

Embedded-Elektrochemie

# Potentiostaten: Mit dem EmStat Pico auf kleinem Raum messen

13.08.2021 | Autor / Redakteur: Martin Uhlemann\* / Dipl.-Ing. (FH) Hendrik Härter

Für elektrochemische Messungen auf kleinem Raum eignet sich der EmStat Pico. Dieses System-on-Modul-Paket erledigt gängige Messungen in der Elektrochemie. Drei Beispiele sollen das verdeutlichen.

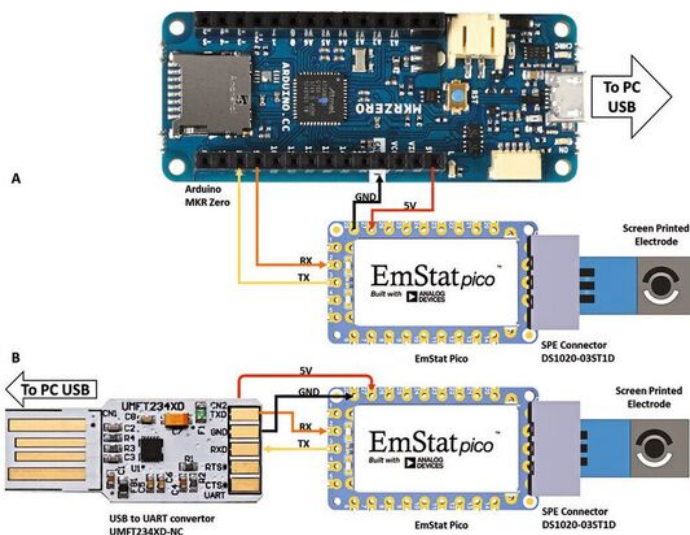


Bild 1: EmStat Pico Systemintegration gesteuert über (a) einen Arduino MKR und (b) direkt von einem PC über einen USB-zu-UART-Konverter.

(Bild: PalmSens und Analog Devices)

Die Mess- und Sensortechnik kann schon längst nicht mehr auf elektrochemisch basierten Methoden verzichten. Dazu notwendig sind kleine, elektrochemische Messgeräte, die sogenannten Potentiostaten, bis hin zu portablen Geräten und System-on-Module-Platinen (SoM). An den Beispielen **pH-Messung**, **Zyklovoltammetrie** und **EIS** stellt der Beitrag Messroutinen mit dem EmStat Pico vor. Sie münden in den Endprodukten Sensit Smart und Sensit Bluetooth.

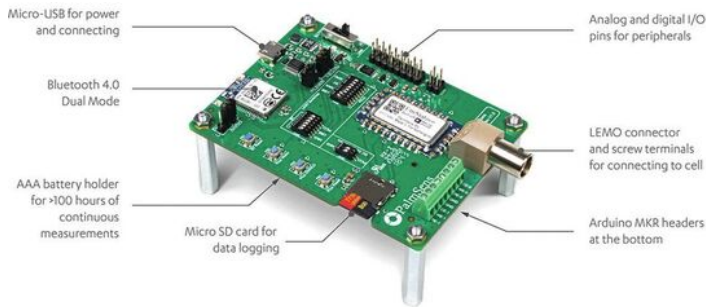
Das EmStat Pico entstand in Kooperation von Palmsens und Analog Devices und gilt als ein neuer Grad bei der Miniaturisierung. Es handelt sich um einen vollständigen Potentiostat inklusive elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) auf einem 30,5 mm x 18 mm x 2,6 mm Chip. Möglich ist die Integration elektrochemischer Sensorik in Wearables, medizinischen Geräten oder Gaswächtern.

Der EmStat Pico lässt sich mit vier Anschlüssen aus 5 V, Masse, Senden und Empfangen in jedes Mikrocontroller-basierte System integrieren. Bild 1 zeigt zwei Beispielkonfigurationen:

- mit einem Arduino MKR als Master-Controller und
- einem USB-zu-UART-Konverter als Schnittstelle zu einem PC.

