiges Ansatzstück 9, welches dazu dient, beim Herausziehen des Sensors einen hinreichenden Flüssigkeitsrest an der Messspitze aufrecht zu erhalten. Der Bereich der Verpackung mit Elektrolyteinschluss ist durch die gestrichelte Linie 10 angedeutet.

Eine für die Dauerstrombelastung des Sensors im Lagerzustand vorgesehene galvanische Zelle 11 ist in der Zeichnung ebenfalls gestrichelt gezeigt.

