

# Bioelettrodi

Elettrodi e principi di elettrochimica

[nicola.carbonaro@centropiaggio.unipi.it](mailto:nicola.carbonaro@centropiaggio.unipi.it)

# Elettrodi per biopotenziali

I bio-potenziali (e.g. ECG, EMG, EEG, EOG) vengono misurati tramite l'utilizzo di coppie di bio-elettrodi che misurano la differenza di potenziale tra due punti di un sistema biologico.

Gli elettrodi sono in realtà semicelle elettrochimiche formate da un metallo e da un elettrolita.

Un elettrodo è un'interfaccia tra un sistema in cui la conduzione avviene attraverso il movimento di ioni (**conduzione ionica**) e un sistema in cui la conduzione avviene per movimento di elettroni (**conduzione elettronica**).

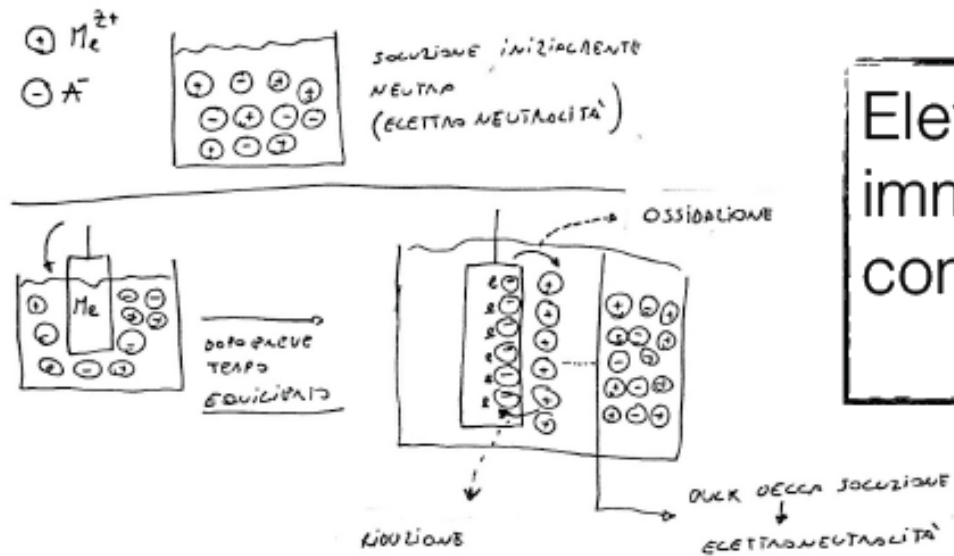
Gli elettrodi vengono considerati a tutti gli effetti trasduttori in quanto la transizione tra mondo ionico ed elettronico avviene per conversione energetica.

# Elettrodi per biopotenziali

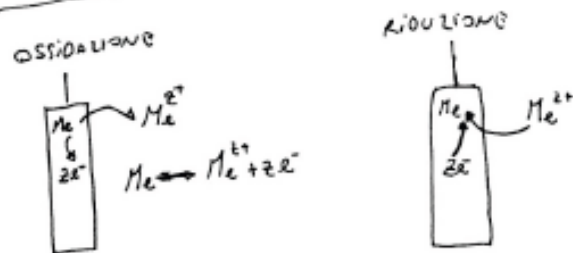
Gli elettrodi appaiono come sistemi relativamente semplici, ma hanno comportamenti complessi e criticità che possono alterare le misure dei biopotenziali. In particolare la conformazione e le proprietà degli elettrodi andranno a influire su:

- rumore
- non linearità della misura
- distorsioni frequenziali
- scarsa reiezione del modo comune

# Semicella Elettrochimica



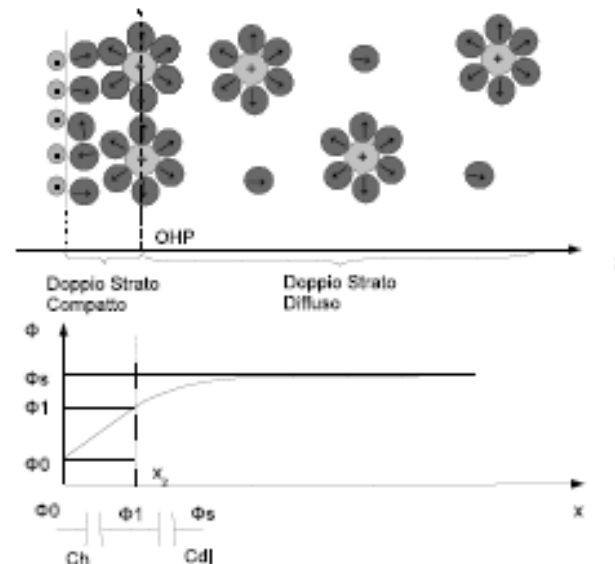
Elettrodo metallico immerso in una soluzione contenente ioni del metallo