In beiden Konfigurationen ist der EmStat Pico mit einer Screen-Printed Elektrode (SPE) für gängige elektrochemische Messungen wie Zyklovoltammetrie (CV) verbunden.

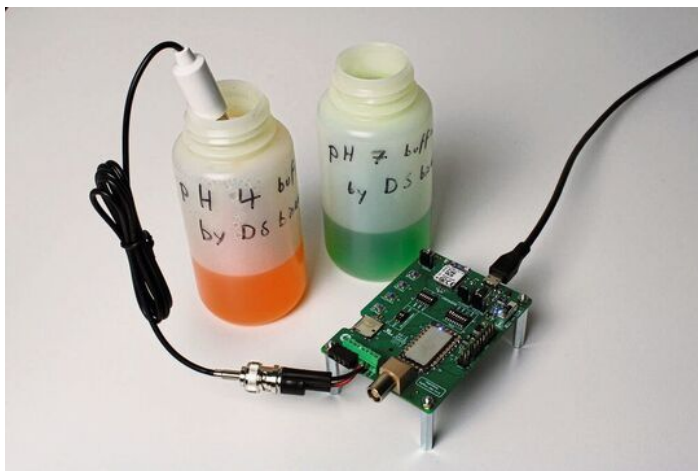
## Die Entwicklungsplatine und die Software-Schnittstelle



**Bild 2: Die EmStat Pico-Entwicklungsplatine.**  
(Bild: PalmSens)

Die in Bild 2 gezeigte EmStat Pico-Entwicklungsplatine setzt die SOM-Verbindungen um und ergänzt eine Reihe von Funktionen: Akku und SD-Karte für den Standalone-Betrieb, USB- und Bluetooth-Kommunikationsoptionen, Echtzeituhr (RTC) für den Zeitstempel, EEPROM für die Speicherung von Kalibrierungsdaten und eine Pinleiste für

den direkten Anschluss eines Arduino MKR. Die Pico-Entwicklungsplatine wird, genau wie die daraus hervorgehenden Endgeräte Sensit Smart und Sensit BT, mit der PC-Software PSTrace oder der Android-App PStouch über USB oder Bluetooth betrieben.



**Bild 3: Aufbau der pH-Messung mit der EmStat Pico-Entwicklungsplatine:**  
(Bild: PalmSens)

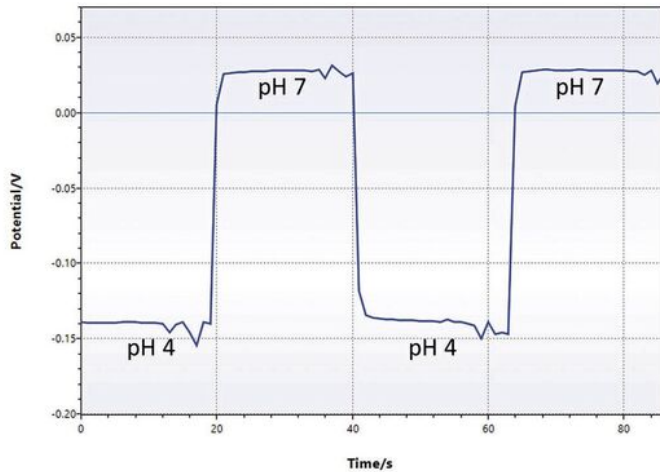
Der pH-Wert mit seiner Skala von 0 bis 14 (sauer: 0, neutral: 7, basisch: 14) ist eine gebräuchliche elektrochemische Messung und wird in der Umweltchemie oder zur medizinischen Sensorik eingesetzt. Gemessen wird typischerweise mit einer ionenselektiven Glaselektrode (ISE), die spezifisch für Wasserstoffionen ist und einen Spannungsgang oder ein Leerlaufpotenzial (OCP) erzeugt. Wie das OCP impliziert, sollte in der Elektrode kein oder nur ein minimaler Strom fließen.

