

вирующем воспалении в легочной паренхиме (стр. 379) и не упоминается о поражении интерстициальной ткани.

Книга хорошо иллюстрирована, написана хорошим литературным языком, читается легко, с интересом. Отдельные легко устранимые при переиздании недостатки не умаляют высокой научно-практической ценности рецензируемого руководства, которое сразу же после выхода в свет стало настольной книгой терапевтов, хирургов и педиатров — всех врачей и научных работников, занимающихся вопросами пульмонологии.

Проф. В. Н. Саперов (Чебоксары)

ДИСКУССИЯ

УДК 616.33—008.8—07

О ГРАФИЧЕСКОМ ИЗОБРАЖЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ ВНУТРИЖЕЛУДОЧНОГО pH ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ СПОСОБОМ¹

Ф. Р. Вержбицкий, Я. С. Циммерман

Кафедра факультетской терапии (зав. — проф. Я. С. Циммерман) Пермского медицинского института и кафедра неорганической химии (зав. — доц. Ф. Р. Вержбицкий) Пермского университета им. А. М. Горького

Реферат. Перед статистической обработкой результатов исследований внутрижелудочной pH-метрии нет необходимости производить пересчет с pH на $[H^+]$ и обратно, так как это противоречит практике потенциометрии. Поскольку за исключением сверхкислых сред отрицательный десятичный логарифм дает положительное число, график строится, согласно канонам математики, в 1-м квадранте, а не в 4-м.

Ключевые слова: внутрижелудочная pH-метрия.

2 иллюстрации. Библиография: 6 названий.

Простота и информативность электрометрического измерения внутрижелудочного pH с использованием pH-зондов системы Е. Ю. Линара [5] обеспечили этому методу заслуженное признание и широкое распространение. Главными его преимуществами являются измерение pH непосредственно в желудке, в естественных условиях пищеварения, возможность непрерывной графической регистрации изменений pH, вызываемых различными фармакологическими средствами, и статистической обработки результатов исследований.

Поэтому не случаен интерес к статье С. Г. Вайнштейна, в которой подвергаются критическому рассмотрению существующая практика графического изображения результатов измерения внутрижелудочного pH и методика их статистической обработки и тем самым ставятся под сомнение оценки и выводы, сделанные на их основе.

Свои критические замечания и заключения С. Г. Вайнштейн построил на том, что pH связан с концентрацией водородных ионов логарифмической зависимостью. При этом автором, к сожалению, не были в достаточной мере учтены как сущность потенциометрического (электрометрического) метода определения pH, так и причины, побудившие Зёренсена около 70 лет назад предложить в качестве практической меры кислотности pH. Это привело к ошибочным выводам и рекомендациям, возражения против которых изложены ниже.

Как известно [1, 4], все сведения о концентрации (активности) водородных ионов, или pH, почерпнуты из измерений потенциала электрода, обладающего водородной функцией (классического водородного, хингидронного, стеклянного, металлоксидного; к последнему относится сурьмяный электрод и некоторые другие). Таким образом, непосредственно измеряемой величиной является потенциал электрода (ϕ), а концентрацию водородных ионов вычисляют по формуле Нернста:

$$\phi = \phi_0 + 0,058 \lg [H^+], \quad (1)$$

где ϕ_0 — стандартный электродный потенциал.

Неудобства, вызванные необходимостью оперировать очень малыми величинами $[H^+]$ при логарифмической зависимости, были устранены путем линеаризации уравнения (1), то есть введением новой переменной $pH = -\lg [H^+]$. Тогда:

$$\phi = \phi_0 - 0,058 pH. \quad (2)$$

¹ По поводу статьи С. Г. Вайнштейна «О графическом изображении результатов измерения внутрижелудочного pH и методике статистической их обработки» («Казанский мед. ж.», 1977, 4).

Эта модификация формулы Нернста лежит в основе рН-метрии. Она удобна тем, что потенциал электрода связан с рН раствора линейной зависимостью (см. рис. 1). Угловой коэффициент прямой $d\varphi/d\text{pH} = -0,058$, то есть при измерении рН на единицу ($d\text{pH} = 1$) потенциал электрода меняется на величину $d\varphi = -0,058\text{В}$. Знак минус свидетельствует о том, что наклон кривой отрицателен.

Градуировка рН-метров также основана на зависимости (2): шкала получается равномерной, причем целые единицы рН отстоят друг от друга на 58 мВ.