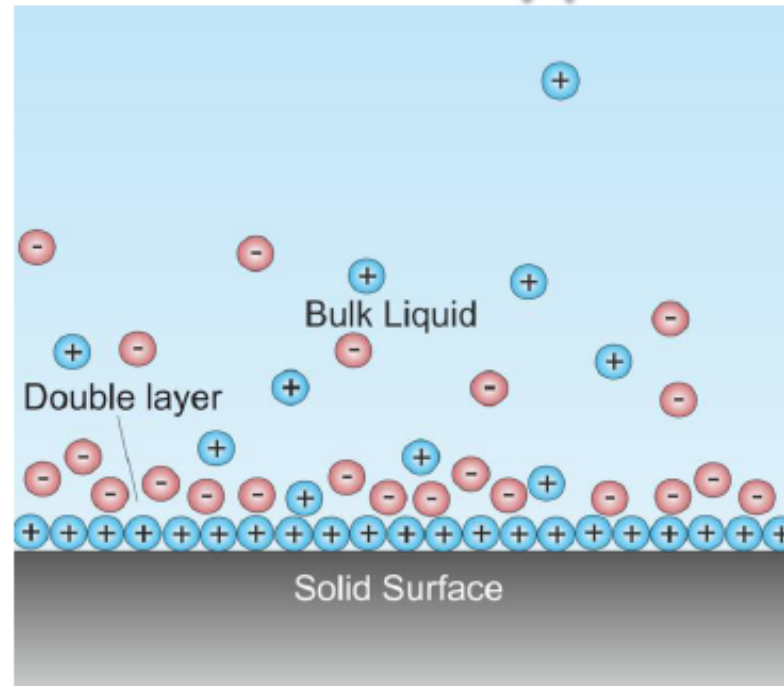
La lamina metallica si carica (-) in quanto trattiene gli elettroni, mentre la soluzione attorno si carica (+). Si è così formato un doppio strato elettrico cioè una separazione di carica all'interfaccia metallo-soluzione, che comporta una differenza di potenziale tra le due fasi a contatto.

# Studio del modello del doppio strato

Quando un metallo è immerso in una soluzione contenente sali del metallo stesso si raggiunge una condizione di equilibrio in cui la velocità con cui gli ioni del metallo perdono elettroni che passano in soluzione (legati agli ioni dell'elettrolita) è perfettamente bilanciata dalla velocità con cui gli ioni del metallo in soluzione si depositano all'elettrodo. Durante il processo di raggiungimento dell'equilibrio termodinamico si crea una redistribuzione di carica nell'immediata vicinanza dell'elettrodo che genera una differenza di potenziale tra metallo ed elettrolita.



# Studio del modello del doppio strato



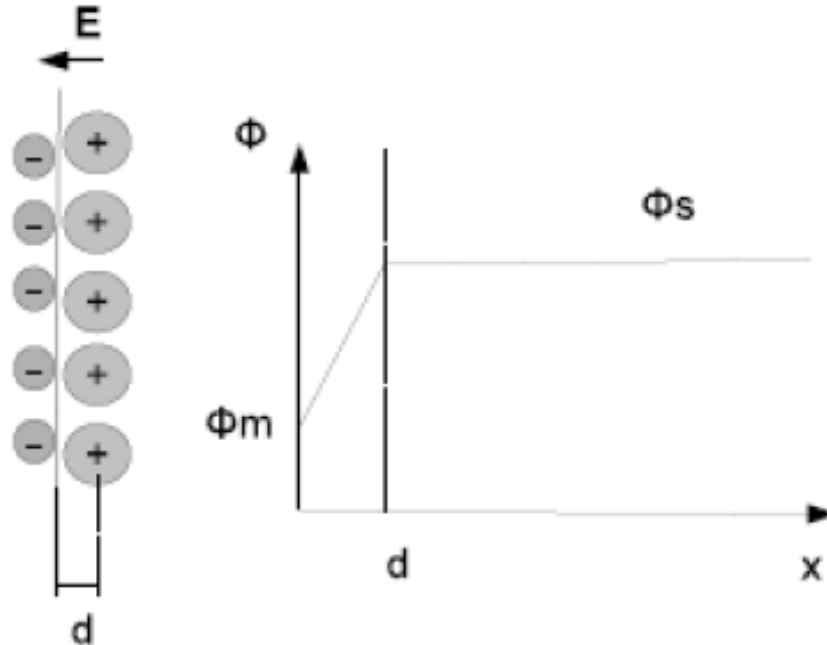
**Modello Helmholtz**

**Modello Gouy-Chapman**

**Modello Stern**

Complexità e accuratezza crescente

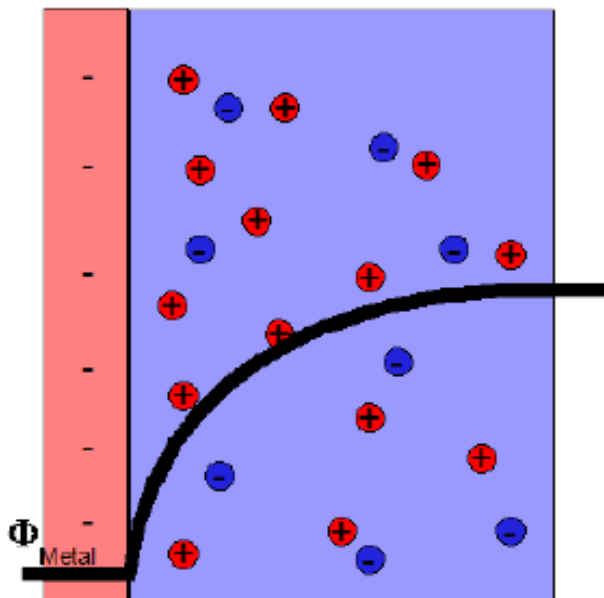
# Modello di Helmotz



- Distribuzione carica solo all'interfaccia
- Modello semplice
- Schematizzabile come unico condensatore con **Capacità ( $C_H$ )** indipendente dal potenziale
- Dati sperimentali invece sono contrastanti con quanto proposto sulla base del modello