Somit ist ein hochohmiger Eingang für eine fehlerfreie Messung erforderlich. Bei pH-Elektroden können Einschwingzeiten von bis zu 30 Sekunden auftreten und die Messungen

sind stark temperaturabhängig.

## Ein Blick auf die pH-Elektrode

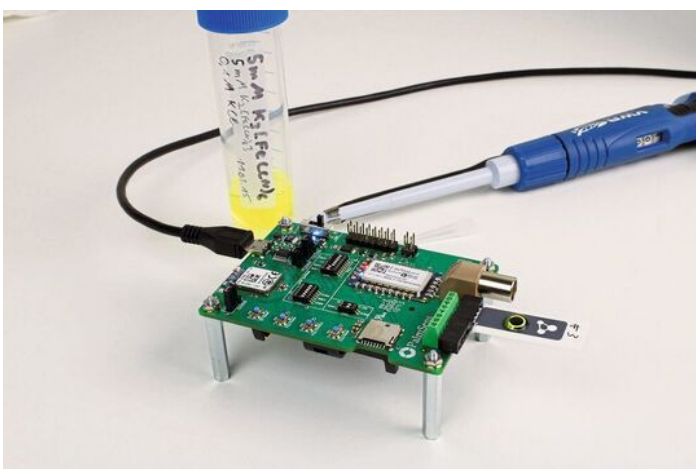
Eine pH-Elektrode (Voltcraft PE-03) wurde am Eingang RE\_0 der EmStat Pico-Entwicklungsplatine angeschlossen und auf WE\_0 referenziert. Die Ausrichtung erzeugt ein invertiertes Spannungsverhalten. Der Eingang RE\_0 ist mit einem Operationsverstärker (AD8606) auf dem EmStat Pico gepuffert, um eine Eingangsimpedanz  $>1\text{ TOhm}$  zu erreichen. Das Potenzial an RE\_0 gegen WE\_0 wurde über einen Zeitraum von zwei Minuten aufgezeichnet, während die Elektrode alle 20 Sekunden zwischen den Puffern pH 4 und pH 7 gewechselt wurde.



**Bild 4:** Die pH-Messung auf der EmStat Pico-Entwicklungsplatine.  
(Bild: PalmSens)

Nach der Entnahme der ISE aus dem einen Puffer wurde sie mit destilliertem Wasser gespült, bevor sie in den anderen Puffer getaucht wurde. Die Differenz zwischen dem Potenzial bei pH 4 und pH 7 betrug 0,17 V. Die Steigung der linearen Beziehung zwischen Potenzial und pH beträgt 56,7 mV/pH. Das zeigt eine ausreichende Empfindlichkeit und berücksichtigt die theoretisch idealen Werte von 59,16 mV/pH Einheit bei 25 °C.

## Die Zyklovoltammetrie und wie gemessen wird



**Bild 5:** Aufbau der Zyklovoltammetrie auf der EmStat Pico-Entwicklungsplatine.  
(Bild: PalmSens)

Bei der Zyklovoltammetrie wird ein Potentialbereich mit zeitlich konstanter Änderung in positiver und negativer Richtung durchlaufen. Der Stromfluss wird durch die entsprechende Elektrode und die Aufteilung in anodischen und kathodischen Strom gemessen. Damit lässt sich zwischen Oxidation und Reduktion chemischer Spezies an der Elektroden-Grenzfläche unterscheiden.