В своей статье С. Г. Вайнштейн попеременно манипулирует то уравнением (1), то уравнением (2), что и создало путаницу. Так, автор пишет, что «равномерная шкала типа $M = k \cdot \text{pH}$ здесь не будет отражать действительных масштабов изменения концентрации водородных ионов, так как при изменении рН, например, от 1,0 до 2,0 концентрация водородных ионов снижается не в два, а в десять раз». Обратимся к уравнению (1), которое для водородного электрода записывается так:

$$\varphi = -0,058 \text{pH}, \quad (3)$$

поскольку $\varphi_0 = 0$. Нетрудно заметить, что формула (3) идентична выражению $M = k \cdot \text{pH}$. Таким образом, автора не удовлетворяет основное уравнение рН-метрии только потому, что оно «не будет отражать действительных масштабов изменения концентрации водородных ионов». Это уравнение, как и равномерная шкала, и не должно их отражать, хотя бы потому, что концентрация водородных ионов в уравнение не входит; такую функцию выполняет формула (1). Согласно выражению (1), изменение $[\text{H}^+]$ в 10 раз приводит к изменению потенциала электрода на 58 мВ, в то время как из уравнения (2) следует, что точно такой же прирост потенциала дает изменение рН на единицу. Каждое уравнение отражает действительные масштабы изменения кислотности среды, но эти изменения выражены в различных единицах.

Критика статистической обработки результатов измерений также необоснованна. С. Г. Вайнштейн не учел, что рН-метры фактически измеряют милливольты, величины которых подвергаются статистической обработке или непосредственно (если пользуются шкалой э. д. с.), или в единицах рН (при отсчетах по шкале рН). Поскольку обе шкалы связаны однозначной зависимостью (3), безразлично, будут ли при статистической обработке результатов использоваться величины: э. д. с., или рН. По-видимому, главным аргументом автора является следующий: «суммируя величины рН, мы получаем не логарифмы суммы концентрации водородных ионов, а логарифмы их произведений, так как $\lg a + \lg b = \lg(a \cdot b)$ ». Поскольку речь идет о суммировании рН, надлежит использовать уравнение (2). Примем, что раствору с рН₁ соответствует потенциал электрода φ_1 , а раствору с рН₂ — φ_2 . Тогда получим два уравнения, которые сложим почленно:

$$\begin{aligned} + \varphi_1 &= \varphi_0 - 0,058 \text{pH}_1 \\ \varphi_2 &= \varphi_0 - 0,058 \text{pH}_2 \\ \hline \varphi_1 + \varphi_2 &= 2\varphi_0 - 0,058 (\text{pH}_1 + \text{pH}_2) \end{aligned}$$

Сумма рН равна сумме электродных потенциалов; следовательно, той неправильности, которую нашел автор статьи, на самом деле не существует, и она никак не вытекает из основных уравнений рН-метрии. Ошибка С. Г. Вайнштейна заключается в том, что свои рассуждения он построил не на формуле Нернста, а на уравнении связи ($\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$), которое служит для перехода от одной разновидности формулы Нернста к другой. Ввиду изложенного вызывает возражение и рекомендуемый в обсуждаемой работе пересчет рН на $[\text{H}^+]$ перед статистической обработкой результатов; такой пересчет противоречит практике потенциометрии [1, 3, 4], в которую рН-метрия входит как составная часть.

Сделаем еще одно замечание, связанное с построением графиков в координатах рН — время. Согласно С. Г. Вайнштейну, так как «под рН подразумевается отрицательный логарифм концентрации водородных ионов, его значения следует откладывать вниз по оси ординат», то есть предлагается строить график в правом нижнем квадранте системы координат. Здесь автор не учел, что, за исключением сверхкислых сред, отрицательный десятичный логарифм дает положительное число. Например, если в растворе $[\text{H}^+] = 10^{-3}$, то рН такого раствора равен 3. Так как в нашем случае ордината (рН) положительна, абсцисса (время) — тоже, то, согласно канонам математики [2], график строится в 1-м квадранте, а не в 4-м. Это значит, что началу координат отвечает рН = 0, а возрастающие величины рН следует откладывать вверх по оси ординат. Обратный порядок оцифровки [6] приводится (и его незачем менять) только потому, что таким он получается на диаграммной ленте электронных регистраторов. Объясняется это тем, что потенциал сурьмяного электрода, будучи более отрицательным, чем потенциал каломельного электрода, уменьшается с ростом рН (рис. 1), поэтому э. д. с. цепи $E = \varphi_{\text{к.э.}} - \varphi_{\text{с.э.}}$ также уменьшается. Сказанное иллюстрирует рис. 2, из которого видно, что э. д. с., создаваемая рН-метрическим зондом, при рН = 2 соответствует отрезку «ab», в то время как при рН = 8 она выражается значительно большим отрезком «cd».

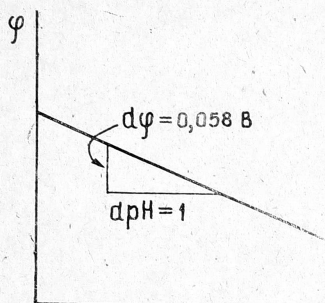


Рис. 1. Изменение потенциала электрода, обладающего водородной функцией, в зависимости от pH.

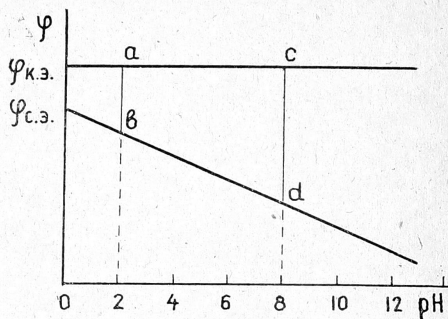


Рис. 2. Э. д. с. зонда в зависимости от pH.

Из изложенного следует, что сомнения в правильности применяемой методики графического изображения результатов внутрижелудочной pH-метрии, как и критика способа их статистической обработки не имеют под собой никаких оснований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. «Химия», Л., 1972. — 2.
- Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. ГИТТЛ, М., 1957. — 3. Бурмистрова О. А., Карапетьянц М. Х. и др. Практикум по физической химии. Под ред. проф. С. В. Горбачева. М., «Высшая школа», 1963. — 4. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1976. — 5. Линар Е. Ю. Кислотообразовательная функция желудка в норме и патологии. Рига, 1968. — 6. Панцырев Ю. М., Агейчев В. А., Климинский И. В. Внутрижелудочная pH-метрия в хирургической клинике. Метод. пособие. М., 1972.

Поступила 28 июня 1978 г.

В редакцию «Казанского медицинского журнала»

Материалы статьи С. Г. Вайнштейна «О графическом изображении результатов измерения внутрижелудочного pH и методике статистической их обработки» («Казанский мед. ж.», 1977, № 4, с. 52), а также отклик на нее Ф. Р. Вержбицкого и Я. С. Циммермана «К вопросу о графическом изображении результатов измерения внутрижелудочного pH электрометрическим способом» требуют определенного внимания к дискуссии между упомянутыми авторами.

Относительно обработки данных внутрижелудочной pH-метрии точка зрения каждой из сторон выглядит вполне оправданной. Доводы Ф. Р. Вержбицкого и Я. С. Циммермана неоспоримы, если иметь в виду результаты самого измерения как непосредственного отсчета.

Статистика предполагает, что результаты равнооточных измерений подчиняются определенному закону распределения, вид которого устанавливается при достаточно большом количестве данных. В противном случае результаты исследования рассматривают как выборку из генеральной совокупности. Можно считать, что результаты измерений внутрижелудочного pH больных и здоровых относятся к совершенно различным выборкам, которые могут и не включать среднее значение для всей генеральной совокупности, т. е. всех возможных объектов наблюдения.

По-видимому, эти моменты, выраженные неявно, побудили С. Г. Вайнштейна предложить способ оценки «средней величины pH» по средней концентрации ионов водорода, так как логарифмическая зависимость между этими величинами может сглаживать масштабы кислотности. При ограниченном количестве данных оценка среднего значения по способу, предлагаемому С. Г. Вайнштейном, в отличие от результатов простого усреднения pH, будет сдвинута в сторону меньших значений pH тем больше, чем больше различия кислотности.

Практика аналитической, физической химии подобных задач не включает и не может способствовать конкретно однозначному суждению относительно упомянутой дискуссии.

Представляется оправданным использование среднего арифметического результатов измерения pH, лежащих в пределах ограниченного интервала, характерного для определенных аномалий организма. Может также оказаться полезным сравнение