ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ЭЛЕКТРОДАХ ПРИ ЭЛЕКТРОПУНКТУРНОЙ ДИАГНОСТИКЕ

СООБЩЕНИЕ 2. ПЕРЕМЕННЫЙ ТОК

М.Ю. Готовский, Ю.Ф. Перов

Центр интеллектуальных медицинских систем «ИМЕДИС» (г. Москва)

Electrochemical processes at electrodes during electropunctural diagnostics. Publication 2. Alternating current

M.Yu. Gotovskiy, Yu.F. Perov

Center of intellectual medical systems «IMEDIS» (Moscow, Russia)

РЕЗЮМЕ

В аналитическом обзоре рассмотрены электрохимические процессы, протекающие на электродах при электропунктурной диагностике на границе раздела «измерительный электрод-электролит» в условиях прохождения переменного тока. Проведена современная оценка влияния и роли этих процессов при измерениях электрических свойств кожи на переменном электрическом токе.

Ключевые слова: *электропунктурная диагностика, электрохимические электродные процессы, переменный ток, контакт электрод-кожа, электродная поляризация, методы исключения электродной поляризации.*

RESUME

The analytical review examines electrochemical processes occurring at the electrodes during electropunctural diagnostics on the interface "measuring electrode-electrolyte" while alternating current flows. Modern assessment of the influence and the role of these processes in the measurement of electrical properties of the skin on alternating electric current is carried out.

Keywords: *electropunctural diagnostics, electrochemical processes at electrodes, alternating current, skin-electrode interface, electrode polarization, methods for exclusion of electrode polarization.*

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей тенденцией развития электропунктурной диагностики (ЭПД) является ее постепенное превращение из полуколичественного метода в более точный – количественный. Благодаря этому возрастает диагностическая эффективность ЭПД, так как новые принципы измерений, направленные на количественное изучение электрических свойств кожи в определенных ее точках, позволяют раскрыть те механизмы, которые лежат в основе этого метода [1]. Все это дает возможность приблизиться к их количественному описанию и вскрыть общие физиологические закономерности и физико-химические механизмы, лежащие в основе ЭПД. Общепринятый подход к измерению электрических свойства кожи, за редким исключением, не принимает во внимание те электрохимические процессы, которые протекают на электродах в системе «измерительный электрод-кожа». В подавляющем числе публикаций рассматриваются, как правило, процессы, происходящие преимущественно на измерительных электродах при регистрации биопотенциалов [2]. Между тем, игнорирование этих процессов вносит значительные погрешности в измеряемые величины, которые могут существенно исказить полученные результаты и повлиять на качество ЭПД.

Систематических исследований тех электрохимических процессов, которые происходят на измерительных электродах в области контакта с кожей при ЭПД, крайне мало. Можно полагать, что настоящая статья, являющаяся продолжением ранее опубликованной [3], в которой рассматриваются электрохимические процессы на границе раздела – «измерительный электрод-электролит» на переменном токе при ЭПД в какой-то степени будет способствовать развитию этих исследований.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ЭЛЕКТРОДАХ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

В основе применения переменного электрического тока при ЭПД лежит изучение ответной реакции, или отклика, кожи в ее определенной точке на приложенное воздействие. Количественной характеристикой в этом случае служит комплексное электрическое сопротивление, складывающееся из сопротивления и емкости на частоте переменного электрического тока. Следует отметить, что измерения электрических свойств кожи на переменном токе являются более информативными, чем на постоянном, поскольку переменный ток распространяется через кожу и глубокие ткани тела, а постоянный – преимущественно по поверхности [4].

В связи с этим, было выполнено множество измерений электрической свойств кожи на переменном токе, однако, было обнаружено, что измеренная величина значительно варьирует и сложным образом зависит от разности потенциалов, величины тока, частоты, размеров электродов, расстояния между ними, времени измерения и других трудно учитываемых показателей. Поэтому в целях получения воспроизводимых и информативных показателей стали применяться различные методические приемы, которые могли быть использованы только на переменном токе, например, измерения величины электрических потерь в коже (фазовый угол) [5], его зависимость от частоты [6], а также и математические методы – Боде-анализ [7], преобразование Лапласа [8] и т.д. Особенно показательными следует считать результаты измерений M. Reichmanis, A.A. Marino и R.O. Becker, которые применили преобразование Лапласа к анализу корреляции электрических свойств точек акупунктуры меридиана толстой кишки Хэ-гу (Li 4) и Чжоу-ляо (Li 12) [9] и меридиана сердца Шао-хай (H 3) и Лин-дао (H 7) [10, 11]. С этой целью проводились измерения электрических свойств (величины сопротивления и емкости) кожи в точках акупунктуры и в ее контрольных точках на частотах до 1 МГц и оценивалась корреляция между ними. Во всех случаях выполненных измерений величины сопротивления в точках акупунктуры были статистически достоверно ниже, чем в контрольных точках кожи, что и подтвердило одну из основополагающих точек зрения ЭПД.

Одним из значимых факторов, влияющих на результаты измерений на переменном токе, является поляризация электродов на границе раздела «электрод-поверхность кожи», точнее «металл-электролит». При прохождении переменного тока между током и напряжением происходит сдвиг фаз, что позволяет рассматривать полное сопротивление этой границы раздела как сумму активных и реактивных составляющих [12]. Величина этих составляющих, а также и соотношение между ними определяется свойствами электрода и находящегося с ним в контакте электролита и процессами, протекающими на границе раздела фаз при прохождении тока. Электрическим эквивалентом в этом случае может служить параллельное либо последовательное включение сопротивления и емкости. В качестве емкости принимается двойной электрический слой, что приводит к сдвигу фаз между током и напряжением для синусоидального переменного напряжения. Количественной характеристикой протекающих на электродах электрохимических процессов служит комплексное сопротивление (импеданс), которое в процессе измерений включается последовательно с электродами. В результате этого при ЭПД в результаты измерений неопределенным образом входит поляризационный импеданс электродов, величина которого при определенном соотношении параметров может быть сравнима или даже превышать измеренные результаты электрических параметров кожи.

Переменный ток через границу раздела «электрод-электролит» может проходить двумя разными путями, которые зависят от вида электрода – поляризуемый или неполяризуемый. Подавляющее число электродов, которые используются при ЭПД, представляют собой металл, погруженный в раствор электролита, т.е. являются поляризуемыми. В отличие от неполяризуемого электрода, на нем необратимые реакции – отсутствует динамическое равновесие между металлом и общим для него и электролита зарядом (ионом). В результате потенциал на поляризуемом электроде может принимать любые значения и, таким образом, не является равновесным, причем в линейной области его величина ограничена напряжением разложения воды. Потенциал неполяризуемого электрода в отличие от поляризуемого при прохождения тока не отклоняется от равновесного значения и в меньшей степени подвержен поляризации, поскольку электродные реакции здесь являются обратимыми. При равновесном потенциале заряды (ионы) не переходят че-

рез границу раздела фаз, и ток течет за счет заряжения или разряжения двойного электрического слоя. Изменения концентрации у поверхности электрода при этом происходят за счет переменного тока, и тогда поляризация электрода является концентрационной. При отклонении потенциала от равновесного при прохождении переменного тока происходит не только заряжение двойного слоя, но и на протекание электрохимической реакции, например, окисления или восстановления. В этом случае импеданс такого электрода складывается из емкости двойного слоя и импеданса (фарадеевского импеданса) электрохимической реакции. По мере удаления потенциала такого электрода от равновесного и перехода в нелинейную область поляризационной характеристики величина фарадеевского импеданса резко возрастает, вследствие появления выпрямляющих свойств (фарадеевское выпрямление), что проявляется появлением гармоник основной частоты переменного тока [13].

Таким образом, имеет место сложный характер происходящих на электродах поляризационных процессов, зависимость поляризационного импеданса от материала электродов, а также величины проходящего через них тока (табл. 1).

В качестве более подробного примера можно остановиться на результатах исследований, выполненных P. Mirtaheri с соавт., в которых были получены величины составляющих поляризационного импеданса (сопротивления и емкости) для серебряных, алюминиевых, золотых, платиновых электродов и из медицинской нержавеющей стали в диапазоне частот от 10^{-2} Гц до 1,0 кГц в водном растворе NaCl с концентрациями от 2,4 до 77,0 ммол/л [15]. Максимальное сопротивление на частоте 10^{-2} Гц было у электродов из нержавеющей стали и составляло около 2000 кОм, у алюминиевых электродов сопротивление лежало в пределах 150–300 кОм, а для серебряных, золотых и платиновых электродов было 200–100 кОм, 400–1500 кОм и 300–1000 кОм, соответственно. На более высокой частоте (1 кГц) сопротивление электродов из алюминия составляло от 200 Ом до 40 кОм, платиновых – от 200 Ом до 20 кОм, серебряных и из нержавеющей стали – 100–500 Ом и, наконец, самое минимальное значение было у золотых электродов – между 20 и 70 Ом. Самая большая емкость на частоте 10^{-2} Гц наблюдалась у алюминиевых электродов – 900–10000 мкФ, тогда как для серебряных, золотых и платиновых электродов эти величины находились в пределах 20–50 мкФ, 8–30 мкФ и 20–80 мкФ, соответственно. Величина емкости для электродов из нержавеющей стали на этой же частоте была около 2,0 мкФ и не зависела от концентрации раствора NaCl. На частоте 1 кГц величина емкости у алюминиевых электродов находилась в пределах 0,04–0,06 мкФ, серебряных – 0,1–0,9 мкФ и золотых – от 0,8 до 2 мкФ. Меньшие величины емкости были отмечены у электродов из нержавеющей стали, которые варьировали от 0,2 до 0,7 мкФ.

Таблица 1

Величина поляризационного импеданса некоторых металлов в физиологическом растворе на частоте 220 Гц. По [14] с изменениями

Материал	Плотность тока	
	3 мкА/мм²	70 мкА/мм²
	Поляризационный импеданс, кОм/мм²	
Нихром	14,7	7,3
Платина	8,0	4,6
Золото	5,5	–
Серебро (блестящее)	2,02	1,72
Серебро (свежехлорированное)	0,52	0,72

Приведенные результаты измерений составляющих поляризационного импеданса (сопротивления и емкости) показали значительную вариабельность в зависимости от материалов электродов и от частоты в диапазоне от 10^{-2} до 1,0 кГц, тогда как влияние изменения концентрации раствора NaCl на эти величины сказывалось в меньшей степени. Вероятно, следует склониться к мнению L.A. Geddes и R. Roeder об индивидуальном подборе материала электродов применительно к конкретным задачам измерений и, кроме того, распространить это положение не только на имплантируемые, но на накожные измерительные электроды [16]. Все это делает устранение или минимизацию поляризации электродов при ЭПД довольно сложной задачей.

МЕТОДЫ ИСКЛЮЧЕНИЯ ИЛИ МИНИМИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА

Существует несколько методических приемов, позволяющих, если не полностью, то, по крайней мере, частично уменьшить величину электродного импеданса настолько, чтобы она не оказывала значимого влияния на результаты ЭПД. H. Kalvøy с соавт. в своей публикации

Таблица 2

Методы изменения или коррекции паразитных свойств электродов. По [17] с изменениями

№ п.п.	Методы	Описание	Литература
1.	Математическое исключение	Оценка электродного поляризационного импеданса путем моделирования и вычитания из результатов измерений	[15, 18, 19, 20, 21, 22]
2.	Изменение расстояния между электродами	Исключение вклада гомогенного образца путем измерения с различным расстоянием между электродами	[19, 23]
3.	Метод замещения	Замена образца калиброванным раствором с известными параметрами для оценки электродного поляризационного импеданса	[19, 22, 24, 25]
4.	4-х электродный метод	Разделение пары электродов и подбор тока для пар электродов таким образом, чтобы электродный поляризационный импеданс не участвовал в измерениях	[26, 27]
5.	Повышение плотности тока	Плотность тока в линейной области может существенно изменить электродный поляризационный импеданс	[19, 23]
6.	Модификация электродов	Модификация свойств электрода повышением качества и уменьшения электродного поляризационного импеданса	[18, 19, 21, 22]
7.	Изменение проводимости образца	Электродный поляризационный импеданс менее выражен в среде с меньшей проводимостью	[19]
8.	Контактная жидкость	Электроды могут быть выведены из области тока или освобождены путем использования проводящей контактной жидкости для установления контакта с образцом	[28]

выбрали наиболее оптимальные методы для снижения электродной поляризации при измерениях, которые обобщены в табл. 2 [17].

Вместе с тем, не все методы исключения или уменьшения до приемлемого уровня величины электродного импеданса, которые перечислены в табл. 2, могут быть использованы при ЭПД.

Наиболее оптимальными следует считать математическое исключение электродной поляризации, повышение плотности тока и, с определенными ограничениями, модификация поверхности электродов, а также применение контактной жидкости. Математическое моделирование электрохимических процессов показало свою применимость с использованием различных программных средств [29].

Повышение плотности измерительного тока также может быть использовано для снижения величины электродного импеданса, однако, его величина не должна превышать физиологически приемлемых и безопасных значений.

Модификация поверхности металлических электродов давно применяется в электрохимии, что позволяет снизить эффекты, которые связаны с заряжением двойного слоя и фарадеевскими процессами. С этой целью используется покрытие электродов губчатой платиновой чернью, что способствует увеличению поверхности и приводит к увеличению емкости двойного слоя и соответствующему снижению величины паразитного сопротивления. К сожалению, этот методический прием не всегда можно применить, поскольку необходимо использовать только платиновые электроды, а губчатый слой платины очень непрочен и способен адсорбировать белки. Более перспективно использование пескоструйной обработки поверхности электродов, например, из нержавеющей стали, хотя увеличение поверхности при этом происходит в существенно меньшей степени, чем при покрытии платиновой чернью.

Применение контактной жидкости (геля) в какой-то степени решает задачу исключения поляризации электродов, хотя в полном объеме она может быть достигнута только в случае неполяризуемого электрода (Ag/AgCl, Zn/ZnCl).

Остальные методы следует признать практически неприемлемыми, т.к. изменение расстояния между электродами, также как и 4-х электродный метод при ЭПД однозначно не пригоден. Метод замены возможен только при измерениях в условиях *in vitro*, также как и изменение проводимости образца.

Вероятно, к происходящим на электродах электрохимическим процессам при ЭПД наиболее приемлем графоаналитический метод оценки характера электродных процессов, который был предложен J.H. Sluyters, а также J.H. Sluyters и J.J.C. Oomen [30, 31]. При этом рассматриваются три случая, которые связаны с электродной поляризацией: а) полностью обратимая электродная реакция, б) полностью необратимая электродная реакция, в) частично обратимая реакция. Оценка степени обратимости заключается в представлении частотной

зависимости составляющих импеданса (сопротивления и емкости) в комплексной плоскости. В случае полностью обратимой реакции график такой зависимости имеет вид прямой, пресекающей ось абсцисс под углом 45°. При полностью необратимой реакции зависимость имеет вид полукруга с центром на оси абсцисс, тогда как при частично обратимой реакции зависимость представлена сочетанием круга с прямой линией. Анализ подобных зависимостей позволит определить долю происходящих на электродах поляризационных процессов и оценить их вклад в измеряемые величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведен современный анализ, в котором показана роль электрохимических поляризационных процессов, протекающих на границе раздела «металлический электрод-поверхность кожи» при прохождении переменного электрического тока при ЭПД. Определен уровень влияния электродных электрохимических процессов на переменном токе на измеряемые величины электрических свойств кожи. Проанализированы современные методы минимизации или исключения электродной поляризации области контакта электрод-кожа и показана применимость используемых способов. Показано, что в практических условиях из существующих методов исключения или минимизации электродных процессов при ЭПД возможно использовать математическое моделирование и модификацию (обработку) поверхности измерительных электродов без нанесения адсорбирующих покрытий. Помимо этих методов, наиболее перспективным следует считать графоаналитический метод, позволяющий оценить степень обратимости электрохимической реакции и определить уровень электродной поляризации. Можно полагать, что индивидуальный подбор материала электродов применительно к конкретным задачам ЭПД позволит повысить ее объективность, диагностическое качество и уменьшить зависимость от измерительных средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ahn A.C., Colbert A.P., Anderson B.J., Martinsen Ø.G., Hammerschlag R., Cina S., Wayne P.M., Langevin H.M. Electrical properties of acupuncture points and meridians: a systematic review // Bioelectromagnetics. – 2008. – Vol.29, N.4. – P.245–256.

2. Дроздов Д.В. Влияние электродов на качество регистрации биопотенциалов // Медицинская техника и оборудование. – 2010. – № 1. – С.43–47.

3. Готовский М.Ю., Перов Ю.Ф. Электрохимические процессы на электродах при электропунктурной диагностике. Сообщение 1. Постоянный ток // Традиционная медицина. – 2013. – №.4 – С.4–9.

4. Martinsen Ø.G., Grimnes S., Haug G. Measuring depth depends on frequency in electrical skin impedance measurements // Skin. Res. Technol. 1999. – Vol.5, N. – P.179–181.

5. Barnett A. The phase angle of normal human skin // J. Physiol. – 1938. – Vol. 93, N.4. – P.349–366.

6. Plutchik R., Hirsch H.R. Skin impedance and phase angle as a function of frequency and current // Science. – 1963. – Vol.141, N.3584. – P.927–928.

7. Burton C.E., David R.M., Portnoy W.M., Akers L.A. The application of Bode analysis to skin impedance // Psychophysiology. – 1974. – Vol.11, N.4. – P.517–525.

8. Reichmanis M., Marino A.A., Becker R.O. Laplace plane analysis of skin impedance: a preliminary investigation // J. Electrochem. Soc. – 1978. – Vol.125, N.11. – P.1765–1768.

9. Reichmanis M., Marino A.A., Becker R.O. Laplace plane analysis of impedance between acupuncture points H-3 and H-4 // Comp. Med. East. West. – 1977. – Vol.5, N.3-4. – P.289–295.

10. Reichmanis M., Marino A.A., Becker R.O. Laplace plane analysis of transient impedance between acupuncture points Li-4 and Li-12 // IEEE Trans. Biomed. Eng. – 1977. – Vol.24, N.4. – P.402–405.

11. Reichmanis M, Marino AA, Becker RO. Laplace plane analysis of impedance on the H meridian // Am. J. Chin. Med. – 1979. – Vol.7, N.2. – P.188–193.

12. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991.

13. McAdams E.T., Lackermeier A., McLaughlin J.A., Macken D., Jossinet J. The linear and non-linear electrical properties of the electrode-electrolyte interface // Biosens. Bioelectron. – 1995. – Vol.10, N.1–2. – P.67–74.

14. Егоров Ю.В., Кузнецова Г.Д. Мозг как объемный проводник. – М.: Наука, 1978.

15. Mirtaheri P., Grimnes S., Martinsen Ø.G. Electrode polarization impedance in weak NaCl aqueous solutions // IEEE Trans. Biomed. Eng. – 2005. – Vol.52, N.12. – P.2093 – 2099.

16. Geddes L.A., Roeder R. Criteria for the selection of materials for implanted electrodes // Ann. Biomed. Eng. – 2003. – Vol.31, N.7. – P.879–890.

17. Kalvøy H., Johnsen G.K., Martinsen Ø.G., Grimnes S. New method for separation of electrode polarization impedance from measured tissue impedance // Open Biomed. Eng. J. – 2011. – Vol. 5. – P.8–13.

18. Grimnes S., Martinsen Ø.G. Bioimpedance & Bioelectricity Basics. Second Ed. – San Diego, Academic Press, 2008.

19. Schwan H.P. Linear and nonlinear electrode polarization and biological materials // Ann. Biomed. Eng. – 1992. – Vol.20, N.3. – P.269–288.

20. Bordi F., Cametti C., Gili T. Reduction of the contribution of electrode polarization effects in the radiowave dielectric measurements of highly conductive biological cell suspensions // Bioelectrochemistry. – 2001. – Vol.54, N.1. – P.53–61.

21. Raicu V., Saibara T., Irimajiri A. Dielectric properties of rat liver in vivo: a noninvasive approach using an open-ended coaxial probe at audio/radio frequencies // Bioelectrochem. Bioener. – 1998. – Vol.47, N2. – P.325–32.

22. Marx J., Mikkelson W., Tjoe J., Raicu V. Correction of electrode polarization contributions to the dielectric properties of normal and cancerous breast tissues at audio/radiofrequencies // Phys. Med. Boil. – 2007. – Vol.52, N.22. – P.6589–6604.

23. Geddes L.A., Da Costa C.P., Wise G. The impedance of stainless steel electrodes // Med. Biol. Eng. – 1971. – Vol. 9, N.5. – P.511–521.

24. Gabriel S., Lau R.W., Gabriel C. The dielectric properties of biological tissues: II. Measurement in the frequency range 10 Hz to 20 GHz // Phys. Med. Biol. – 1996. – Vol.41, N.11. – P.2251–2269.

25. Davey C.L., Markx G.H., Kell D.B. Substitution and spreadsheet methods for analysing dielectric spectra of biological systems // Eur. Biophys. J. – 1990. – Vol.18, N.5. – P.255–265.

26. Schwan H.P., Ferris C.D. Four electrode null techniques // Rev. Sci. Instrum. – 1968. – Vol.39, N.4. – P.481–485.

27. Grimnes S., Martinsen Ø.G. Sources of error in tetrapolar impedance measurements on biomaterials and other ionic conductors // J. Phys. D. App. Phys. – 2007. – Vol.40, N.1. – P.9–14.

28. Schwan H.P. Alternating current electrode polarization // Biophysik. – 1966. – Vol.3, N.2. – P.181–201.

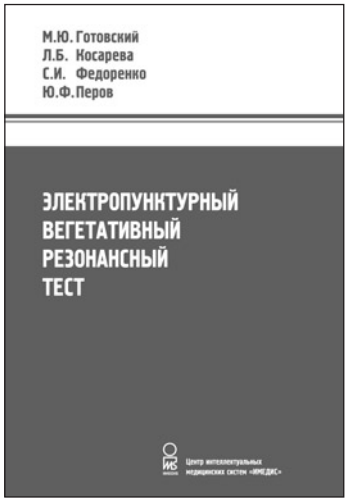
29. Scaramuzza M., Ferrario A., Pasqualotto E., De Toni A. Development of an electrode/electrolyte interface model based on pseudo-distributed elements combining COMSOL, MATLAB and HSPICE // Procedia Chemistry. – 2012. – Vol. 6. – P.69–78

30. Sluyters J.H. On the impedance of galvanic cell. I. Theory // Rec. trav. chim. –1960. – Vol.79, N.10. – P.1092–1100.

31. Sluyters J.H. Oomen J.J.C. On the impedance of galvanic cell. II. Experimental verification // Rec. trav. chim. – 1960. – Vol.79, N. 10. – P.1101–1110.

Адрес автора

К.т.н. Готовский М.Ю.
Ген. директор ООО «ЦИМС «ИМЕДИС»
info@imedis.ru



ISBN 978-5-87359-105-3

Готовский М.Ю., Косарева Л.Б.,
Федоренко С.И., Перов Ю.Ф.

ЭЛЕКТРОПУНКТУРНЫЙ ВЕГЕТАТИВНЫЙ РЕЗОНАНСНЫЙ ТЕСТ.

– М.: ИМЕДИС, 2013. – 236 с.

Коллективная монография посвящена одному из распространенных методов электропунктурной диагностики – вегетативному резонансному тесту.

В книге дан обзор возникновения и развития основных методов электропунктурной диагностики. Подробно изложены методические основы и технология проведения вегетативного резонансного теста. Рассмотрены важные аспекты тестирования общего состояния организма, его функциональных систем, состояния обменных процессов, этиологических факторов заболеваний. Отдельно рассмотрено влияние факторов окружающей среды на состояние здоровья человека. Приведены основные принципы и рекомендации по использованию метода вегетативного резонансного теста в оценке и подборе терапевтических воздействий.

Проанализированы современные диагностические подходы и особенности проведения вегетативного резонансного теста для решения различных диагностических задач. Рассмотрены принципы постановки диагноза и развернутая схема индивидуального диагностического алгоритма.

Книга может быть использована в качестве учебного пособия при преподавании метода электропунктурного вегетативного резонансного теста на курсах общего и тематического усовершенствования, а также при самостоятельном изучении метода врачами всех специальностей.