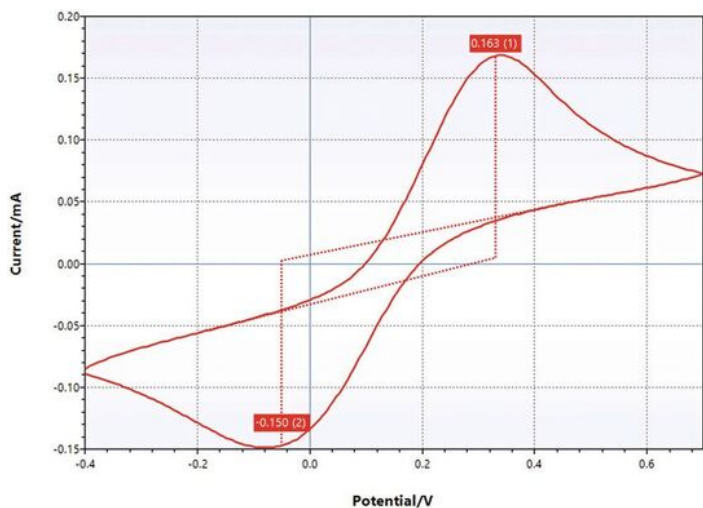


Bild 6: Zyklovoltammetrie von 5 mM Rotes:Gelbes Blutlaugensalz an einer SPE mit PSTAT\_0 des EmStat Pico. (Bild: PalmSens)

oxidiert werden und umgekehrt kann  $[\text{Fe(III)(CN)}_6]^{3-}$  zu  $[\text{Fe(II)(CN)}_6]^{4-}$  durch ein negatives elektrisches Potenzial reduziert werden. Durch die reversible Redoxreaktion eignet sich die Lösung für eine CV-Messung.

Über die Schraubklemmen (Con 4) der Pico-Entwicklungsplatine hat man einen SPE-Stecker (DS1020-03ST1D) in den PSTAT\_0-Kanal angeschlossen und eine SPE (LP-3.13.WP.350 von LanPrinTech) eingesteckt. Dann einen 200- $\mu\text{l}$ -Tropfen der Messlösung auf die aktive Oberfläche der SPE gegeben. Der EmStat Pico wurde so eingestellt, dass er ein CV an PSTAT\_0 mit den folgenden Messparametern durchführt: Potentialbereich= -0,4 V bis 0,7 V; Schrittweite = 10 mV; Vorschubrate = 100 mV/s. Alle Daten sind per PSTrace aufgezeichnet.

Das Zyklovoltammogramm in Bild 6 zeigt eine Stromspitze von 0,163 mA bei einem angelegten Potential von 340 mV, die auf die Oxidation von  $[\text{Fe(II)(CN)}_6]^{4-}$  zu  $[\text{Fe(III)(CN)}_6]^{3-}$  zurückzuführen ist. Die negative Stromspitze von -0,15 mA, die bei -80 mV auftritt, entsteht in Folge der Reduktion. Dann wird der Prozess umgekehrt. Der Wert des Stroms ist proportional zur Konzentration der elektroaktiven Spezies. Der Mittelwert aus den Spitzenpotenzialen von 180 mV ist das Standardpotenzial, bei dem oxidierte und reduzierte Form in gleicher Konzentration vorliegen.

## Die elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird üblicherweise die Grenzflächenchemie an Oberflächen wie Korrosionsgrenzflächen oder Batterieelektroden untersucht. Das wird typischerweise durch Anlegen eines kleinen, sinusförmigen Potentials

Diese Methode wird routinemäßig für den Nachweis und die Quantifizierung elektroaktiver Spezies verwendet. Beispielsweise für Metallkomplexe wie Berliner Blau, einem gängigen Farbstoff. Eine Lösung von rotem Blutlaugensalz  $\text{K}_3[\text{Fe(III)(CN)}_6]$  und gelbem Blutlaugensalz  $\text{K}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]$  (beide 5 mmol/l) wurde im molaren Verhältnis 1:1 mit 0,1 mol/l Kaliumchlorid als Grundelektrolyt in destilliertem Wasser angesetzt. Das Ion  $[\text{Fe(II)(CN)}_6]^{4-}$  kann durch ein positives elektrisches Potenzial zu  $[\text{Fe(III)(CN)}_6]^{3-}$

und Messen des Stromverhaltens bei Frequenzen im Milli- bis Megahertz-Bereich durchgeführt. