

Elettrodi per biopotenziali

Corso di Fenomeni Bioelettrici

Ing. Michael Pieroni

Email [michaelpieroni\(at\)hotmail.it](mailto:michaelpieroni@hotmail.it)

Bioelettrodi

Elettrodi e principi di elettrochimica

Caratteristiche dei segnali biologici

- I segnali elettrici di origine biologica rappresentano variabili biomediche che necessitano di particolari strumentazioni di tipo elettronico
- Sistemi biologici: conducibilità è dovuta agli ioni
- Dispositivi principali
 - Diagnostici EMG, ECG, EEG
 - Terapeutici (stimolazione): Pacemaker, Defibrillatori, Stimolatori muscolari, Stimolatori nervosi (FES)

Principi di elettrochimica

- **Elettrolita** sostanza che in soluzione subiscono la **dissociazione elettrolitica**.
 - La dissociazione elettrolitica è la suddivisione in ioni delle molecole di alcune sostanze (elettroliti) quando sono in soluzione
- Il termine elettrolita si riferisce alla capacità di condurre la corrente elettrica grazie all'intervento di ioni, caratteristica peculiare di queste specie chimiche.
- Un elettrolita costituisce quindi quello che viene definito conduttore ionico
 - La conduzione non è legata al libero scorrimento di elettroni entro una struttura cristallina bensì sono gli ioni a farsi carico di "trasportare" la corrente elettrica.
 - I bio-potenziali sono caratterizzati esclusivamente da fenomeni di conduzione ionica: **i potenziali bioelettrici rappresentano il risultato dell'attività *elettrochimica* di cellule "eccitabili", principalmente cellule muscolari (cardiache in particolare) e nervose (neuroni e recettori)**
 - Il trasporto di corrente è governato dalla densità, dal tipo, dalla carica e dalla mobilità degli ioni presenti: non sono presenti elettroni liberi (a differenza dei conduttori metallici)

Principi di elettrochimica

- In base alla loro capacità di dissociarsi, gli elettroliti vengono suddivisi in **deboli** e **forti**.
- Elettroliti deboli: si dissociano parzialmente ed in dipendenza dalla temperatura. Si osserva una variazione della conducibilità con la diluizione che può essere interpretata con la variazione della dissociazione dell'elettrolita (e.g. acido acetico CH_3COOH).



Dissociazione all'equilibrio di un elettrolita debole **CA**. Equilibrio spostato a destra all'aumentare della diluizione. A diluizione infinita si ha dissociazione completa

Principi di elettrochimica

- Elettroliti forti: Si dissociano completamente. La variazione di conducibilità non può essere spiegata esclusivamente con la diluizione.
 - Vanno considerate le relazioni inter-ioniche.
 - Esempio: soluzione di cloruro di potassio (KCl) ,
 - Gli ioni K^+ e Cl^- interagiranno tra loro (forze Coulombiane). Gli ioni K^+ saranno circondati da una nube di ioni Cl^- e viceversa. Gli ioni K^+ si muovono verso l'elettrodo negativo, ma la nuvola di ioni Cl^- che li circonda tende a muoversi verso quello positivo. Si ottiene una riduzione della velocità di trasporto degli ioni. In aggiunta, gli ioni Cl^- si idratano (effetto momento di dipolo della molecola dell'acqua) riducendo ulteriormente la mobilità per effetto dell'attrito viscoso.
 - Le interazioni inter-ioniche causano una diminuzione della conduttività . Solo per elevate diluizioni (interazioni trascurabili) la conducibilità e funzione del grado di diluizione.
 - Le stesse relazioni interioniche sono di importanza per determinare la “disponibilità” di uno ione a partecipare a una reazione
 - La concentrazione ionica non riflette le “proprietà” della soluzione, che vengono descritte tramite l'attività (**a**) degli ioni (espressa in molalità: moli/Kg solvente)

$$a = \gamma C$$

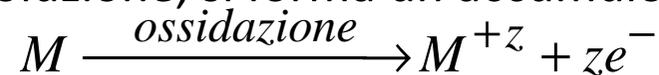
C è la concentrazione e γ il *coefficiente di attività*.

Per soluzioni infinitamente diluite $\gamma = 1$.

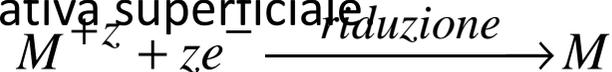
Semicella Elettrochimica

- Elettrodi metallici immersi in una soluzione che contiene ioni dello stesso metallo. Avvengono due tipi di reazione

1. Gli atomi del metallo abbandonano il reticolo cristallino e passano in soluzione sottoforma di ioni positivi, sulla superficie del metallo, in contatto con la soluzione, si forma un accumulo di cariche negative



2. I cationi della soluzione si depositano sulla fase metallica combinandosi con la carica negativa superficiale

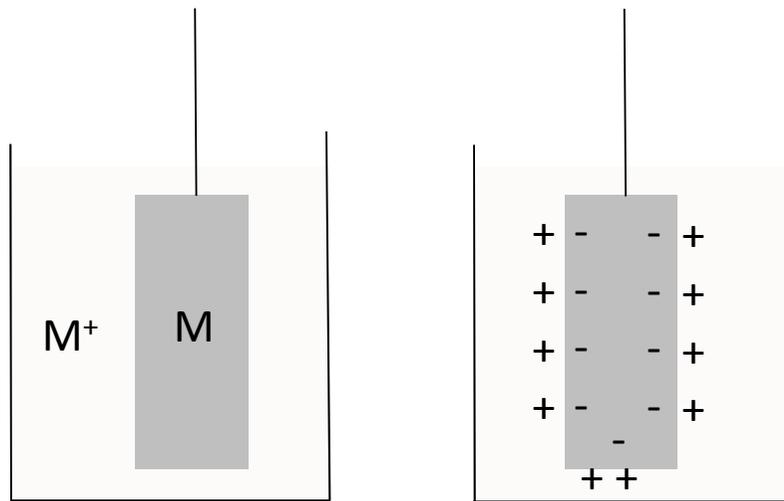


- Si raggiunge (velocemente) una condizione di equilibrio dove la velocità con cui metallo perde cationi che passano in soluzione è uguale a quella con cui gli ioni del metallo in soluzione si depositano sull'elettrodo (legandosi alle cariche elettriche negative accumulate sulla superficie del metallo).



Doppio strato di carica

- 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.



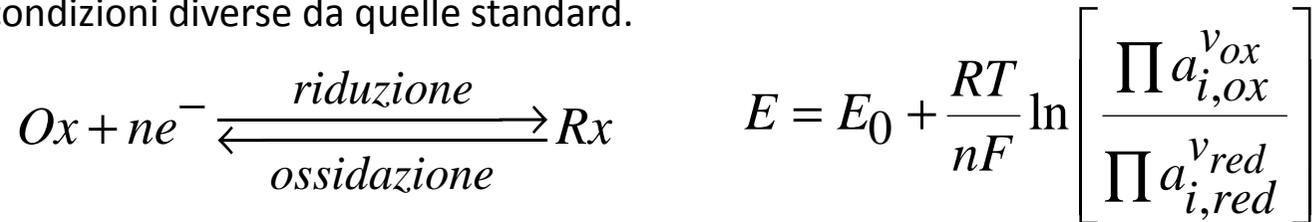
Doppio strato

Un sistema di questo genere è detto **semicella** o **elettrodo** e la d.d.p. (differenza di potenziale) all'**interfaccia metallo-soluzione** viene detta semplicemente potenziale di elettrodo o potenziale di semicella.

Semicella Elettrochimica

- Equazione di Nernst

- In elettrochimica, l'equazione di Nernst esprime il potenziale di riduzione (E), relativamente al potenziale di riduzione standard (E_0), di un elettrodo o di un semielemento o di una coppia redox di una pila. In altre parole serve per calcolare il potenziale dell'elettrodo in condizioni diverse da quelle standard.



R è la costante universale dei gas, uguale a $8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T è la temperatura assoluta in K

$a_{i,red}$ è l'attività chimica della specie i-esima in forma ridotta, ovvero a destra della freccia nella semi-reazione di riduzione

$a_{i,ox}$ è l'attività chimica della specie i-esima in forma ossidata, ovvero a sinistra della freccia nella semi-reazione di riduzione

v_{red} e v_{ox} sono i loro coefficienti stechiometrici

n è il numero di elettroni trasferiti nella semireazione

F è la costante di Faraday, uguale a $96485,309 \text{ C mol}^{-1}$.

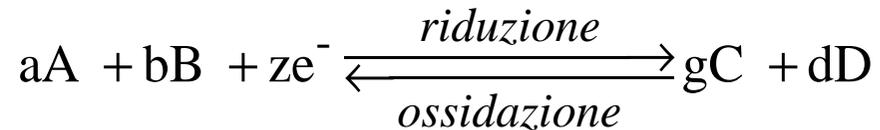
Ossidazione: descrive la perdita di elettroni da una molecola, atomo o ione e quindi aumenta il suo numero di ossidazione.

Riduzione: descrive l'acquisizione di elettroni da una molecola, atomo o ione e quindi diminuisce il suo numero di ossidazione.

← Redox

Semicella Elettrochimica

Per una reazione di semicella del tipo

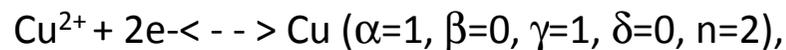


il potenziale è descritto dall'equazione di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_A^\alpha a_B^\beta}{a_C^\gamma a_D^\delta} \right)$$

E^0 potenziale standard dell'elettrodo
 a attività.
A 25°C, la quantità RT/F è pari a **0.0256 V**.

Per un elettrodo di rame immerso in una soluzione dei suoi ioni, si ha:



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{\text{Cu}^{2+}} \right) \quad E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34\text{V}$$

NB: il rame in quanto solido puro viene considerato con attività (concentrazione) unitaria

Semicella Elettrochimica

- E^0 : Potenziale standard dell'elettrodo (potenziale standard di riduzione) è una grandezza di fondamentale importanza in elettrochimica. Rappresenta il potenziale assunto da un elettrodo in esame, in condizioni di temperatura e pressione standard (25°C e 1 atm), con attività unitaria delle specie redox, riferito all'elettrodo standard a idrogeno.

L'equazione di Nernst permette di risalire al potenziale di elettrodo in condizioni non standard.

- Dai potenziali standard di riduzione (tabulati), tramite l'equazione di Nernst è possibile risalire al potenziale di cella all'equilibrio, da cui si ottiene il valore del potenziale di cella.

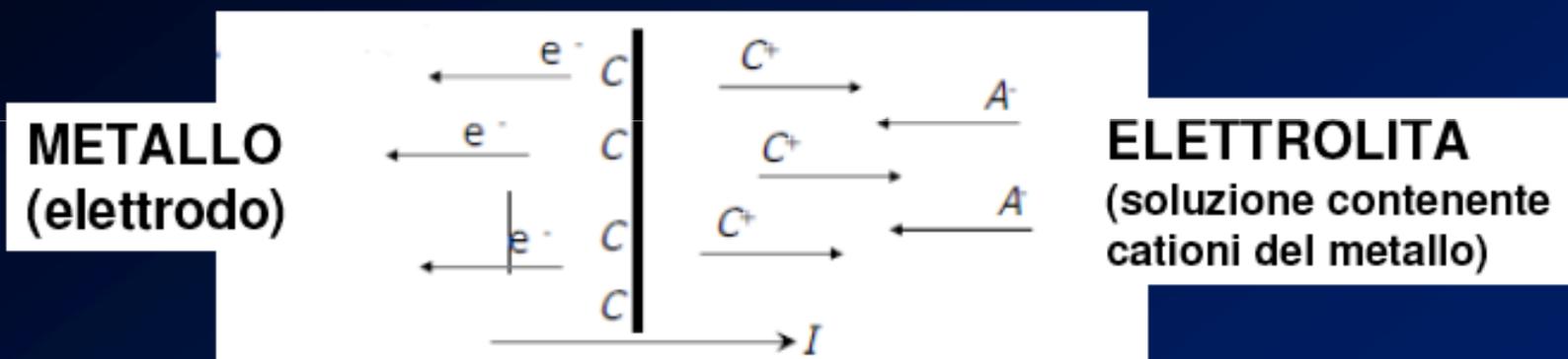
**Per misurare il potenziale di 1/2 cella: Non basta altro elettrodo! =>
altro doppio strato**

Si usa un elettrodo di riferimento (di idrogeno) con potenziale nullo per convenzione

Potenziali standard sono tabulati relativamente all'elettrodo di riferimento

ELETTRODI

INTERFACCIA ELETTRODO - ELETTROLITA



Corrente I composta da:

Elettroni e^-

Cationi C^+ e Anioni A^-

Affinché vi sia passaggio di corrente è necessario che avvengano le reazioni di ossidazione:



Ovvero quelle di riduzione (con verso opposto delle reazioni e della corrente I).
Se le due reazioni si equilibrano $\Rightarrow I=0$

ELETTRODI

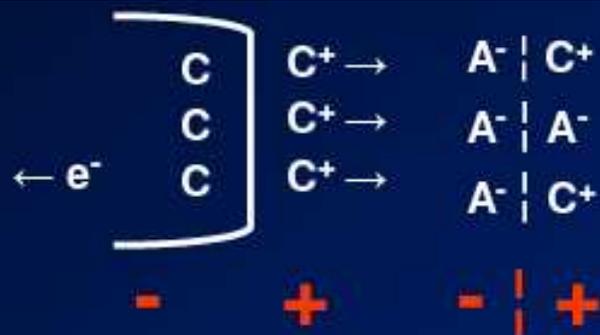
POTENZIALE DI 1/2 CELLA

Per la neutralità della carica in soluzione stesso nr di C⁺ e A⁻

Inserendo il metallo => avvio reazione. Dominerà ossidazione o riduzione a seconda:

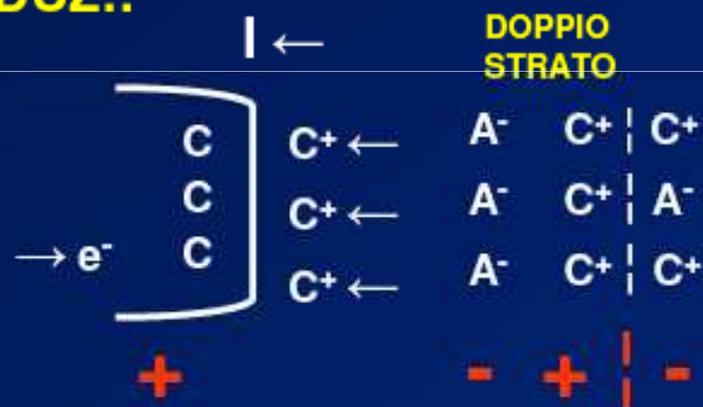
- Concentrazione ioni del metallo in soluzione
- Temperatura
- Differenza di diffusione ionica nelle due direzioni

OSSIDAZ.: | →



SOLUZIONE PROSSIMA | RESTO SOLUZIONE

RIDUZ.: | ←



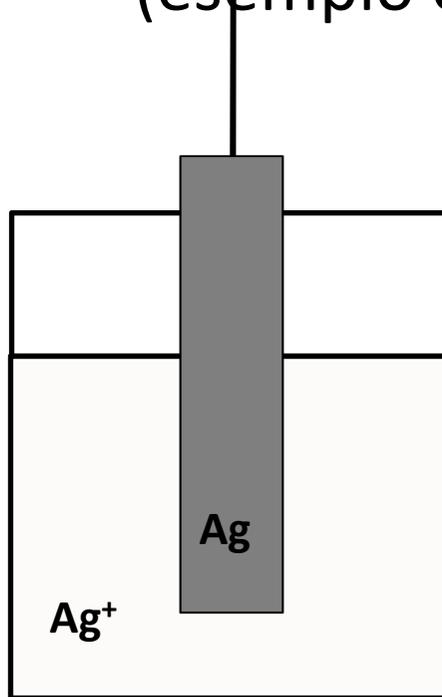
SOLUZIONE PROSSIMA | RESTO SOLUZIONE

DOPPIO STRATO

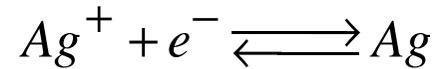
Elettrodi

- Elettrodo di **prima specie**

- Metallo immerso in una soluzione di un suo sale
(esempio elettrodo Ag/Ag^+)