# Modello di Gouy-Chapman

**Assunzione:** ioni come cariche puntiformi (**limite del modello**) in parte disposti sul piano parallelo alla superficie del metallo e in parte nella restante regione interfase per effetto dell'agitazione termica.



- 1) Doppio strato compatto (**piano Helmholtz**)
- 2) Doppio strato diffuso

*Basandosi su equazione Poisson/Boltzmann*



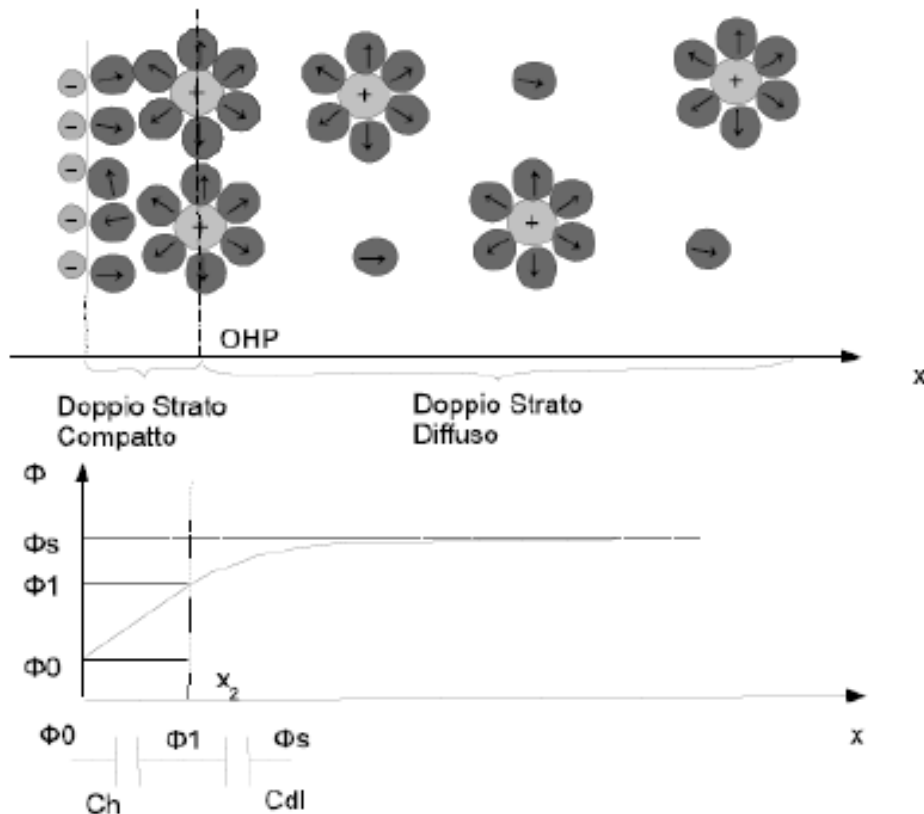
Potenziale Elettrico Esponenziale

$$\phi(x) = \phi_m + \phi_s(1 - e^{-kx})$$

# Modello di Stern

## Assunzioni:

- ioni NON più cariche puntiformi ma circondate da molecole di solvente per attrazione elettrostatica (**ioni solvatati**)
- Include sia modello di Helmholtz che quello di Gouy–Chapman
- Include anche diffusione



- per  $0 < x < x_2$  non ci sono cariche elettriche, vale il modello di *Helmholtz* con potenziale che varia **linearmente**

- per  $x > x_2$  vale la distribuzione di *Gouy-Chapman* (non si parte da  $x = 0$ , ma da  $x = x_2$ ); **potenziale varia esponenzialmente**

# Impedenza di Elettrodo: condizioni di non equilibrio

Cosa succede se applico una tensione più alta o bassa di quella di equilibrio?

Si ha una sovratensione  $\eta$  e una condizione di non equilibrio

$$\eta = E - E_{eq}$$

Equazione di Nernst

La sovratensione induce un passaggio di corrente all'interfaccia

$$I(t) = F(\eta(t))$$

Dalla definizione di impedenza elettrica ( $Z$ ) posso definirmi la seguente quantità:

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} \longrightarrow Z(t) = \left( \frac{\delta I}{\delta \eta} \right)^{-1}$$

# Il sovrapotenziale elettrochimico

Il sovrapotenziale elettrochimico può avere diversi contributi:

- trasferimento elettronico ( $\eta_t$ ) dovuto a reazioni redox all'interfaccia elettrodo soluzione;
- reazione ( $\eta_r$ ): dovuto a reazioni antecedenti alle redox che avvengono all'interfaccia;
- trasporto materia ( $\eta_d$ ) dovuto allo spostamento dei reagenti verso l'interfaccia per gradienti di concentrazione (diffusione) o convezione;
- trasporto di carica ( $\eta_q$ ) dovuto a gradienti di campo elettrico (migrazione);

# Passaggio di corrente all'interfaccia elettrodo-soluzione

## Trasferimento elettronico

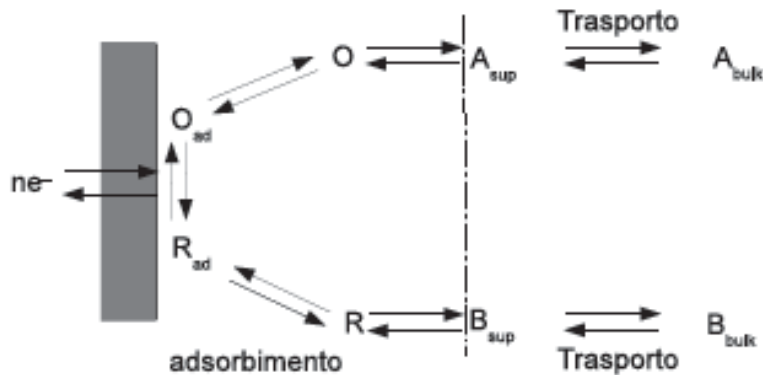
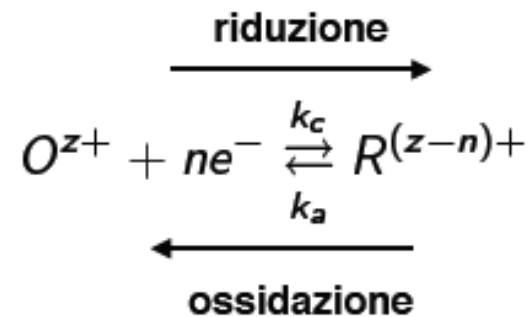


Figura: Generico processo elettrochimico

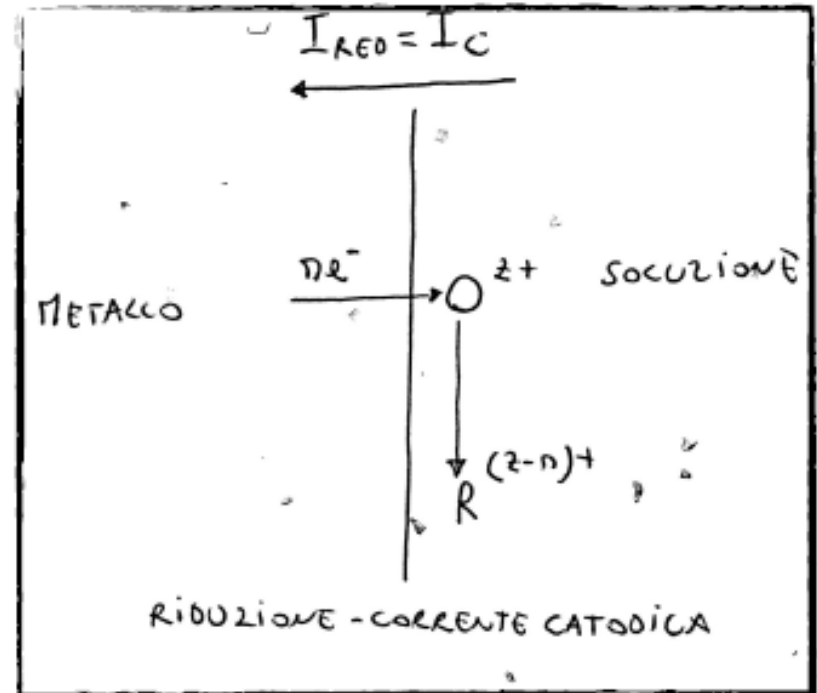
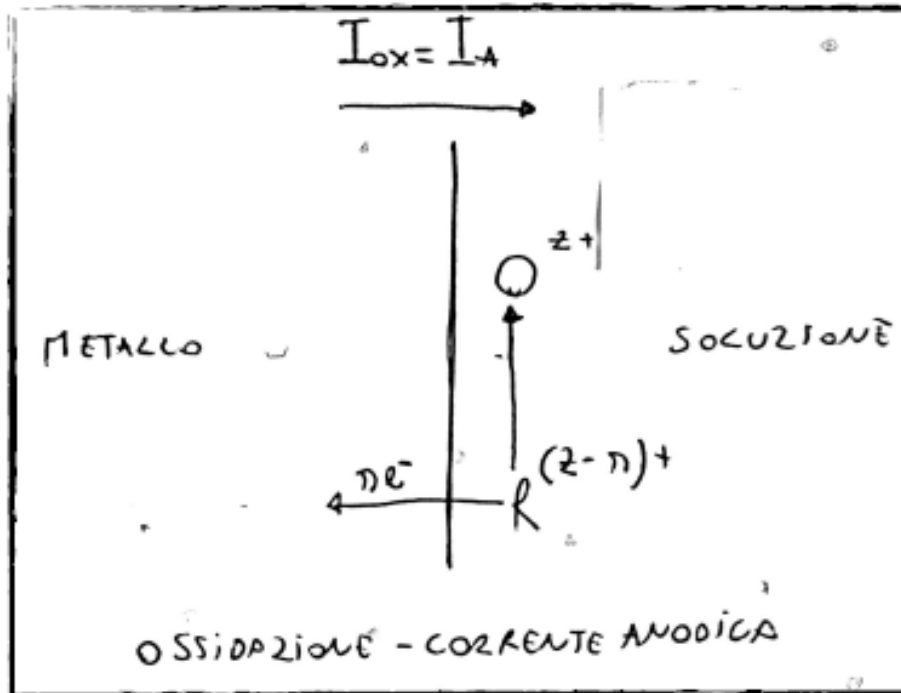
Corrente dovuta a reazioni redox sull'interfaccia:



**Il trasferimento elettronico dovuto alle reazioni redox non è l'unico processo in gioco ma senza di esso non è possibile avere passaggio di corrente.**

# Passaggio di corrente all'interfaccia elettrodo-soluzione

## Trasferimento elettronico



Corrente anodica (ossidazione) **uscente** dall'elettrodo considerata **positiva** per **convenzione**

# Passaggio di corrente all'interfaccia elettrodo-soluzione

Considerando la nostra reazione avremo due tipi di corrente:

- **Corrente anodica:** relativa all'ossidazione (da dx a sx nella reazione 6), la specie ridotta ( $R$ ) cede elettroni all'elettrodo dando luogo alla specie ossidata. Corrente uscente dall'elettrodo e per convenzione *positiva*.
- **Corrente catodica:** relativa alla riduzione (da sx a dx nella reazione 6), la specie ossidata acquisisce elettroni dall'elettrodo dando luogo alla specie ridotta. Corrente entrante nell'elettrodo e per convenzione *negativa*.

Le due reazioni avvengono **contemporaneamente** allo **stesso elettrodo** e, all'equilibrio termodinamico, la corrente totale è nulla.

**NB:** all'equilibrio termodinamico quando la corrente che attraversa l'elettrodo è nulla vale la legge di Nernst

# Passaggio di corrente all'interfaccia elettrodo-soluzione

## Condizione di equilibrio

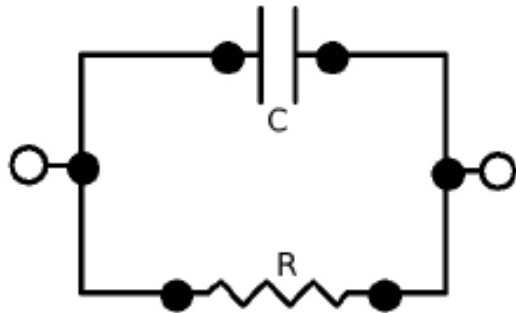
Considerando la reazione di ossido riduzione precedente il potenziale di equilibrio tra metallo e soluzione ( $E_{eq}$ ) è dato dalla legge di Nernst:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod (a_{i,ox}^{v_{i,ox}})}{\prod (a_{j,r}^{v_{j,r}})} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_r}$$

Dove  $E_0$  rappresenta il **potenziale di riduzione standard**, ovvero il potenziale in condizioni standard riferito alla semicella di idrogeno (che per convenzione in condizioni standard ha potenziale zero). I termini  $a$  rappresentano le attività delle specie ioniche e  $v$  i relativi coefficienti stechiometrici.  $F$  è la costante di Faraday ovvero la **quantità di carica elettrica di una mole di elettroni** ( $F = N_a q$ , dove  $N_a$  è il numero di Avogadro e  $q$  è la carica dell'elettrone).

# Impedenza di elettrodo

Influenza in modo fondamentale la qualità del segnale rilevato dall'elettrodo



- **Elettrodi non polarizzabili:** La differenza di potenziale tra elettrodo e soluzione dipende solamente dalla struttura dell'interfaccia. Non dipende dall'azione di potenziali esterni. Esempio: connettendo un generatore di tensione di qualsiasi valore, la differenza di potenziale all'interfaccia non varia.

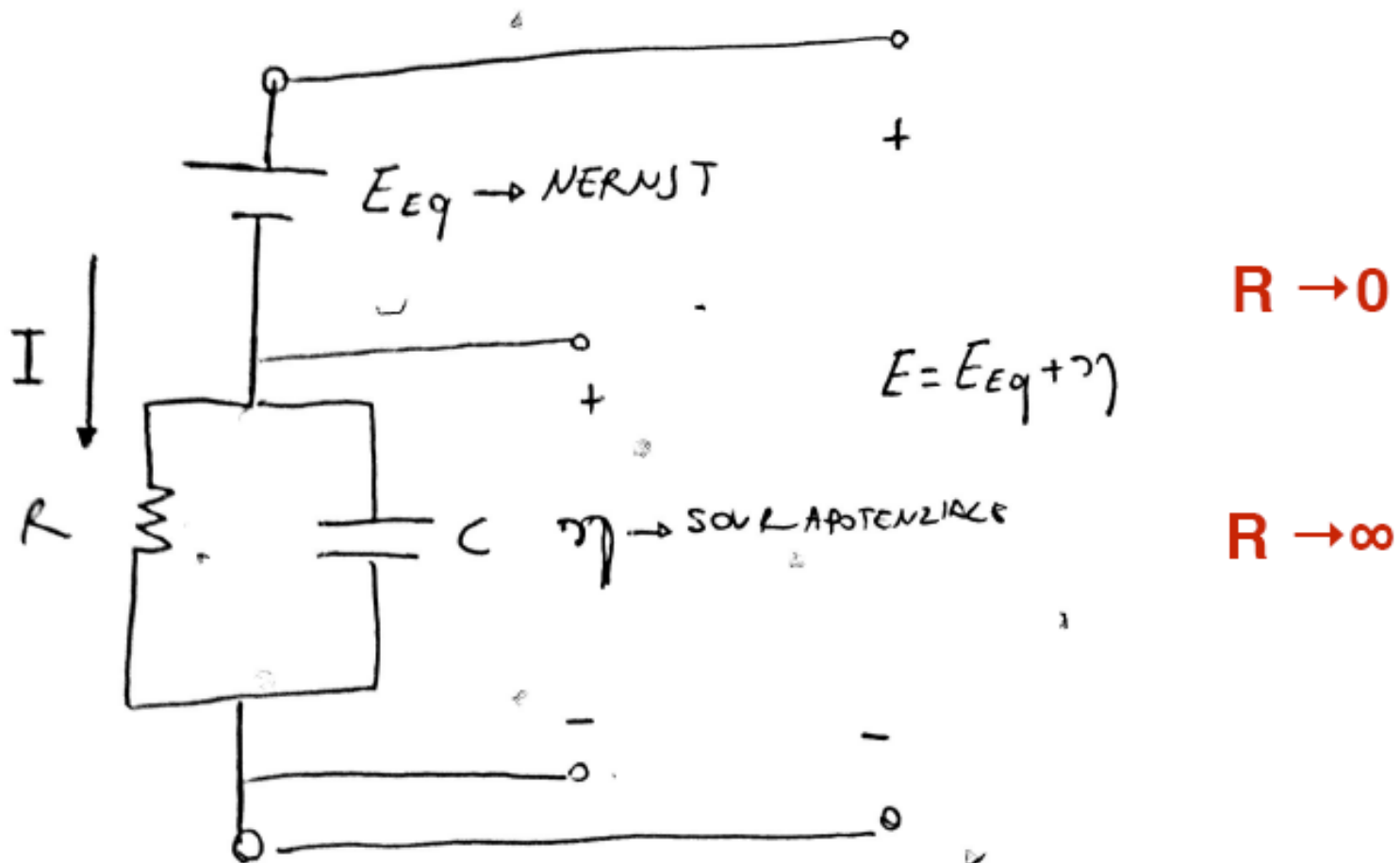
$$R \rightarrow 0$$

- **Elettrodi polarizzabili:** La differenza di potenziale tra elettrodo e soluzione non dipende dalla struttura dell'interfaccia, ma può essere arbitrariamente condizionata dall'esterno. Esempio: la differenza di potenziale all'interfaccia varia per qualunque potenziale applicato dall'esterno.

$$R \rightarrow \infty$$

**Quale soluzione è da preferirsi per il prelievo di un biosegnale?**

# Impedenza di elettrodo



# Elettrodo non polarizzabile

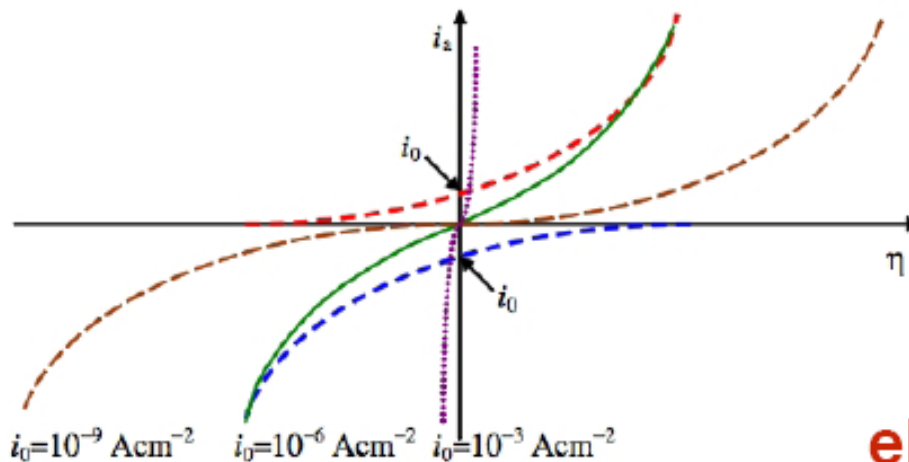
Caratterizzato da una velocità di trasferimento elettronico alta

$$i = A_j = A_j_0 \left( e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) = I_0 \left( e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$

catodica - red

↑

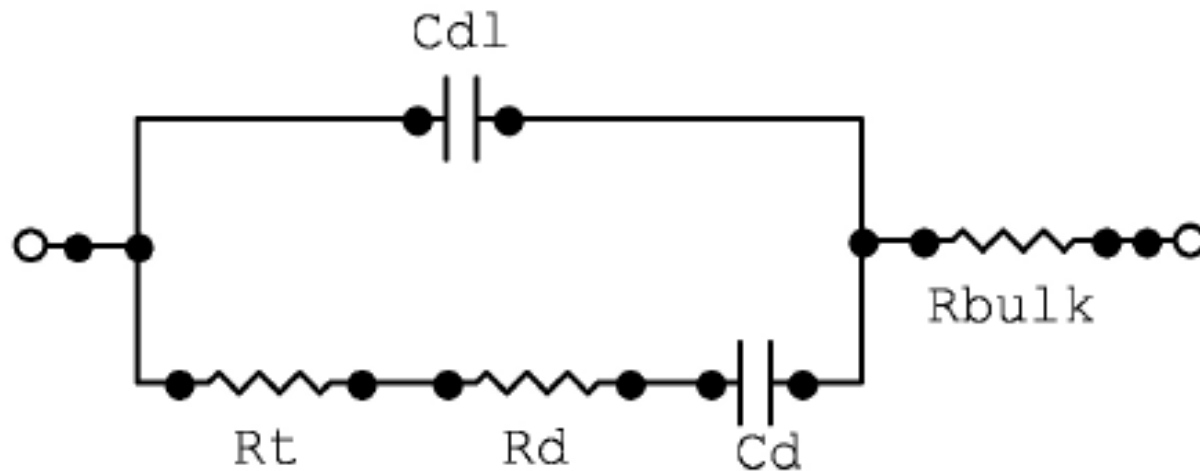
anodica - ox



**Corrente di scambio  $i_0$   
alta o bassa?**

**Se  $i_0$  è alta che  
elettrodo otteniamo?**

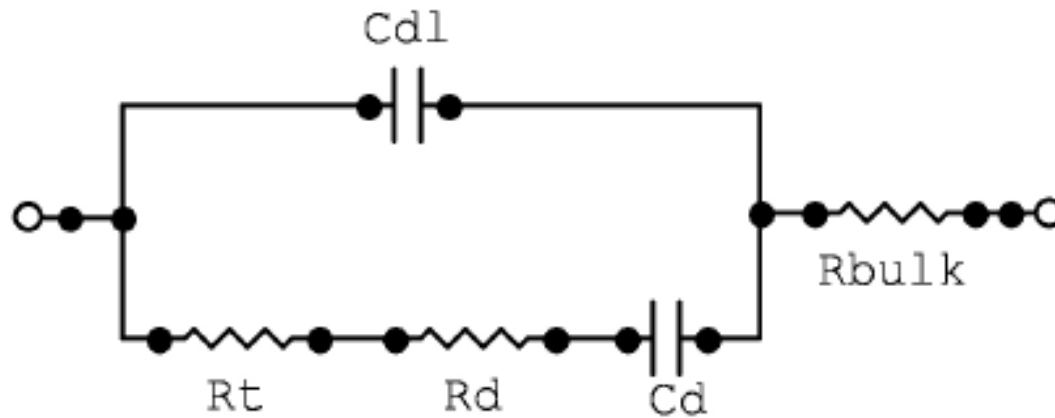
# Impedenza di Elettrodo modello completo



- capacità di doppio strato  $C_{dl}$  in parallelo alla serie delle impedenze dovute a trasferimento elettronico e diffusione;
- resistenza dovuta al trasferimento elettronico in serie all'impedenza dovuta alla diffusione
- ulteriore elemento resistivo in serie che descrive la conducibilità ohmica del bulk della soluzione ( $R_{bulk}$ ).

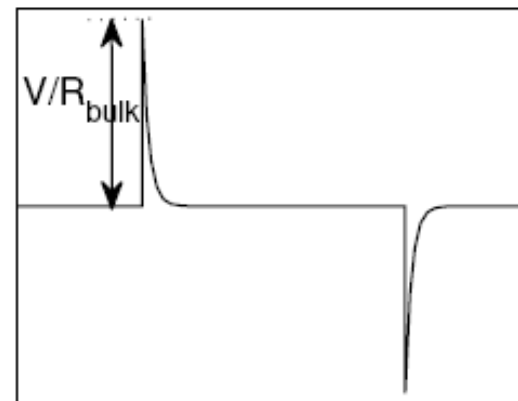
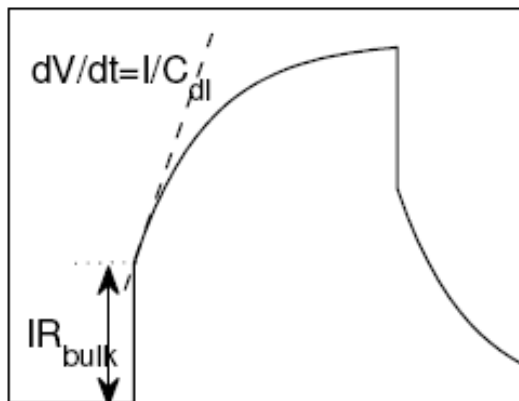
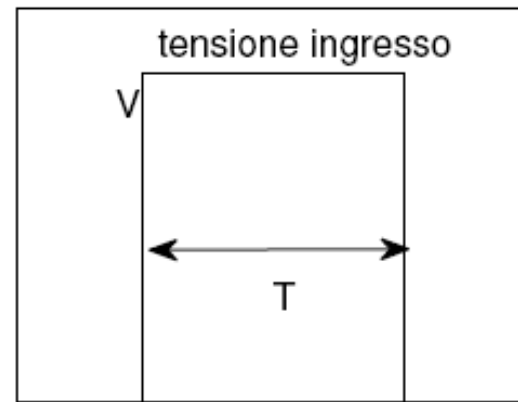
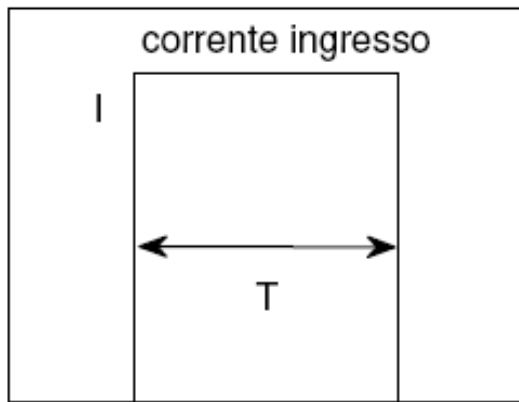
# Risposta degli elettrodi a forme d'onda complesse

Fino a qui, nella nostra analisi abbiamo considerato esclusivamente il comportamento degli elettrodi in regime sinusoidale (per il calcolo dell'impedenza). I segnali bioelettrici sono molto complessi, non periodici e spesso transitori. Il problema di determinare la risposta degli elettrodi in queste condizioni è complicato dal fatto che il modello a parametri concentrati di un elettrodo contiene componenti che dipendono dalla frequenza.



# Risposta degli elettrodi a forme d'onda complesse

Risposta a impulsi di corrente e tensione



# Risposta degli elettrodi a forme d'onda complesse

- *Impulso di corrente:* sul fronte in salita (e in discesa) i condensatori sono da considerarsi chiusi e si ha un salto istantaneo di tensione pari a  $R_{bulk} I$ . In questo modo, conoscendo la corrente in ingresso, è possibile determinare  $R_{bulk}$ . Appena dopo il fronte, quando la corrente nell'impedenza di Warburg è piccola, la pendenza iniziale della curva è data da  $\frac{I}{C_{dl}}$  (da questa pendenza è possibile determinare  $C_{dl}$ ). Successivamente, vista la dipendenza dalla frequenza dell'impedenza di Warburg, la tensione cresce ma con un andamento **diverso** da un'esponenziale.
- *Impulso di tensione:* Anche in questo caso avremo in corrispondenza dei fronti in salita e in discesa una variazione istantanea di corrente pari a  $\frac{V}{R_{bulk}}$  (i condensatori si possono considerare chiusi). Il decadimento a zero della corrente, dovuto alla progressiva carica dei condensatori in serie al segnale, non è esponenziale per quanto già visto in precedenza.

# Fonti di rumore

Per quanto riguarda il rumore elettrico introdotto dagli elettrodi, sono state fatte poche investigazioni sistematiche. In generale sono affetti dal classico rumore con andamento del tipo  $1/f$  (rumore che aumenta alle basse frequenze). Se consideriamo la misura dell'elettrocardiogramma, il filtraggio passa-alto che viene applicato aiuta a ridurre questo tipo di rumore. Una delle fonti di rumore più importante è il cosiddetto *artefatto di movimento*. In condizioni statiche, infatti, la misura del segnale elettro-cardiografico non è mai troppo problematica. Per misure con soggetti in movimento (esempio: Holter per la misura di ECG durante le attività quotidiane) la situazione è più delicata e possono crearsi diverse fonti di interferenza. Il motivo primario dell'artefatto di movimento è dovuto al disturbo sul doppio strato elettrodo che si ha tra metallo e soluzione. Specialmente per quanto riguarda elettrodi di tipo polarizzabile (schematizzabili come condensatori) una variazione della carica all'interfaccia porta a una variazione istantanea di tensione di elettrodo. Il problema è meno importante per elettrodi di tipo non polarizzabile.

# Aspetti Pratici – Elettrodi Ag-AgCl

-Reversibile rispetto agli ioni cloro  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl}$

-**Affidabile** : Due elettrodi preparati accuratamente ed immersi nella stessa soluzione hanno potenziali che differiscono di meno di 50 pV, e questa differenza varia di meno di 10  $\mu\text{V}$  dopo un lungo intervallo di tempo. [Usato anche per microelettrodi]

- Cinematica di reazione veloce,  $R_t$  piccola e quindi è un **elettrodo non polarizzabile (non ideale)**

# Aspetti Pratici – Elettrodi Ag-AgCl

- Riduzione degli artefatti da movimento
  - Buona connessione adesiva con la pelle
  - Pulizia della pelle nella zona di interesse
  - Elettrodo flottante (contatto con la pelle attraverso pasta conduttiva)