Reazione elettrodica di riduzione



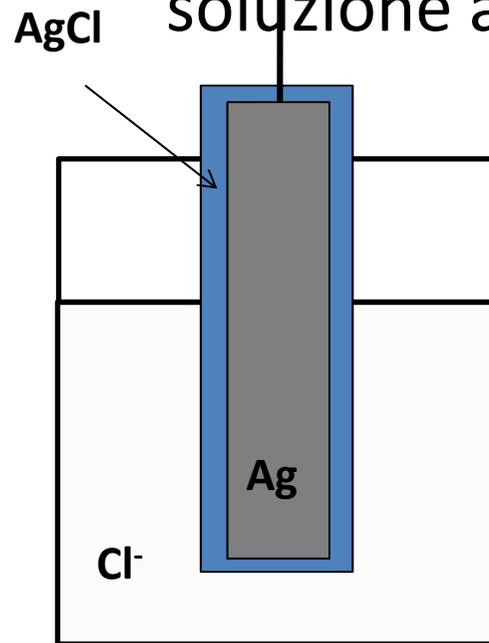
Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln(a_{\text{Ag}^+}) \approx V_0 + 0.0256 \ln([\text{Ag}_+])$$

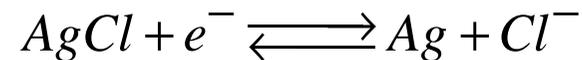
Elettrodi

- Elettrodo di **seconda specie**

- Metallo ricoperto da un sale poco solubile del metallo, immerso in una soluzione che manda in soluzione anioni del sale (Ag/AgCl/Cl)



Reazione elettrodica di riduzione



Potenziale a 25 °C

$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl^-}}\right) = V_0 - 0.0256 \ln(a_{Cl^-}) \approx \\ \approx V_0 - 0.0256 \ln([Cl^-])$$

$$a_{AgCl} = 1 \quad \text{Solido cristallino}$$

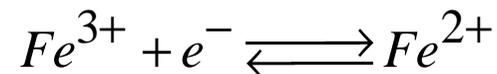
$$a_{Ag} = 1 \quad \text{Metallo}$$

Elettrodi

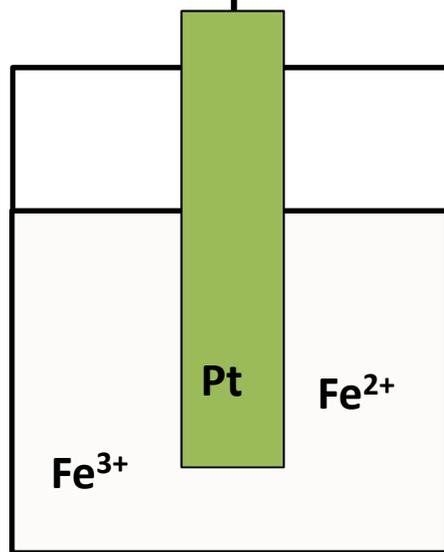
- Elettrodo di **terza specie**

- Metallo inerte (e.g. platino, oro) immerso in una soluzione contenente una specie chimica in due diversi stati di ossidazione (forma ossidata e ridotta)

Reazione elettrodica di riduzione



Potenziale a 25 °C



$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) \approx V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

POTENZIALI DI CONTATTO con elettrodo di IDROGENO come riferimento

potenziali di contatto in condizioni standard di alcuni metalli con cui si realizzano gli elettrodi:

$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.662
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.762
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.744
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.447
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.403
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.257
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.126
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0.222
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.268
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.342
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.521
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.780
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.498



ELETTRODI

POTENZIALE DI $\frac{1}{2}$ CELLA

In prossimità dell'interfaccia: locali concentrazioni cationi/anioni portano alla non neutralità della carica e quindi l'elettrolita attorno al metallo è ad un potenziale diverso rispetto al resto della soluzione

⇒ **Potenziale di $\frac{1}{2}$ cella**

Necessario ad equilibrare il moto iniziale delle cariche (a circuito aperto, dopo un po' si raggiungerà l'equilibrio tra il movimento delle cariche da/verso la soluzione ed il potenziale di equilibrio)

Per misurare il potenziale di $\frac{1}{2}$ cella: Non basta altro elettrodo! => altro doppio strato MA per convenzione, si usa un elettrodo di riferimento (di idrogeno) con potenziale nullo per convenzione

⇒ **Valori RELATIVI**

ELETTRODI POLARIZZABILI E NON

SI DISTINGUONO ELETTRODI:

PERFETTAMENTE POLARIZZABILI o NON REVERSIBILI:

- **Accoppiamento capacitivo**
- **Non passano cariche all'interfaccia ma c'è corrente di spostamento**
- **Tagliano le basse frequenze (effetto passa alto)**
- **Si forma il doppio strato e si hanno le sovratensioni di polarizzazione**
- **Nella realtà: metalli nobili (difficili da ossidare/ridurre) con alterazioni della [C] di ioni sulla superficie => carica di un condensatore (elevate V_C)**

PERFETTAMENTE NON POLARIZZABILI o REVERSIBILI:

- **Non si forma il doppio strato**
- **C'è libero passaggio di cariche nelle due direzioni (non ci sono barriere di energia e quindi resta solo la V_R)**
- **Nella realtà: Ag-AgCl, Zn-ZnSO₄ (ma irritante), Calomel => metalli + sale**

ELETTRODI PERFETTAMENTE NON POLARIZZABILI

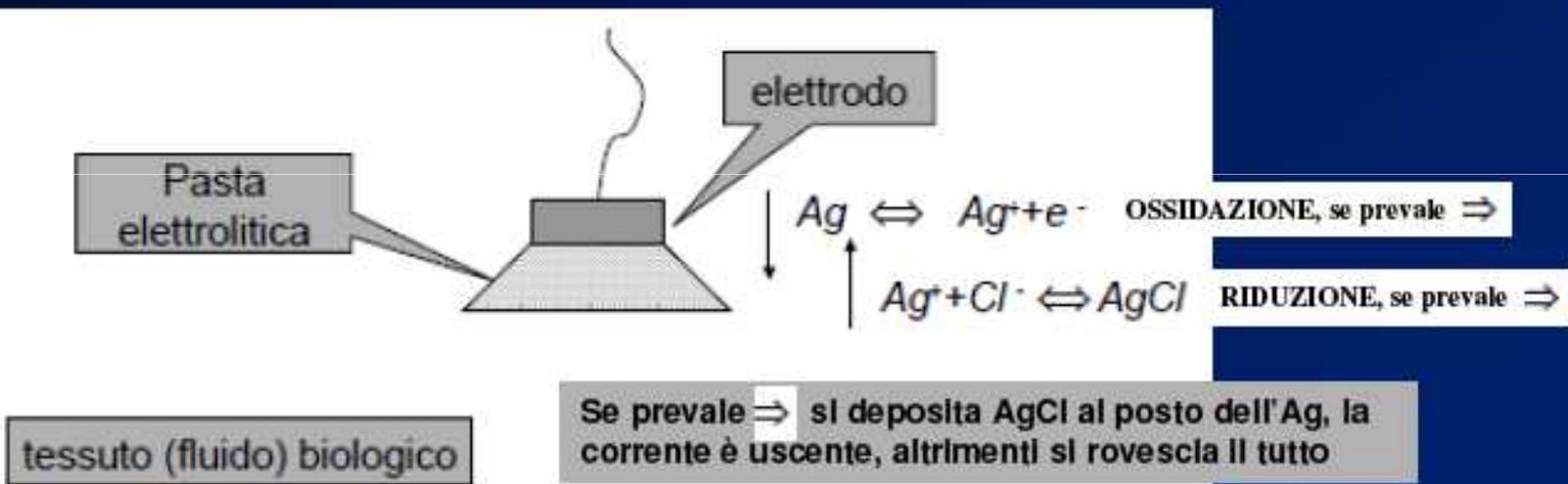
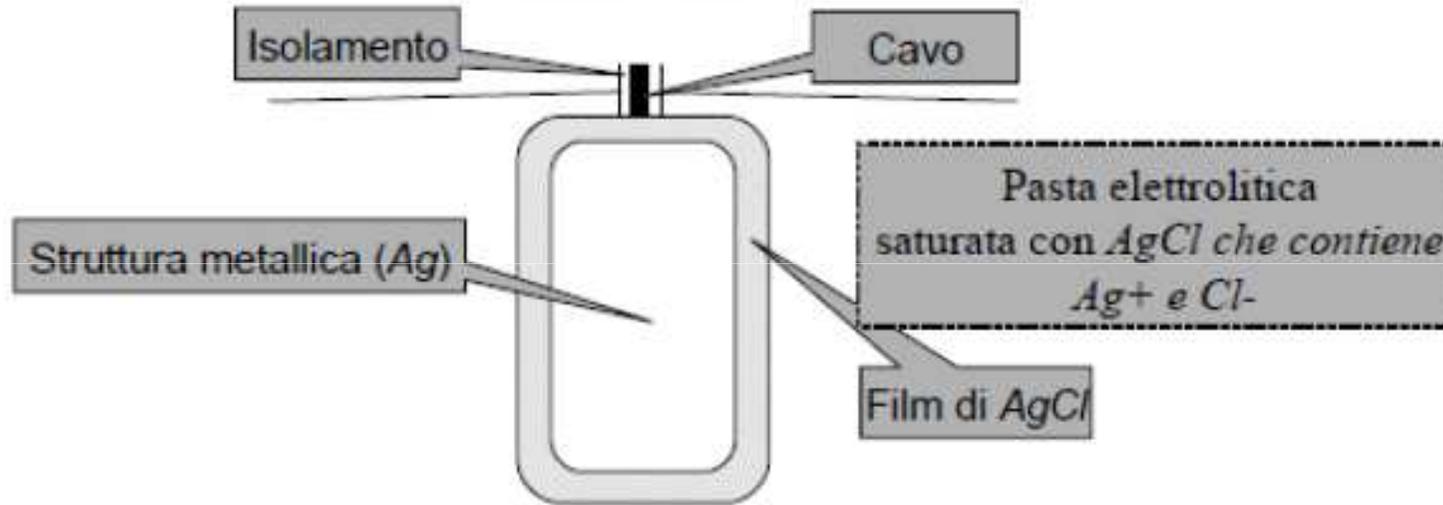
ELETTRODO Ag-AgCl

Facilmente fabbricabile

Basso rumore (5-10 μ V) (il solo Ag ne avrebbe ~ 100 μ V !)

Stabile: mantiene costante il potenziale di $\frac{1}{2}$ cella (AgCl poco solubile in acqua)

Elettrodo Ag/AgCl



Elettrodo Ag/AgCl

Semicella a cloruro di argento è costituita da un elettrodo di seconda specie costituito da argento, ricoperto da cloruro di argento e immerso in una soluzione contenente Cl⁻.

E' composto da puro argento (oppure platino ricoperto di argento) con uno strato poroso di cloruro di argento sulla superficie. E' reversibile rispetto agli ioni cloro.

$$V = V_0 + 0.0256 \ln\left(\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl^-}}\right) = V_0 - 0.0256 \ln(a_{Cl^-}) \approx \\ \approx V_0 - 0.0256 \ln([Cl^-])$$

Può essere usato come riferimento se è nota la concentrazione di Cl⁻. Altrimenti è utilizzato per la misura di attività concentrazione di ioni .

Ag/AgCl è il più riproducibile (assieme all'elettrodo a idrogeno), affidabile e conveniente elettrodo di riferimento.

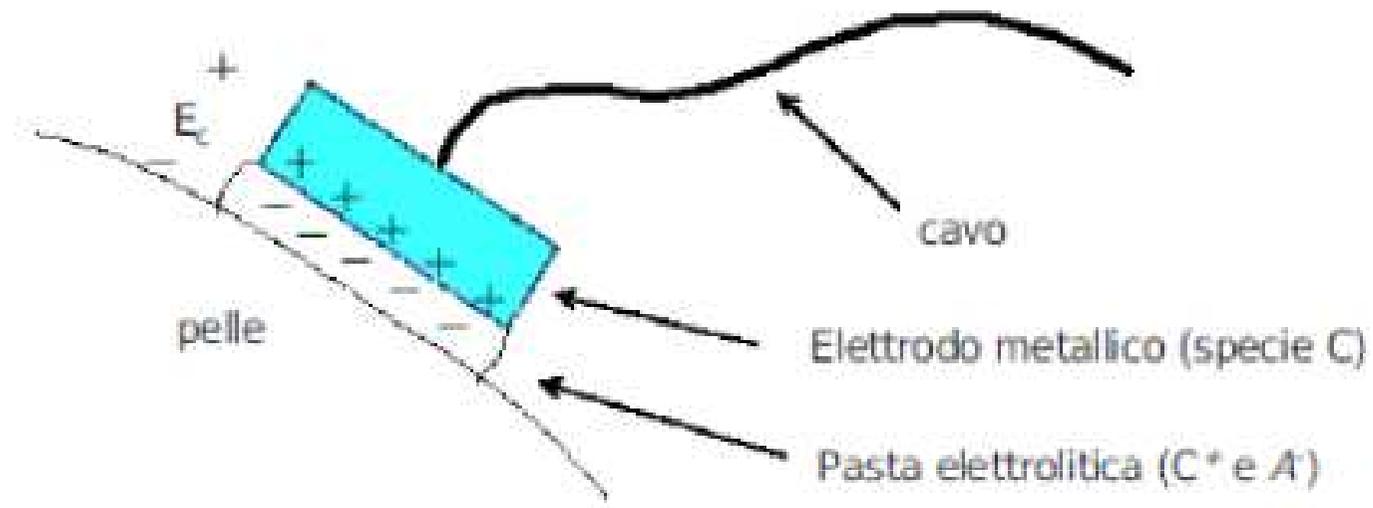
Due di questi elettrodi, hanno potenziali che differiscono di meno di 50 μV, e questa differenza varia di meno di 10 μV dopo un lungo intervallo di tempo.

I microelettrodi per la misurazione intracellulare dell'attività dello ione cloro sono spesso costituiti da elettrodi Ag/AgCl.

Fonte di **avvelenamento** sono il **KBr** e la presenza di ossigeno in soluzioni acide. Nei tessuti biologici, certe reazioni possono consumare lo strato di cloruro di argento fino a rendere l'elettrodo inservibile.

Bioelettrodi

- Assimilabili in tutto e per tutto a semicelle elettrochimiche



Bioelettrodi

Classificazione

TIPI DI ELETTRODI

TIPI DI ELETTRODI:

PER MISURA

MICROELETTRODI (IMPIANTABILI - CRONICI)

Metallo/Micropipette

$Z \approx 10^6 - 10^8 \Omega$

PER STIMOLAZIONE

AD AGO (PROFONDI)

Concentrici

acciaio inox, flessibili

$Z \approx 10^5 \Omega$

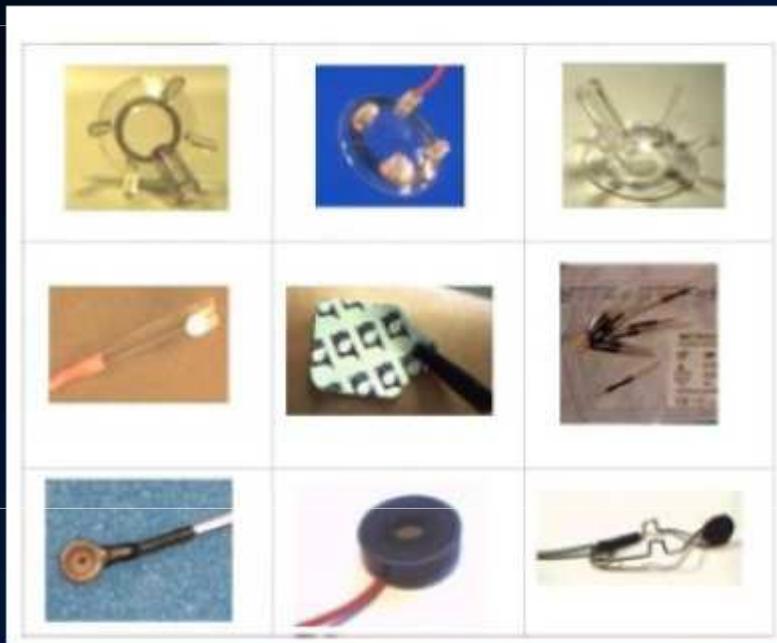
SUPERFICIALI

$Z \approx 2 - 10 K\Omega$

< sezione => > Z

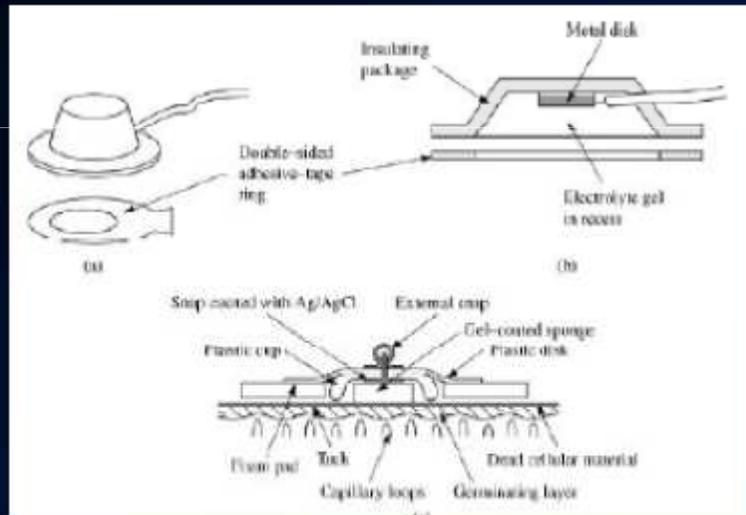
TIPOLOGIA ELETTRODI -- ESEMPI

ELETTRODI SUPERFICIALI (adesivi usa e getta, adesivi riutilizzabili, a suzione, ecc.)



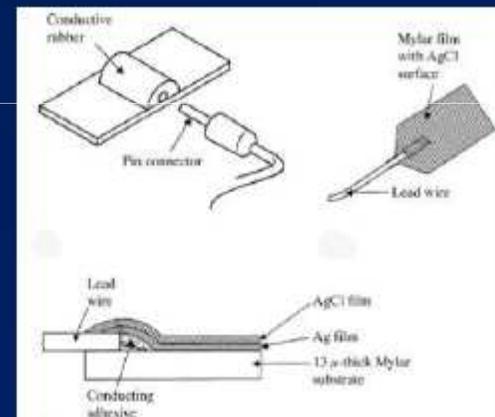
TIPOLOGIA ELETTRODI -- ESEMPI

ELETTRODI SUPERFICIALI 'flottanti':



È possibile 'muovere' l'elettrodo mantenendo un ponte elettrolitico => contatto inalterato

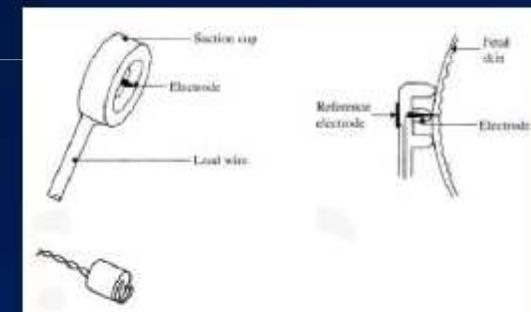
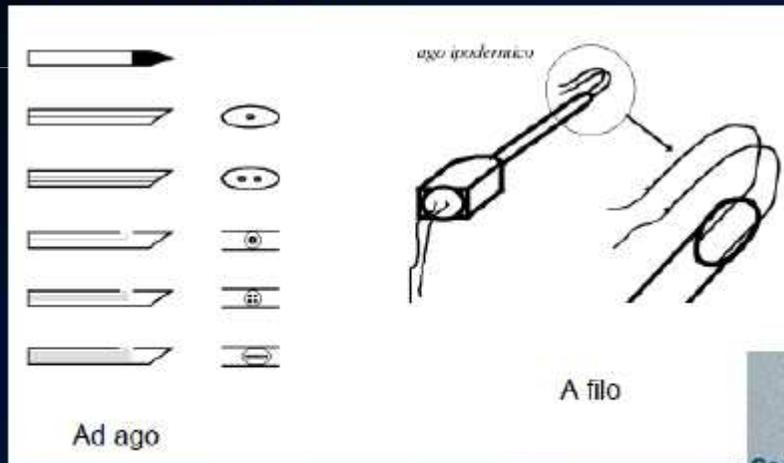
Flessibili (per neonati):



TIPOLOGIA ELETTRODI -- ESEMPI

ELETTRODI AD AGO (ago singolo e multi-elettrodo, a filo)

- Transcutanei

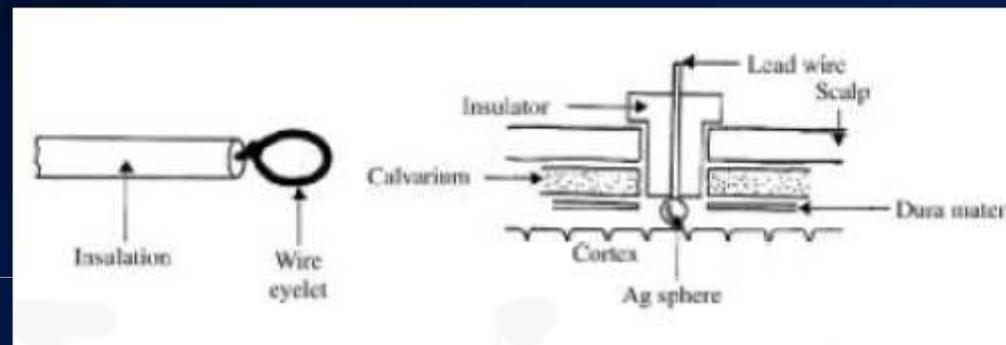


**Per monitoraggio
intraoperatorio**

**Veloci da applicare
=> urgenza**

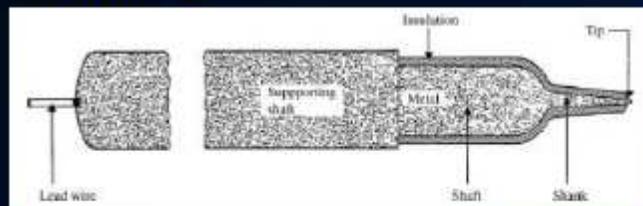
ELETTRODI AD AGO (ago singolo e multi-elettrodo, a filo)

- Interni/impiantati

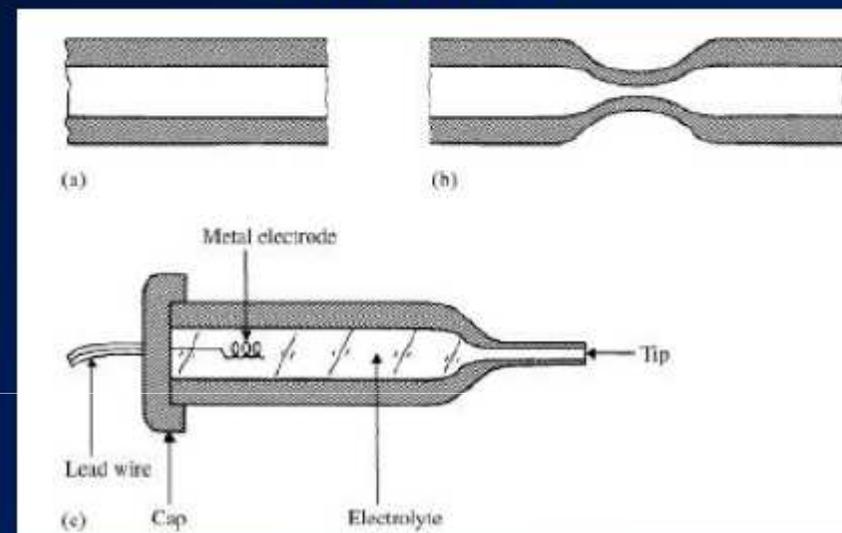


MICROELETTRODI (metallo / micropipette)

Metallo:



Micropipette:

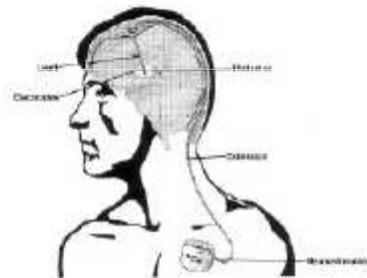


ELETTRODI PER STIMOLAZIONE (pattern di stimolazione a media nulla)



FES -Parkinson

Stimolazione dei nuclei subtalamici



Pacemakers



1957



XXI sec.

Macro elettrodi

Questa categoria include elettrodi che possono essere collocati sulla superficie del corpo per registrare segnali bioelettrici. L'integrità della pelle viene così mantenuta consentendone l'uso sia in applicazioni a breve termine come in applicazioni a lungo termine.

I macro elettrodi per misure di biopotenziali sono convenzionalmente divisi in due categorie:

I più tipici

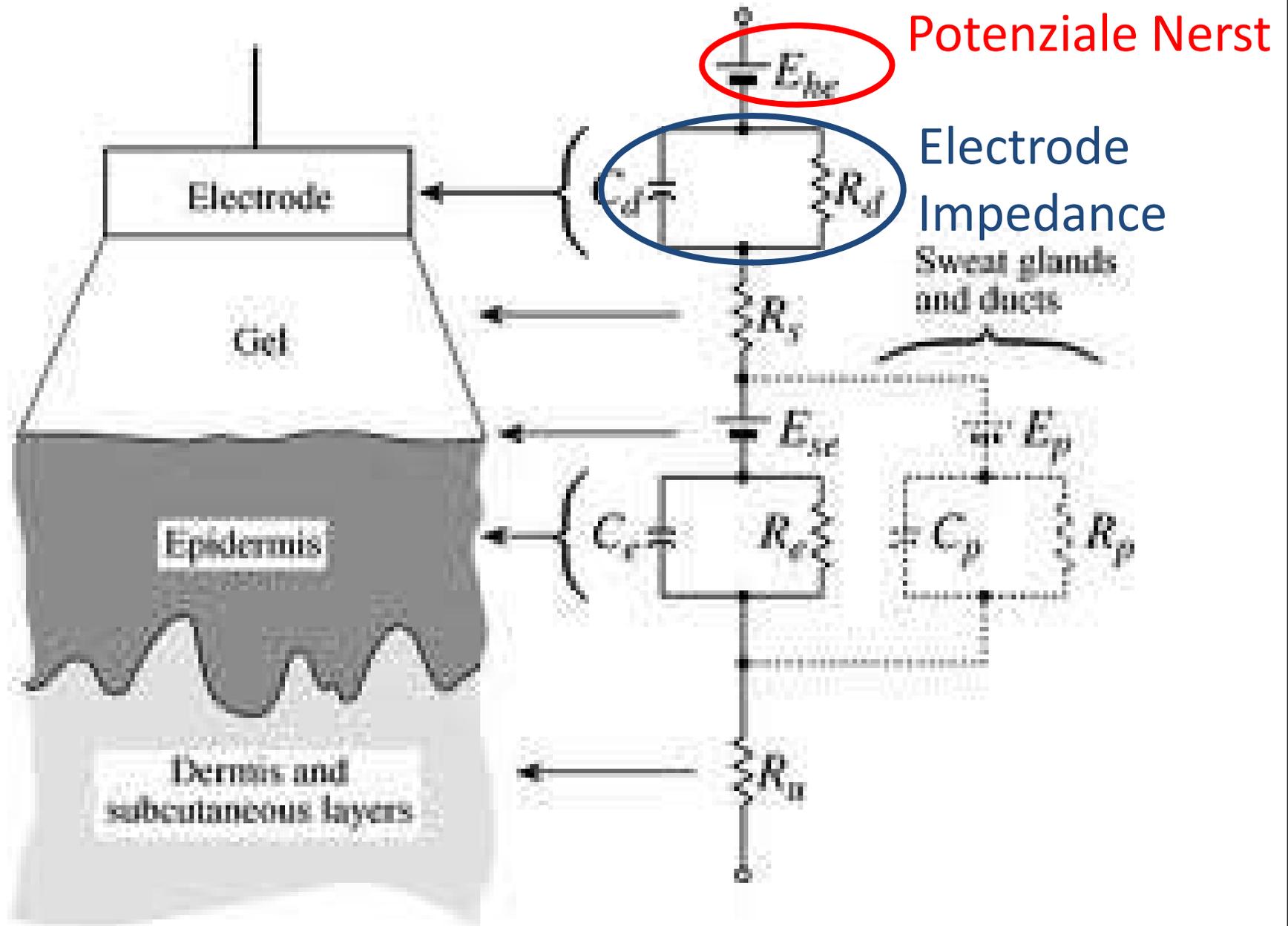
1. elettrodi ad interfaccia metallo-elettrolita (elettrodi a contatto diretto)
2. elettrodi ad accoppiamento capacitivo (elettrodi senza contatto).

I primi, eccetto quelli sub-cutanei, fanno uso di una pasta o gel conduttivo per ridurre e stabilizzare gli effetti d'interfaccia. I secondi non prevedono il passaggio di una corrente faradica ma si basano sull'accoppiamento capacitivo tra la superficie del corpo ed il piano conduttivo dell'elettrodo.

Elettrodo di metallo accoppiato con la pelle con strato isolante:

Il primo elettrodo utilizzava dell'alluminio con un fine strato ossidato superficiale di Al_2O_3 (tale strato è un buon isolante, la costante dielettrica è circa 10.). Tali elettrodi avevano un'area di 6cm^2 **capacità totale di 6000pF** ed una **resistenza d'isolamento in continua di 4000Ω**. Ciò consentiva un'adeguata risposta a bassa frequenza per le misure cliniche (0.05 Hz). Successivamente, per eliminare fenomeni di corrosione da ione cloro, l'alluminio è stato sostituito con tantalio ossidato; sono stati anche realizzati elettrodi basati sulla tecnologia del silicio.

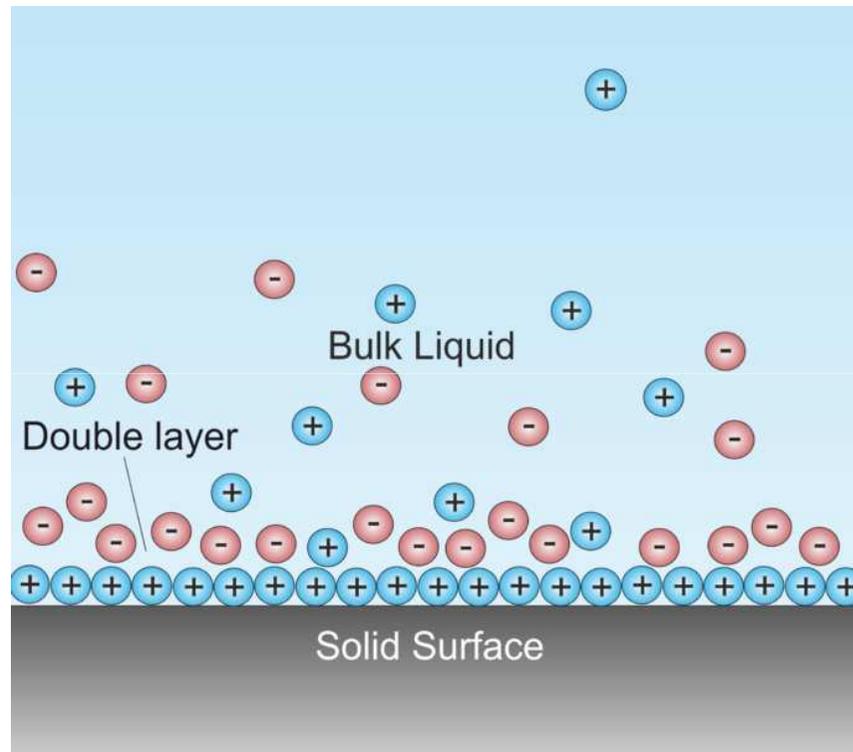
Modello Macroelettrodi: Elettrodo- Pelle



Bioelettrodi

- Modellazione Impedenza Elettrodo

La trasduzione: il Doppio Strato



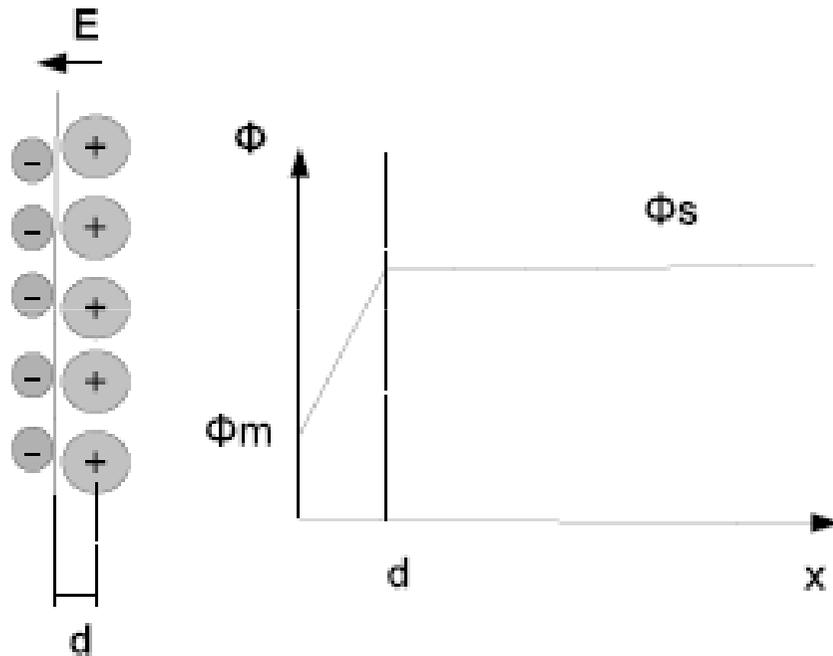
Modello Helmholtz

Modello Gouy-Chapman

Modello Stern

Comlessità e accuratezza crescente

Il Doppio Strato: Modello di Helmholtz



- 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

Il Doppio Strato: Modello di Helmholtz

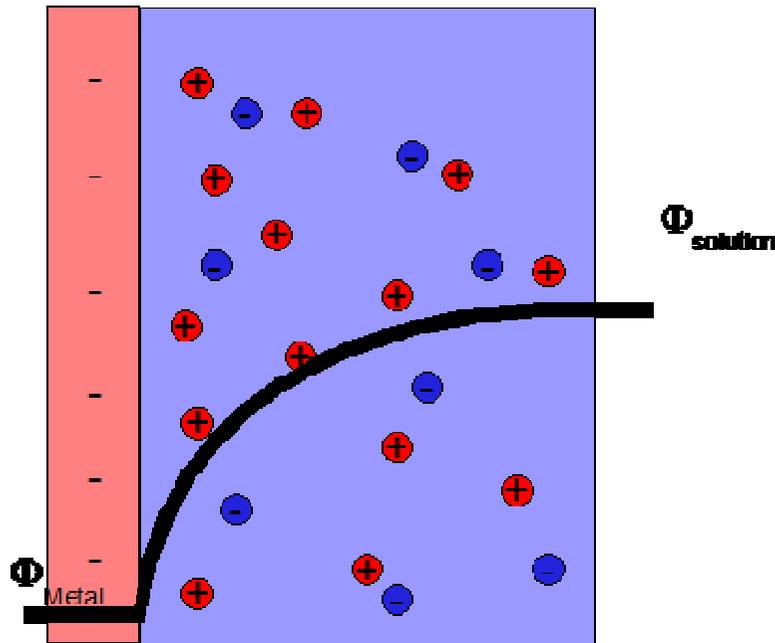
Secondo il **modello di Helmholtz** all'interfaccia tra elettrodo e soluzione (all'equilibrio) si formano due eccessi di carica disposti su due piani paralleli (**doppio strato elettrico**): sul metallo avremo gli elettroni in eccesso, mentre sul conduttore degli ioni. Nel modello di Helmholtz il doppio strato di carica può essere modellato con un semplice condensatore piano di capacità differenziale costante C_d . La capacità differenziale indica il rapporto tra la variazione della densità di carica superficiale (σ) e la variazione di potenziale (ϕ) e non è altro che la capacità per unità di area di un condensatore piano:

$$\frac{\delta\sigma}{\delta\phi} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{d}$$
$$\sigma = \sigma_m = -\sigma_s$$

Dove σ_m e σ_s rappresentano rispettivamente la concentrazione di carica sul metallo e sulla soluzione. Per il modello di Helmholtz la capacità di doppio strato è **indipendente** dal potenziale (ϕ). I dati sperimentali non confermano il modello in quanto si osserva una capacità che varia con ϕ , la temperatura T e la concentrazione degli ioni in soluzione c .

Il Doppio Strato: 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 Helmotz**)
- 2) **Doppio strato diffuso**

Basandosi su equazione Poisson/Boltzmann

Potenziale Elettrico Esponenziale

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

k^{-1} rappresenta la distanza per la quale si ha la massima concentrazione di carica nella soluzione, ovvero XDL (distanza dall'elettrodo normalizzata per l'ampiezza dello strato di diffusione). k dipende dalla concentrazione e quindi la capacità dipende dalla concentrazione

Il Doppio Strato: Modello di Gouy-Chapman

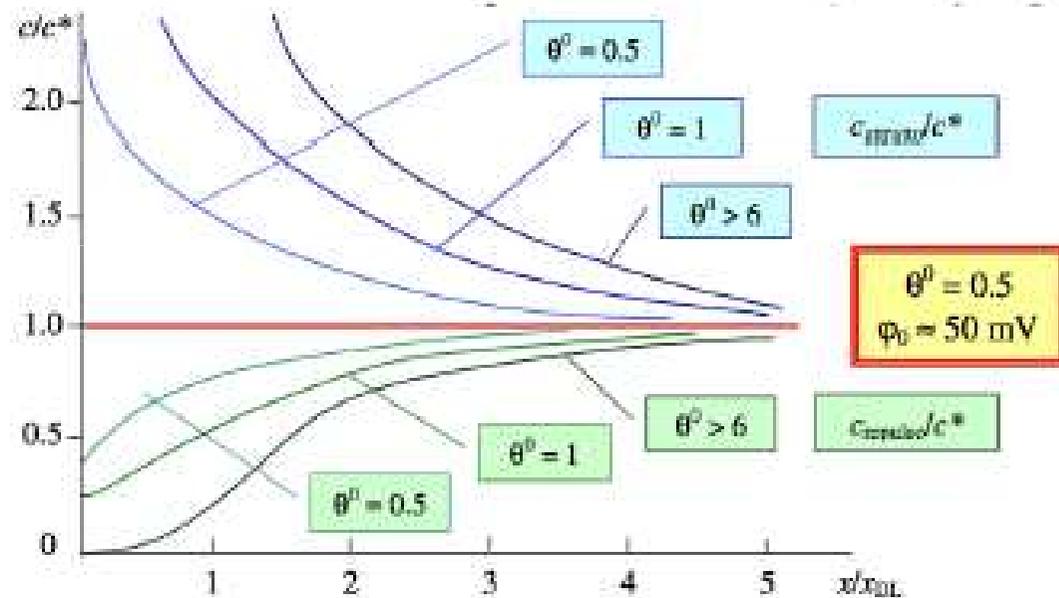


Figura: Distribuzione della concentrazione ionica secondo la legge di Gouy-Chapman

Parametro utilizzato per risolvere l'equazione di Poisson-Boltzman

$$\theta_0 \propto \phi_0$$

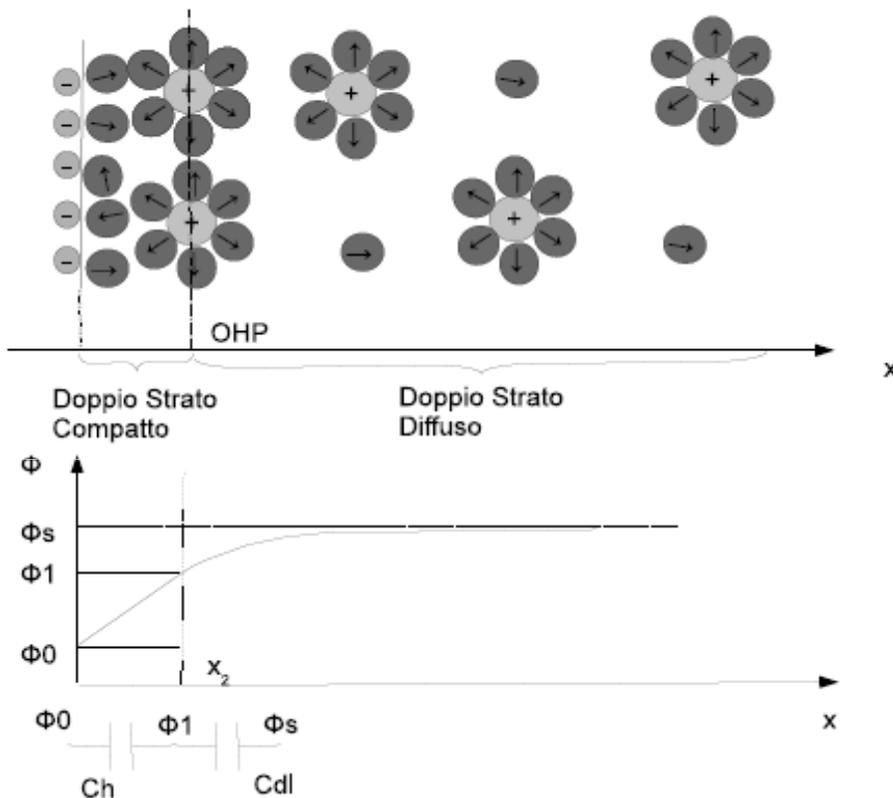
Differenza di potenziale tra metallo e soluzione

$$\phi_0 = \phi_m - \phi_s$$

Il Doppio Strato: Modello di Stern

Assunzioni:

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



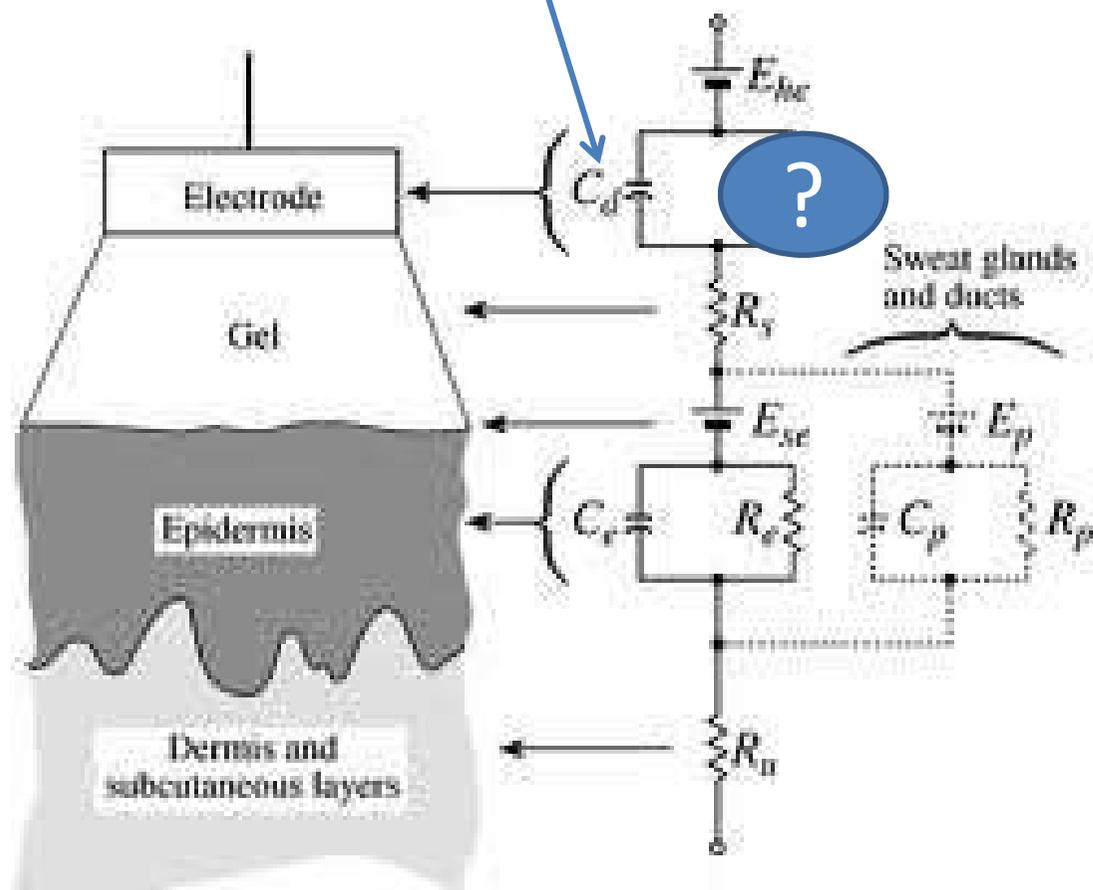
- per $0 < x < x_2$ non ci sono cariche elettriche, vale il modello di *Helmotz* con potenziale che varia **linearmente**

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

Il Doppio Strato: Capacità equivalente

C_d è la capacità differenziale totale ed è data da due contributi: la capacità differenziale di Helmutz (C_h), ovvero la capacità del doppio strato compatto, e la capacità differenziale del doppio strato diffuso C_{DL} . Vale la seguente equazione:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{DL}}$$



Impedenza dell'elettrodo: condizioni di non equilibrio elettrochimico

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

SI ha una sovratensione η 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:

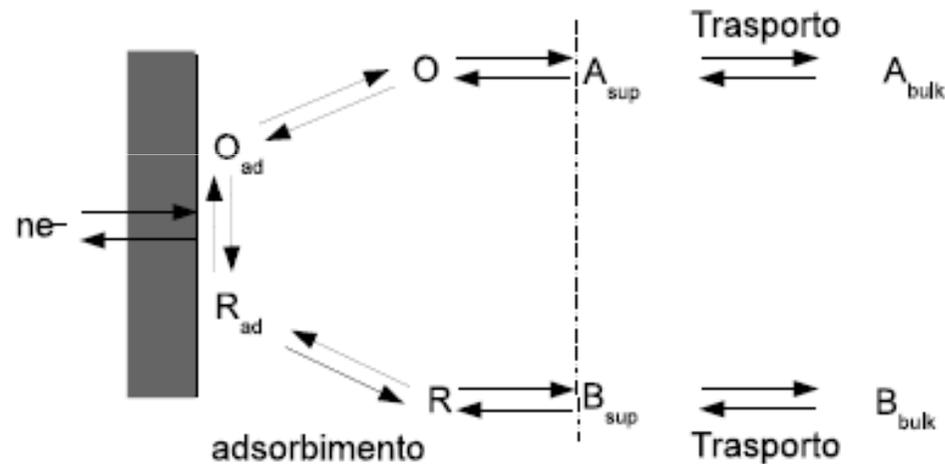
$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} \longrightarrow Z(t) = \left(\frac{\delta I}{\delta \eta} \right)^{-1}$$

Impedenza dell'elettrodo: condizioni di non equilibrio elettrochimico

Il sovrapotenziale elettrochimico può avere diversi contributi:

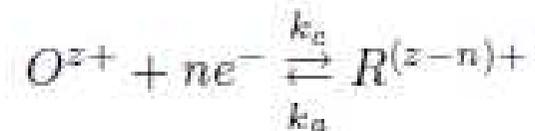
- trasferimento elettronico (η_t) dovuto a reazioni redox all'interfaccia elettrodo soluzione;
- reazione (η_r): dovuto a reazioni antecedenti alle redox che avvengono all'interfaccia;
- trasporto materia (η_d) dovuto allo spostamento dei reagenti verso l'interfaccia per gradienti di concentrazione (diffusione)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

Impedenza dell'elettrodo: condizioni di non equilibrio elettrochimico



Il sovrapotenziale elettrochimico può avere diversi contributi:

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



Impedenza dell'elettrodo

Condizione equilibrio:

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

Condizione di non equilibrio:

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

Equazione Buttler-Volmer

Impedenza dell'elettrodo: equazione di Buttler -Volmer

Dens.corrente catodica Vel. reazione catodica Costante vel. reaz. e concentrazione. catodica

$$j = j_a + J_c = nF(v_a - v_c) = nF(k_a C_R(0,t) - k_c C_O(0,t))$$

Dens. corrente anodica Vel. reazione anodica Costante vel. reaz. e conc. anodica

$$k_c = k^0 e^{-\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}}$$

$$k_a = k^0 e^{\frac{(1-\alpha) n F (E - E_0)}{RT}}$$

k^0 : vel. Reazione standard

α : coeff. Trasf. Elettronico [0-1, val.tipico 0.5]

$$j = nFk^0 \left(C_R(0,t) e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_0)}{RT}} - C_O(0,t) e^{-\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}} \right)$$

$c_O(0,t)$ e $C_R(0,t)$ sono diverse dalle rispettive concentrazioni nel Bulk C_O^* e C_R^* .

Eq. di Buttler –Volmer: ipotesi 1

Ipotesi: il trasferimento elettronico è lo stadio lento del processo elettrochimico. Sotto questa ipotesi le concentrazioni sulla superficie elettrodica sono esattamente quelle del bulk in quanto il rifornimento e l'allontanamento dall'elettrodo sono veloci. Per questo possiamo porre $C_R(0,t) = C_R^*$ e $C_O(0,t) = C_O^*$. Sostituendo E con $E_{eq} + \eta$ otteniamo:

$$j = nFk^0 e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq}-E_0)}{RT}} \left(C_R^* e^{\frac{nF(E_{eq}-E_0)}{RT}} e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - C_O^* e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$

All'equilibrio $\eta = 0$ e $j = 0$, allora:

$$C_R^* e^{\frac{nF(E_{eq}-E_0)}{RT}} - C_O^* = 0$$

Densità corrente di scambio

$$j_0 = nFk^0 C_O^* e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq}-E_0)}{RT}} = nFk^0 C_R^* e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E_{eq}-E_0)}{RT}}$$

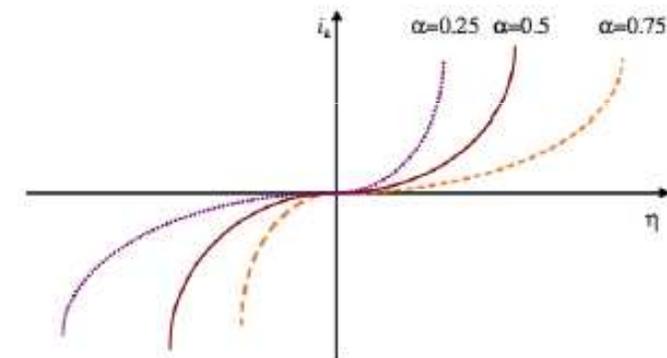
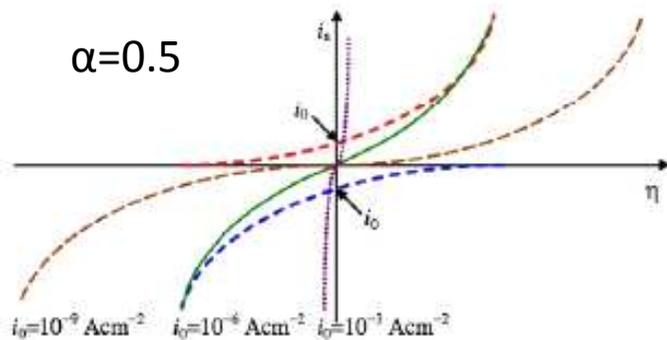
$$j = j_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$

Continua.....

Eq. di Buttler –Volmer: ipotesi 1

A. superficie dell'elettrodo

$$i = Aj = Aj_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right) = I_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$



I vantaggi della trattazione di Butler-Volmer sono :

- In condizioni di equilibrio si ricava l'equazione di Nernst
- Per grandi η si ottiene la legge di Tafel

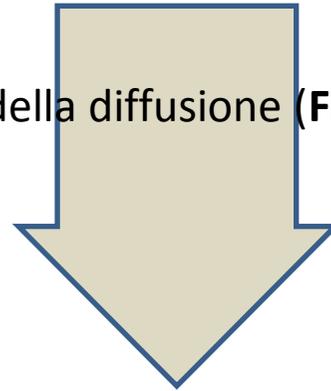
$$\eta = a + b \cdot \ln(|i|)$$

La corrente è può scorrere all'interfaccia è illimitata???

Impedenza dell'elettrodo: trasporto massa

Se la diffusione è il processo che determina la velocità di reazione (trasferimento elettronico molto veloce) il sovrapotenziale (η) sarà esclusivamente dovuto alla diffusione stessa (η_d). In generale la concentrazione di ioni nella vicinanza dell'elettrodo varia da un certo valore all'equilibrio fino a quasi zero quando la corrente raggiunge un valore massimo J_s .

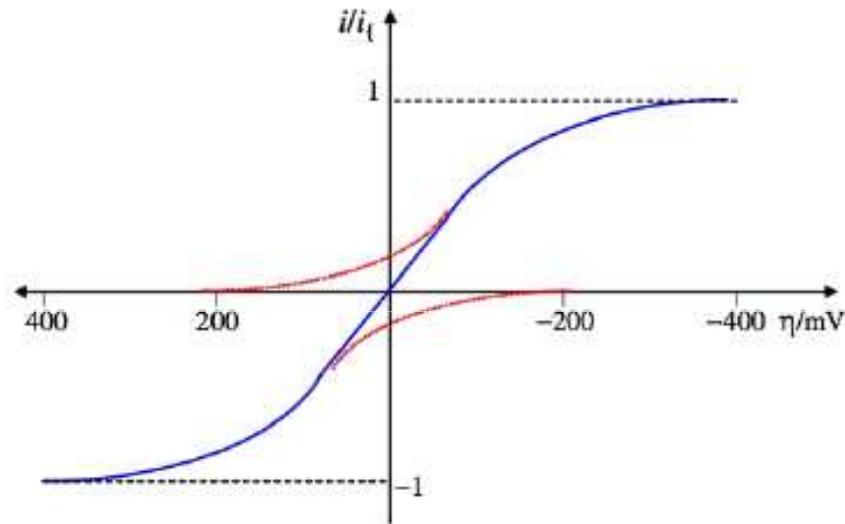
Leggi della diffusione (**Fick**)



$$|\eta| = \frac{-RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{J}{J_s} \right) \longrightarrow R_d = \frac{\delta\eta}{\delta I} \qquad R_d = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_s - I}$$

J_s rappresenta la corrente limite
(la corrente satura all'aumentare della sovratensione).

Impedenza dell'elettrodo: andamento teorico



Corrente in funzione del sovrapotenziale

In tratti lineari (sovrapotenziale ridotto) si può considerare come una resistenza

$$\frac{\delta I}{\delta \eta} = I_0 \left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} e^{\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT}} + \frac{\alpha nF}{RT} e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$

Impedenza dell'elettrodo: andamento teorico

$$\frac{\delta I}{\delta \eta} = I_0 \left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} + \frac{\alpha nF}{RT} e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$$

$$\eta \ll \frac{RT}{\alpha nF}$$

$$\eta \gg \frac{RT}{\alpha nF}$$

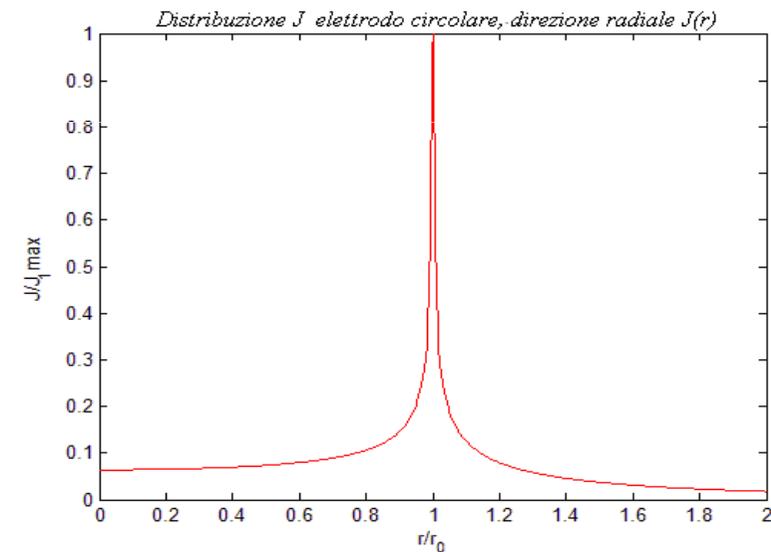
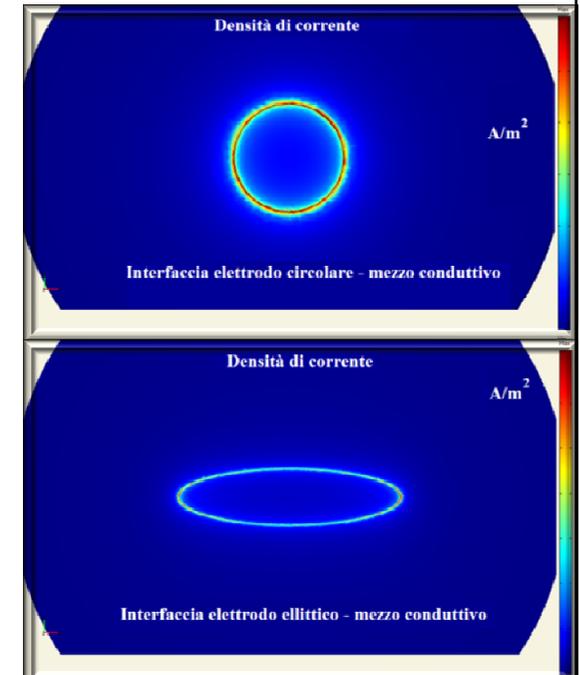
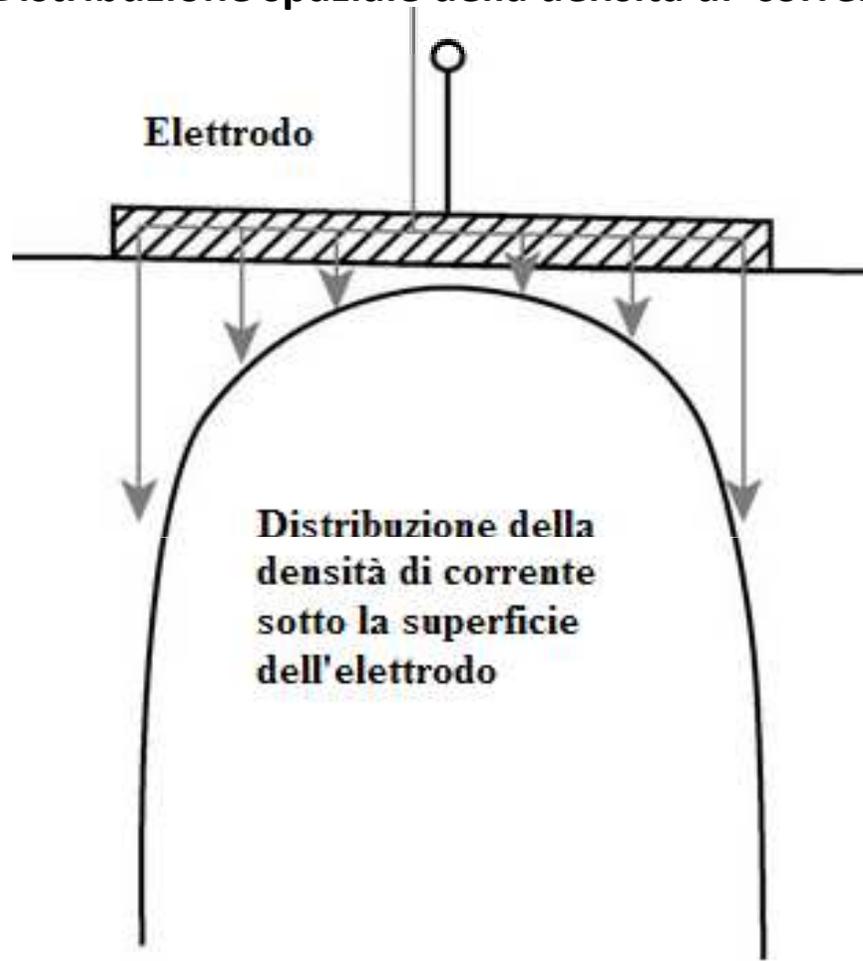
$$\frac{\delta I}{\delta \eta} = I_0 \frac{nF}{RT} \quad R_t = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0}$$

$$\frac{\delta I}{\delta \eta} = \frac{\alpha nF}{RT} I \quad R_t = \frac{RT}{\alpha nF} \frac{1}{I}$$

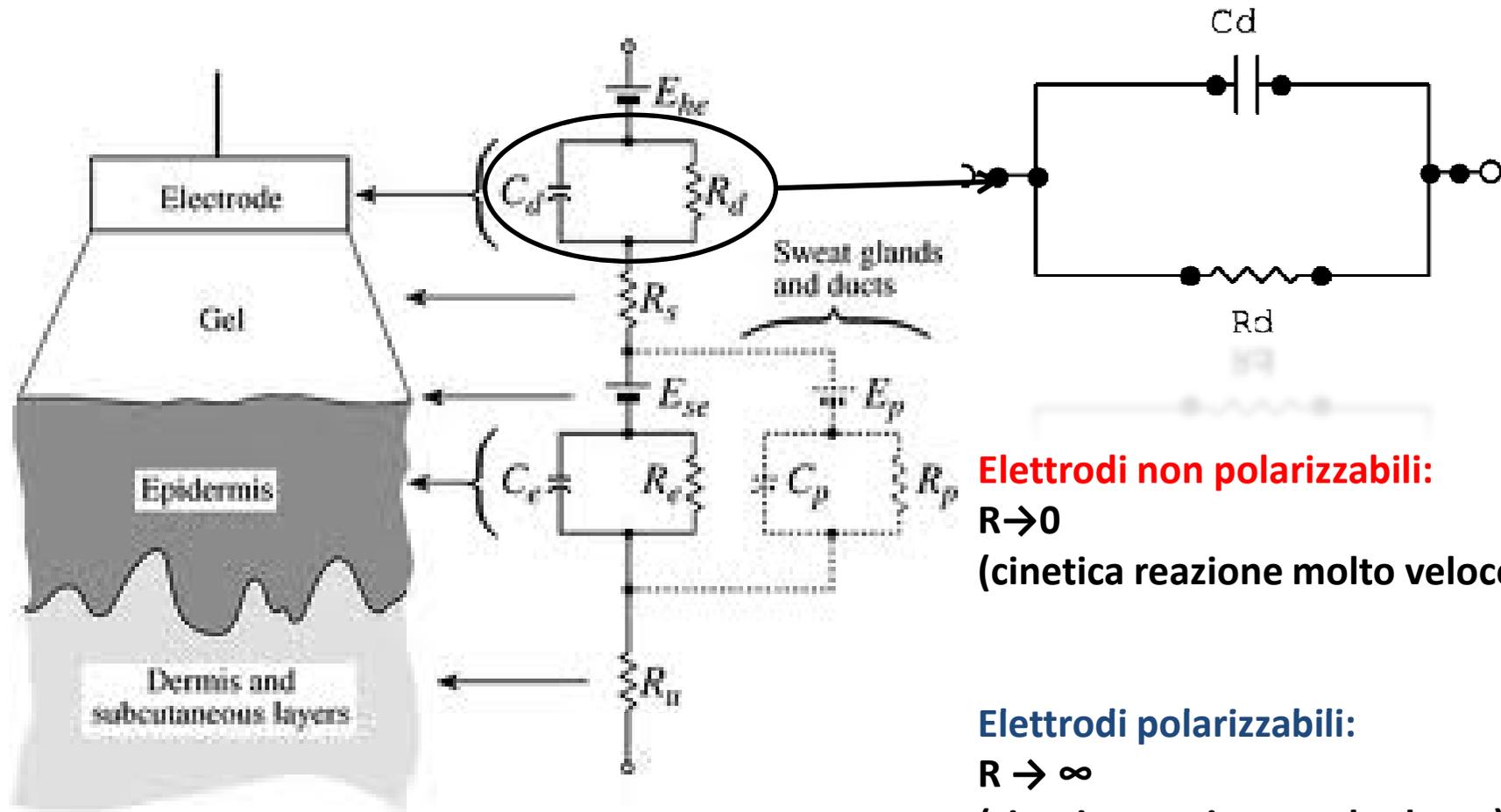
Impedenza dell'elettrodo: distribuzione di corrente

1) $R_{\text{contatto}} \propto 1/\text{Area}$

2) Distribuzione spaziale della densità di corrente (effetto bordo)



Impedenza dell'elettrodo



Per bio-potenziali è valida la relazione :

$$R_d = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad j_0 = nFk^0 C_O^* e^{-\frac{\alpha nF(E_{eq} - E_0)}{RT}} = nFk^0 C_R^* e^{-\frac{(1-\alpha)nF(E_{eq} - E_0)}{RT}}$$

Impedenza dell'elettrodo: Modello Wargurg

Sperimentalmente si riscontra che l'impedenza di un elettrodo al variare della frequenza di stimolazione (sinusoide) non può essere spiegata da un modello con capacità e resistenza indipendenti dalle frequenza.

In particolare Warburg ha dimostrato che, quando la corrente è controllata dalla diffusione, l'impedenza dell'elettrodo è data dalla serie di due elementi (R_d^s e C_d^s) che hanno il seguente valore:

$$R_d^s = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \frac{1}{C_0 \sqrt{D}}$$

$$C_d^s = \frac{n^2 F^2}{RT} \sqrt{\frac{2}{\omega}} C_0 \sqrt{D}$$

dove D è il coefficiente di diffusione, $\omega = 2\pi f$ è la pulsazione angolare e C_0 è la concentrazione degli ioni in condizioni di equilibrio. Dalle equazioni riportate sopra possiamo ricavare:

$$R_d^s C_d^s = \frac{1}{\omega}$$

In questo modo l'impedenza di Warburg può essere scritta come:

$$Z_w = R_d^s + \frac{1}{j\omega C_d^s} = R_d^s(1 - j)$$

abbiamo dunque

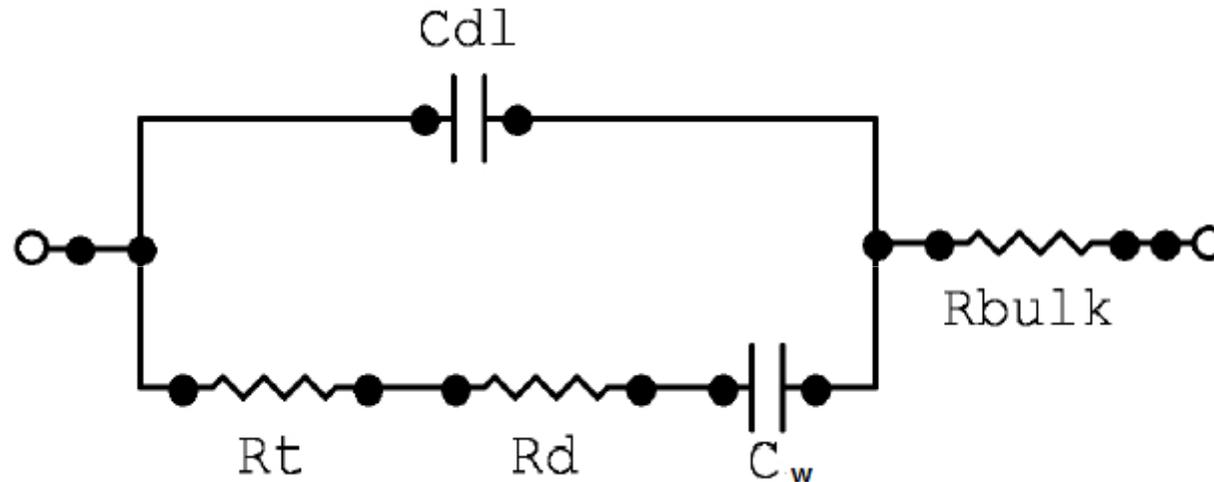
$$|Z_w| \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}}$$

Impedenza dell'elettrodo: Modello Wargurg

La teoria di Warburg è valida se sono rispettate le seguenti ipotesi:

- condizioni vicine all'equilibrio (correnti basse);
- una singola specie ionica partecipa alla reazione;
- l'onda di concentrazione penetra nel bulk per una profondità
- trascurabile rispetto all'estensione del doppio strato diffuso

Impedenza dell'elettrodo: Modello Completo



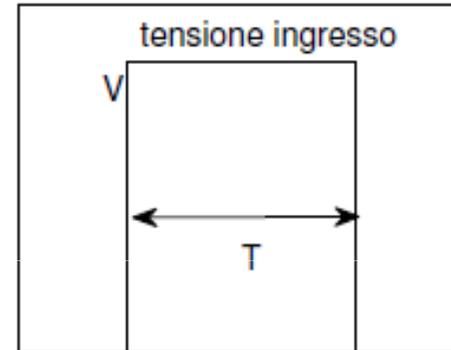
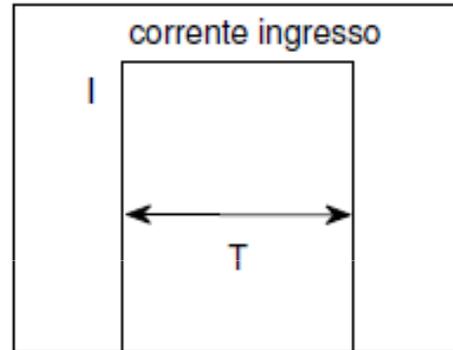
- capacità di doppio strato C_{dl} in parallelo alla serie delle impedenze dovute a trasferimento elettronico e diffusione;
- resistenza dovuta al trasferimento elettronico in serie all'impedenza dovuta alla diffusione (modello Wargurg);
- ulteriore elemento resistivo in serie che descrive la conducibilità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

Risposta elettrodi per stimolazioni non sinusoidali

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 $I \cdot R_{\text{bulk}}$.

In questo modo, conoscendo la corrente in ingresso, è possibile determinare $I \cdot R_{\text{bulk}}$. Appena dopo il fronte, quando la corrente nell'impedenza di Warburg è piccola, la pendenza iniziale della curva è data da 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 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.

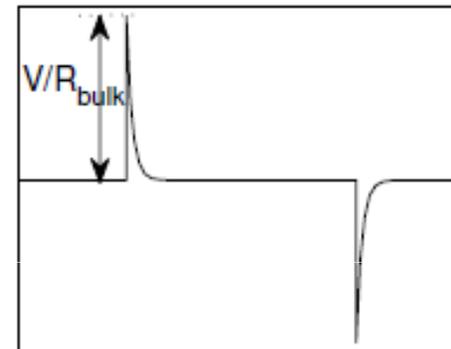
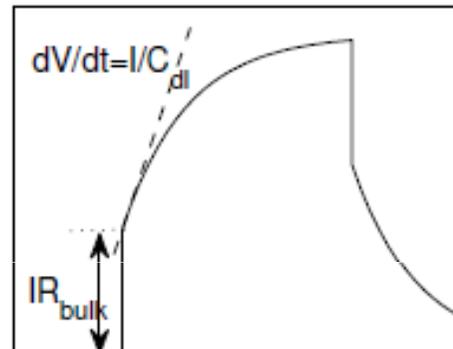
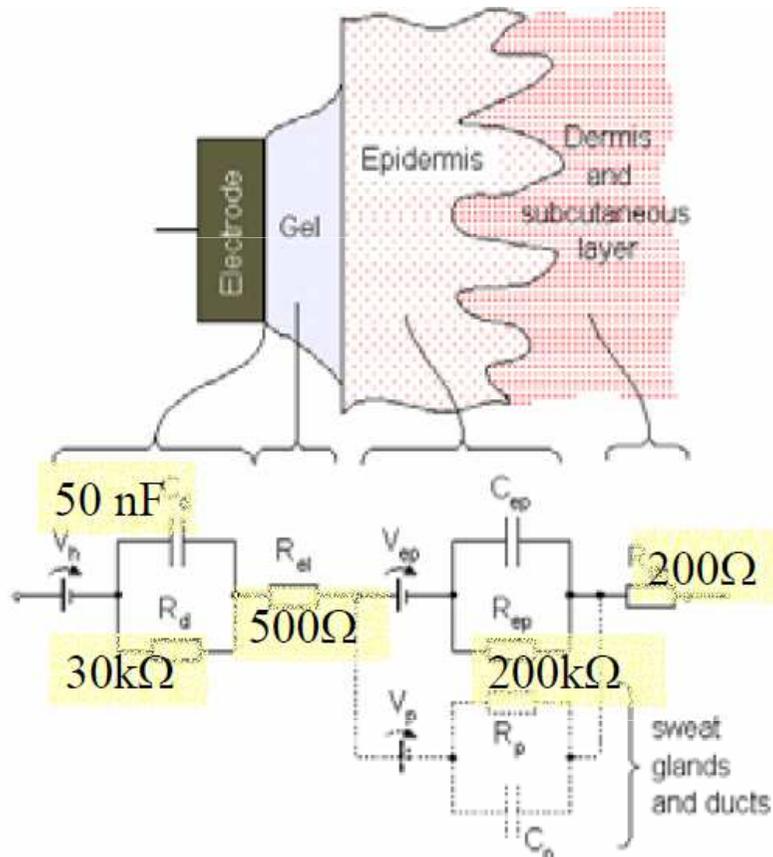


Figura: Risposta a impulsi di corrente e tensione

Un esempio

Acquisizione ECG con elettrodo a contatto con la pelle

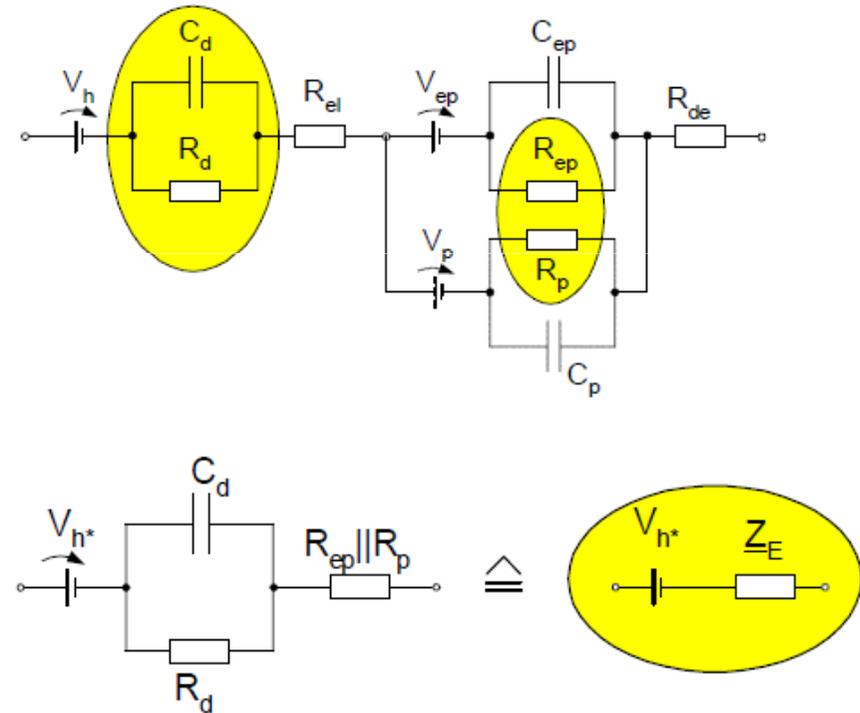


simplified equivalent circuit

Results:

– high impedance Z_E

- interference with main power-lines (!!)
- potential divider with R_{input}
- frequency dependant



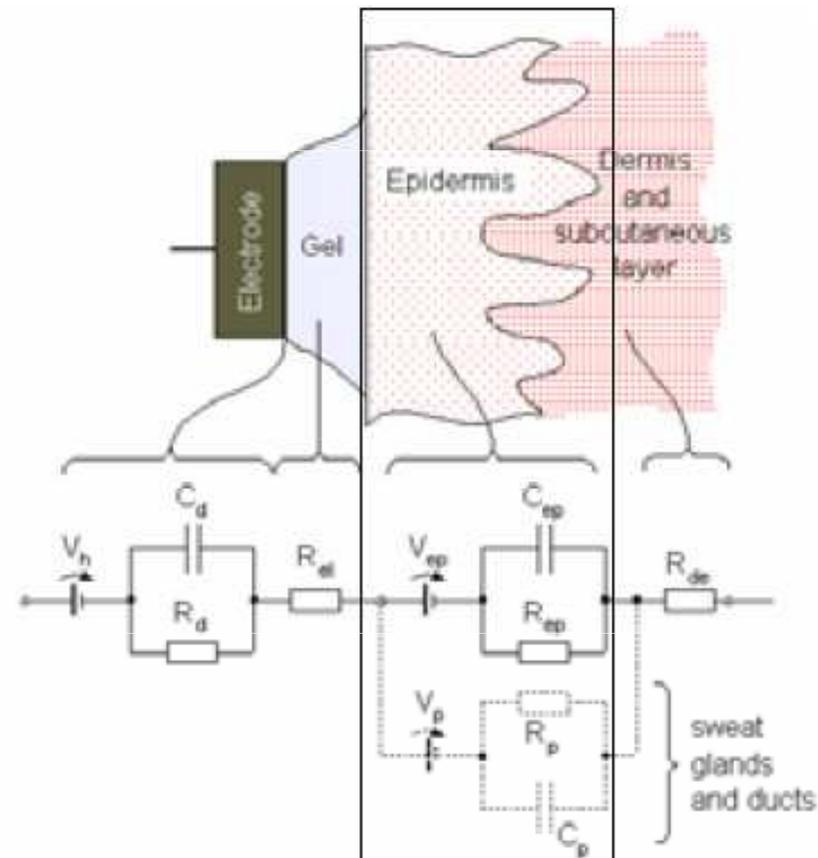
– changing voltage V_{h^*}

- influenced by local concentration
- saturation of amplifier
- motion artefacts by changing the gel-skin potential

Aspetti pratici

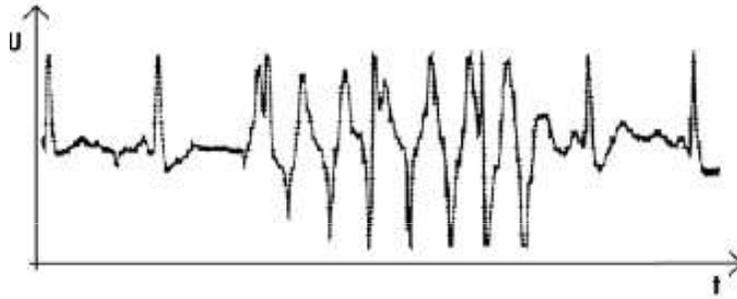
Electrode-skin interface

- in potential recordings effect of epidermis must be minimized:
remove the death layer
⇒ decrease in motion artefact



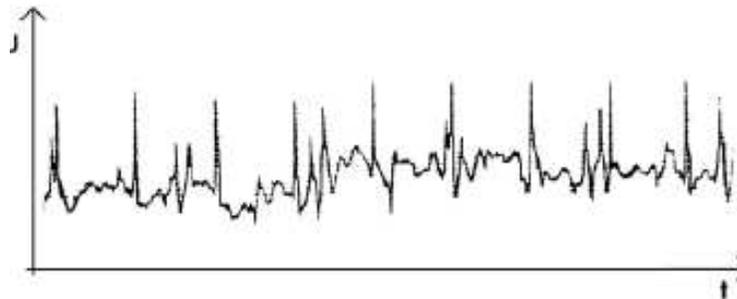
Aspetti pratici

Biomedical Basics

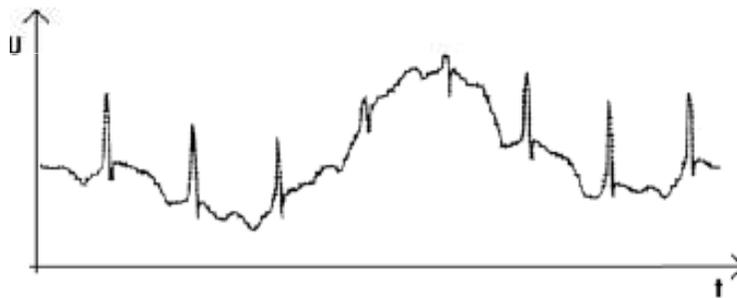


ECG artifacts:

Slow movement



Quick extra cardiac
muscle movement

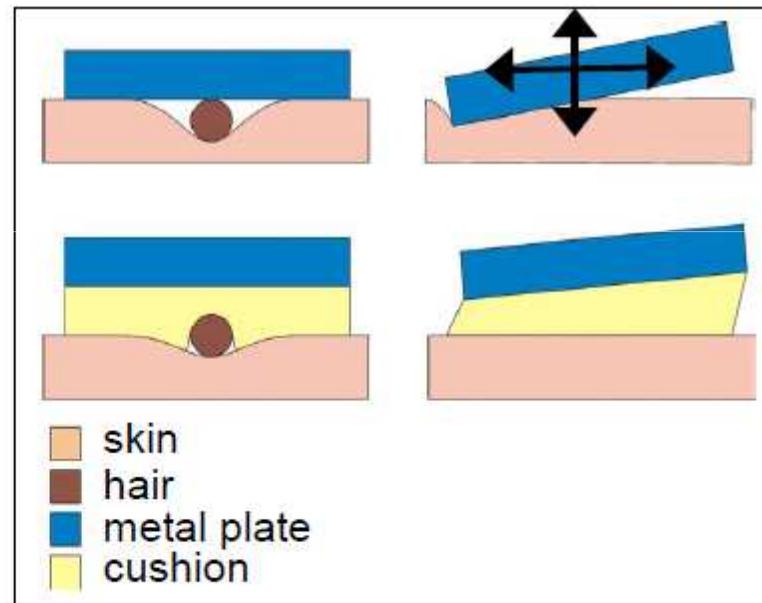


Zero line fluctuation:
very slow movement,
breathing

Aspetti pratici

Soft Electrodes

- **Metal plate electrode**
 - Hairs, uneven skin
 - Gaps of 300 μm
 - Reduced contact area
 - Contact loss in movement
-
- **Soft electrode contact**
 - Improved contact area
 - Decreased impedance
 - Contact maintained during movements
 - Decrease of movement artifacts

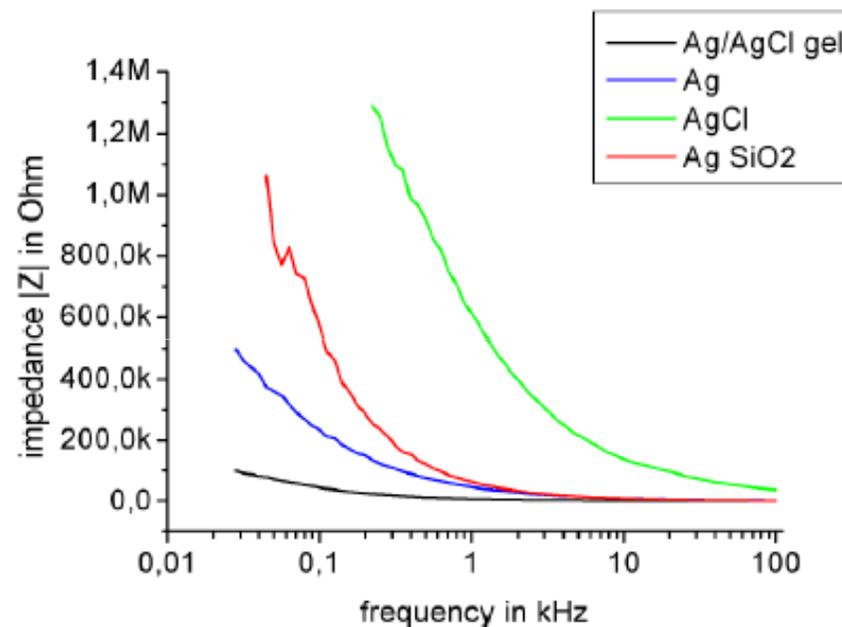


Aspetti pratici

Contact Impedance

Comparison different types of stiff electrodes vs. wet electrode

- Wet Ag/AgCl gel electrode – low impedance
- Dry Ag/AgCl electrode – high impedance
- Ag SiO₂ electrode – room for improvement



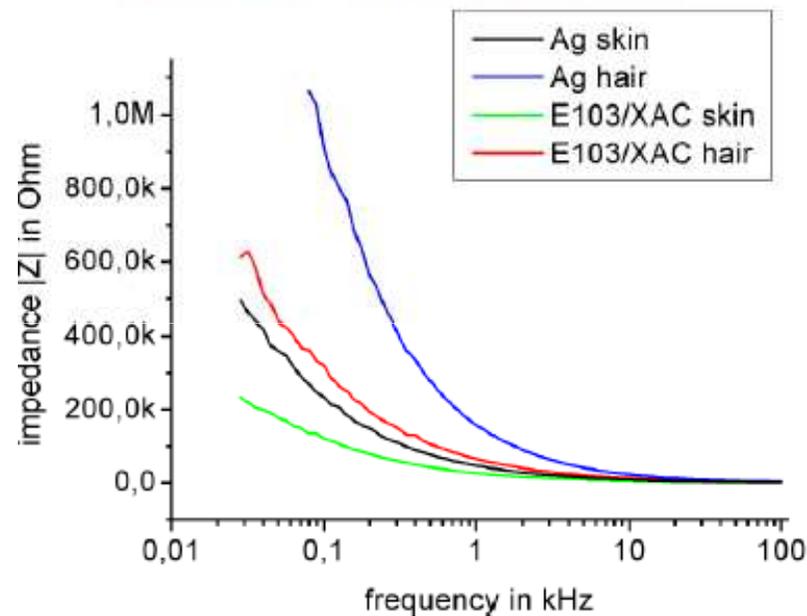
*Impedance as
function of frequency
on hairless skin*

Aspetti pratici

Contact Impedance

Foam electrodes vs. rigid metal plate electrodes

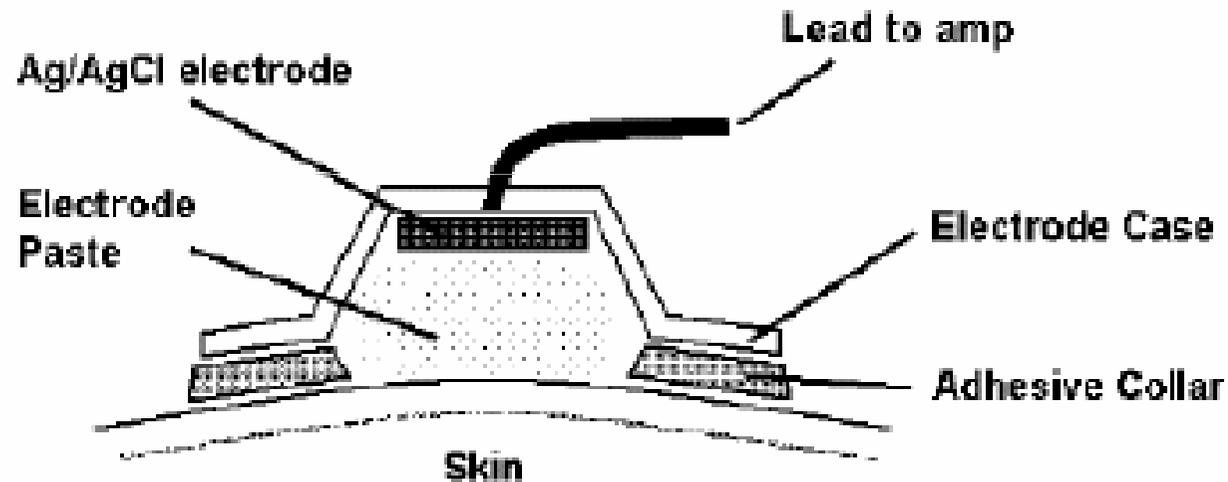
- E103/XAC: Closed pores, thickness 3 mm
- Lower impedance than stiff metal plates
- Similar to wet gel electrodes



Impedance as function of frequency on hairy skin and hairless skin

Aspetti pratici

- limitation of motion artefact
 - good adhesive connection to skin
 - skin cleaning
 - floating electrode



NOTE PER L'USO PRATICO DEGLI ELETTRODI

- Parte di elettrodo a contatto con elettrolita deve essere di 1 unico materiale per impedire: corrosioni, potenziali $\frac{1}{2}$ cella
- Usare due elettrodi dello stesso materiale per avere il medesimo potenziale di $\frac{1}{2}$ cella, così $\Delta V \sim 0$
- Z_{in} amplificatore elevata

Deriva (drift) elettrodi:

Ag-AgCl: forte all'inizio (per cariche residue che si scaricano su Z_{in})
=> tenere elettrodi in corto in soluzione salina, poi dopo 15'-20'
=> $<10\mu\text{V/s}$ e tende a zero

Rame: come Ag-AgCl ma mantiene un offset residuo $\sim 5\text{mV}$ dopo 15'

Acciaio inox: cala sino a 6mV (dopo $\sim 10'$) poi diventa erratico ($5\text{-}30\text{mV}$)

Rumore:

Ag-AgCl $< 5\mu\text{V}$, **Rame** $\sim 100\mu\text{V}$
acciaio inox $\sim 20\mu\text{V}$ ma con spike anche $> 100\mu\text{V}$

Aspetti pratici: elettrodi Ag-AgCl

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

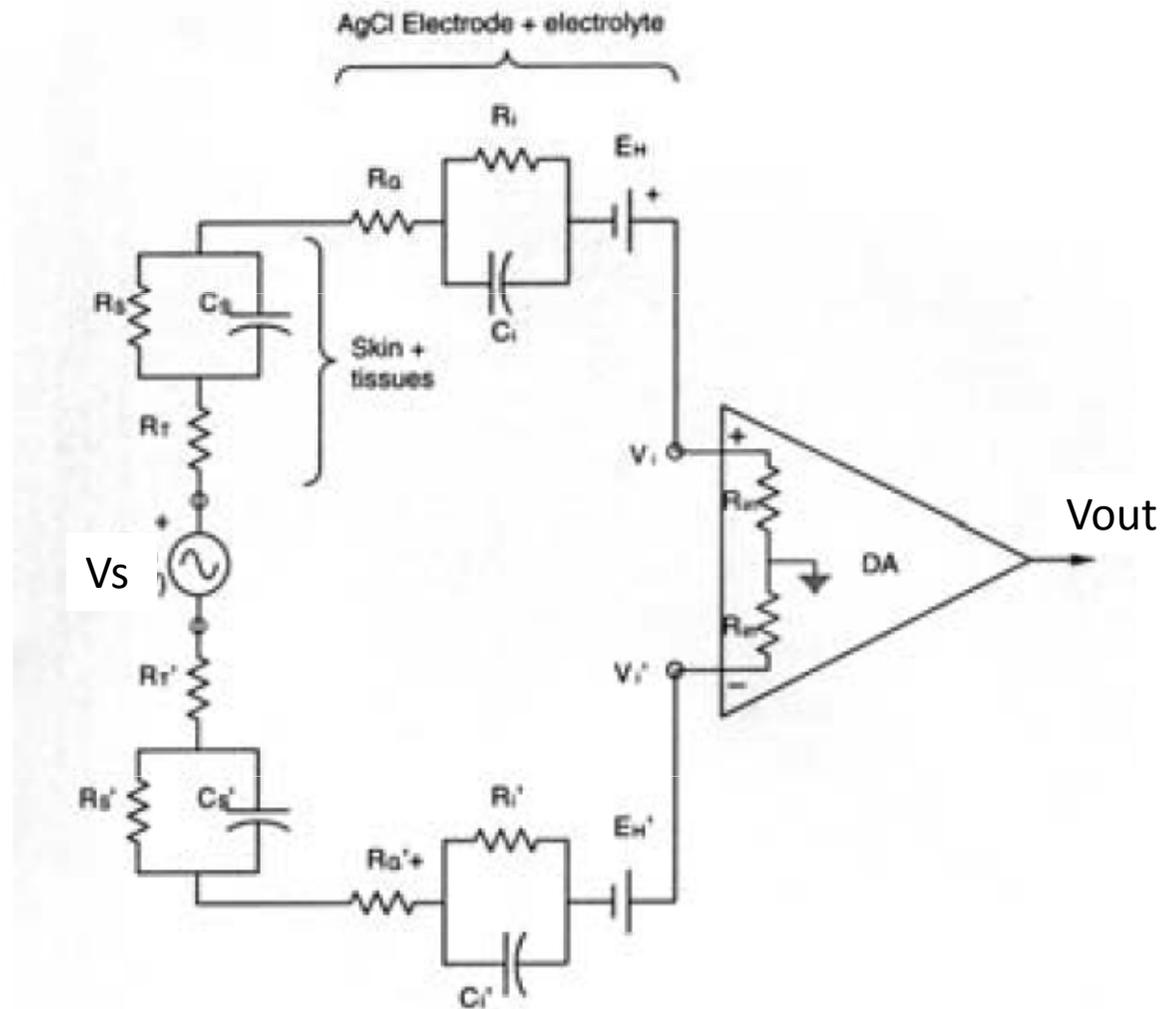
-**Affidabile** : Due elettrodi preparati accuratamente ed immersi nella stessa soluzione hanno potenziali che differiscono di meno di **50 pV**, e questa differenza varia di meno di **10 μV** dopo un lungo intervallo di tempo. [Usato anche per microelettrodi]

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

Alcuni biopotenziali

Variabile misurata o tecnica di misura	Campo dei valori in ampiezza della variabile (tipico range di misura)	Campo utile di frequenza del segnale misurato (Hz)
	VARIABILI ELETTRICHE e MAGNETICHE	
Potenziali nervosi	0.01 - 3 mV	0 - 10 ⁴
Elettrocardiografia (ECG)	0.5 - 4 mV	0.01 - 250
Elettroencefalografia (EEG)	5 - 300 μ V	0 - 150
Elettrogastrografia (EGG)	10 - 1000 μ V	0 - 1
Elettromiografia (EMG)	0.1 - 5 mV	0 - 10 ⁴
Potenziali evocati visivi		
EOG	50 - 3500 μ V	0 - 50
ERG	0 - 900 μ V	0 - 50

A complete equivalent circuit for ECG recording



V_{out} ($A=1$) è una piccola frazione di V_s , frazione che varia in funzione di V_s e dal comportamento di tutti gli elementi posti nella catena di acquisizione

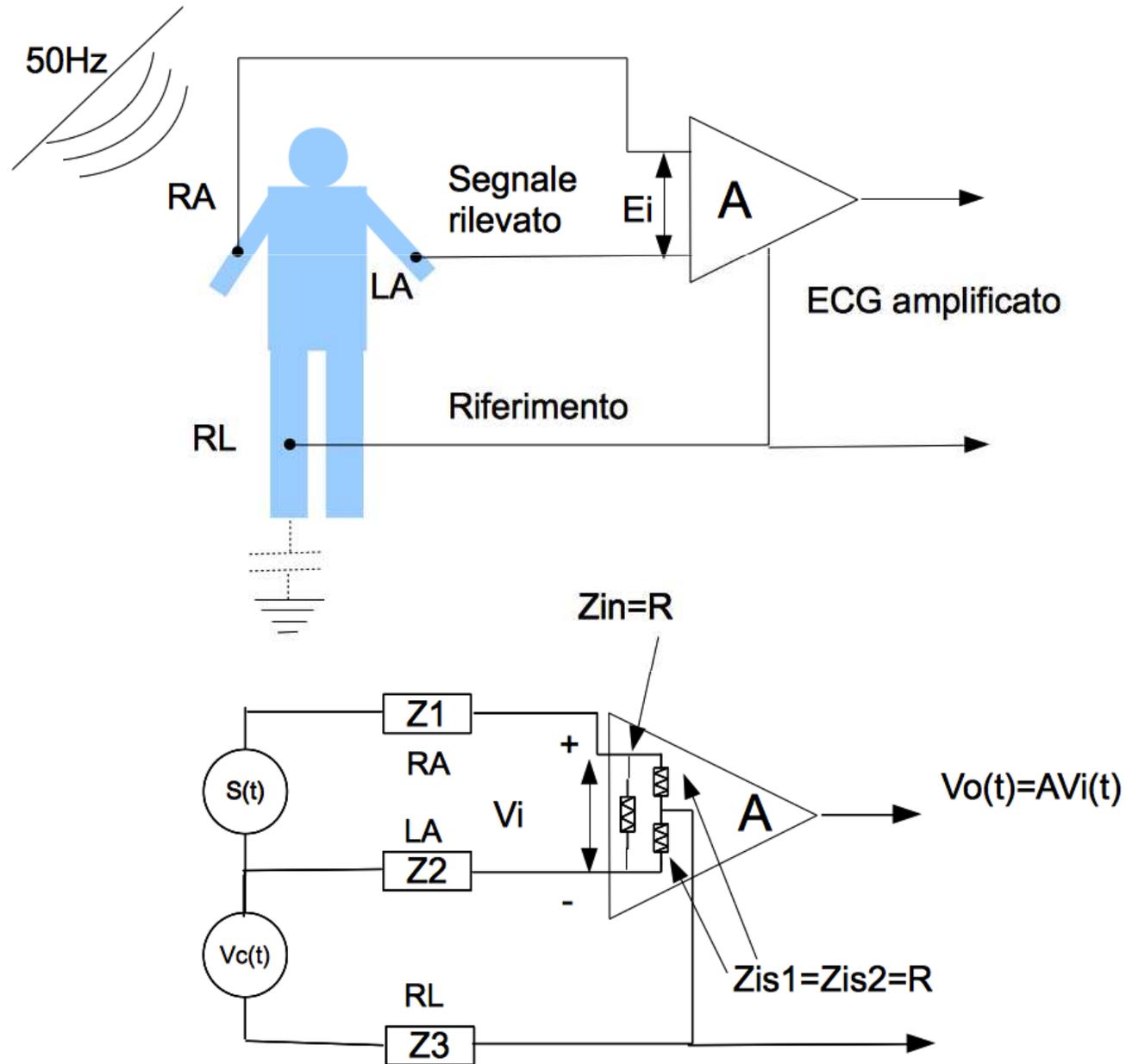
Esercitazione 1

Determinare l'uscita di una classica misurazione del segnale cardiografico tramite bioelettrodi. Discutere i seguenti aspetti:

- Effetto di elettrodo polarizzabile ideale
- Effetto di un elettrodo non polarizzabile ideale
- Effetto di uno squilibrio nell'impedenza

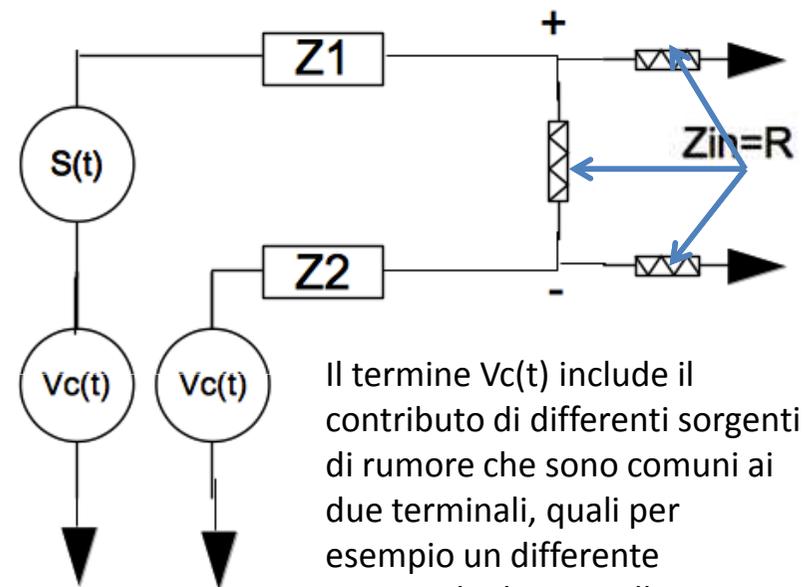
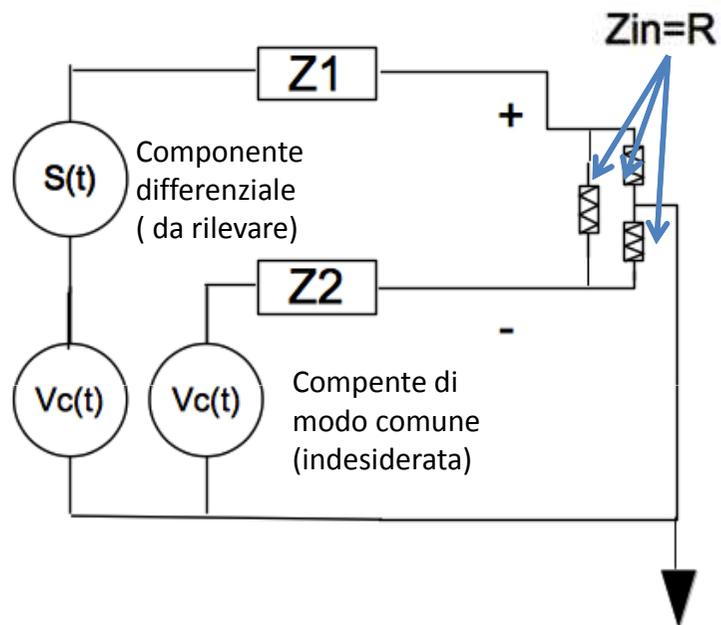
Si considerino l'impedenza di ingresso (Z_{in}) e di isolamento (Z_{is} , nodo comune) pari a $2R$ (R ordine dei $100\text{M}\Omega$)

Schematizzazione problema



Risoluzione del circuito

- Il circuito può essere scomposto come riportato in seguito (trascurando Z_3)



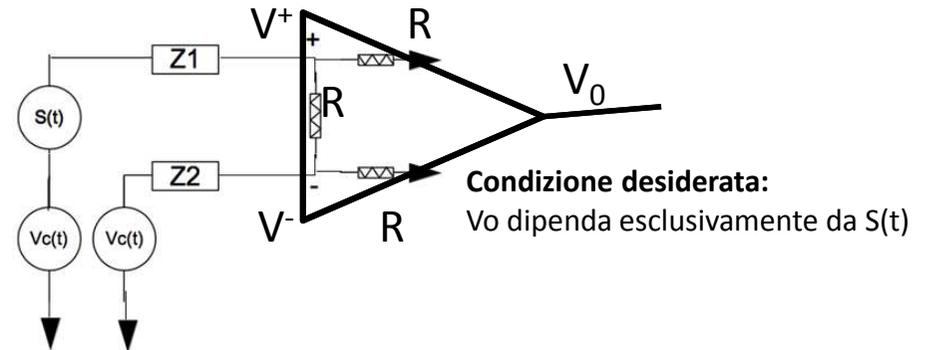
Il termine $V_c(t)$ include il contributo di differenti sorgenti di rumore che sono comuni ai due terminali, quali per esempio un differente potenziale di semicella tra i due elettrodi, un'interferenza dovuta ad ad altra strumentazione elettronica, etc.

Risoluzione del circuito

- Applicando la sovrapposizione degli effetti si ottiene

$$V^+ = (V_c(t) + S(t)) \cdot \frac{R}{R + Z_1}$$

$$V^- = V_c(t) \cdot \frac{R}{R + Z_2}$$



$$V_o(t) = A \cdot (V^+ - V^-) = A \cdot \underbrace{\frac{R}{R + Z_1}}_{\text{Contributo del segnale differenziale}} \cdot S(t) + A \left(\frac{R}{R + Z_1} - \frac{R}{R + Z_2} \right) \cdot V_c(t)$$

Fattori di amplificazione dovute alle impedenze di contatto e quelle d'ingresso dell'amplificatore

$$k_1 = \frac{R}{R + Z_1}$$

$$k_2 = \frac{R}{R + Z_1} - \frac{R}{R + Z_2}$$

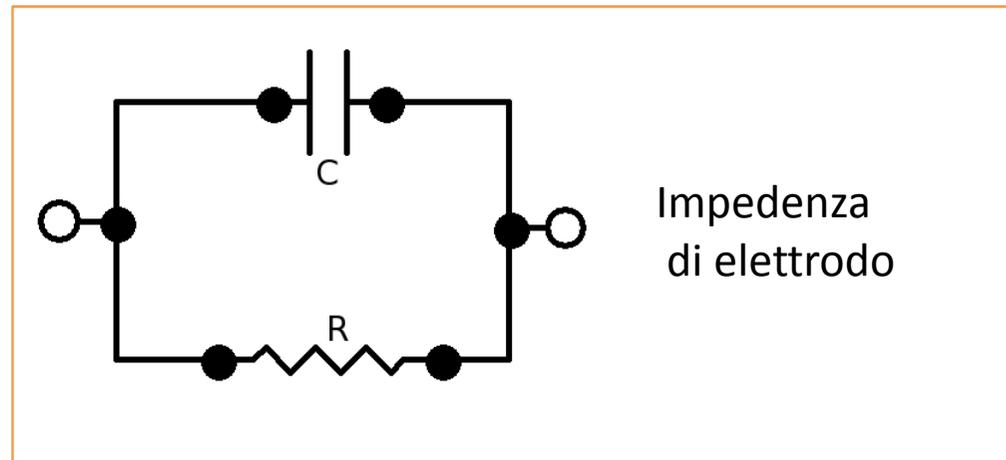
Ipotesi

$$\frac{Z_1}{Z_1 + R} = \frac{Z_2}{Z_2 + R} \approx 0$$

Effetto impedenza di elettrodo

$$V_o(t) = A \cdot (V^+ - V^-) = A \cdot \frac{R}{R + Z_1} \cdot S(t) + A \left(\frac{R}{R + Z_1} - \frac{R}{R + Z_2} \right) \cdot V_c(t)$$

$$k_1 = \frac{R}{R + Z_1} \quad Z_1(s) = \frac{R}{RCs + 1}$$



Ipotesi: $Z_1 = Z_2$

Si assumono i due elettrodi con la medesima impedenza quindi sparisce il contributo di V_c a V_o

$$V_o(t) = A \cdot (V^+ - V^-) = A \cdot \frac{R}{R + Z_1} \cdot S(t) + A \left(\frac{R}{R + Z_1} - \frac{R}{R + Z_1} \right) \cdot V_c(t)$$

Esplicitiamo Z_1 in funzione di parametri C_1 e R_1

$$\frac{V_o(s)}{S(s)} = F(s) = A \cdot k_1(s) = A \cdot \frac{R(R_1 C_1 s + 1)}{R R_1 C_1 s + R + R_1}$$

Comportamento in frequenza

Funzione di trasferimento (assumendo identiche le impedenze di contatto dei due elettrodi)

$$F(s) = A \frac{R(R_1 C_1 s + 1)}{R R_1 C_1 s + R + R_1} = A \frac{R}{R + R_1} \left(\frac{R R_1 C_1}{R + R_1} s + 1 \right)$$

Zero in $1/R_1 C_1$

$$G_0 = A \frac{R}{R + R_1}$$

Polo in $(R + R_1)/(R R_1 C_1)$

- Se R molto elevata rispetto a R1 ($R \gg R_1$) polo e zero si elidono e $G_0 \rightarrow A$
Esempio: Considerando $C = 0.1 \mu\text{F}$, $R_1 = 100 \Omega$, $R = 100 \text{M}\Omega$, $\omega_z \approx \omega_p \approx 100 \text{k rad/s}$ (16kHz)
(effetto dell'elevata impedenza di ingresso dell'amplificatore da strumentazione)

Effetto impedenza di elettrodo

1. Elettrodo polarizzabile ideale

– R1 molto grande -> solo capacitivo

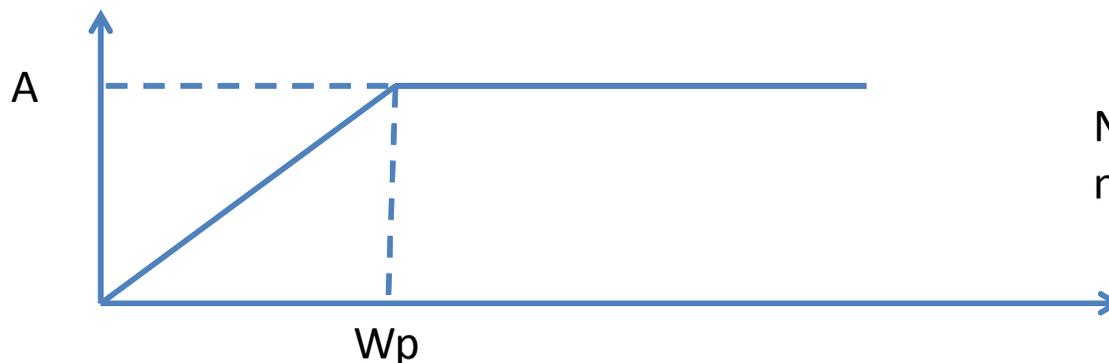
$$Z_i(s) = \frac{1}{C_1 s} \quad k_1(s) = \frac{R}{R + Z_1(s)} = \frac{RC_1 s}{RC_1 s + 1}$$

$$F(s) = A \frac{RC_1 s}{RC_1 s + 1}$$

Zero nell'origine, le basse frequenze vengono attenuate, non passa la continua

Polo in $1/(RC_1)$

- Esempio: Considerando $C=0.1\mu\text{F}$, $R=100\text{M}\Omega$, $\omega_p \approx 0.1000 \text{ rad/s}$ (0.06Hz)



N.B: per frequenze alte non c'è attenuazione

Effetto impedenza di elettrodo

2. Elettrodo non polarizzabile ideale

– C1 molto piccola -> solo resistivo

$$Z_i(s) = R_{\gamma} \quad k_1(s) = \frac{R}{R + Z_1(s)} = \frac{R}{R + R_{\gamma}} \approx 1$$

$$F(s) = A \frac{R}{R + R_{\gamma}} \approx A$$

La $F(s)$ è costante e
l'attenuazione è molto
bassa

Materiale didattico

- La presentazione si basa su:
- -dispensa “Bioelettrodi”, corso di Dispositivi Minimamente Invasivi -Ing. Alessandro Tognetti
- - materiale corso “Biosensori”-Ing. Mazzei Daniele
- .-Biopotential recording system: Biopotential electrodes .
“BEST 2004: Bioelectric Signals”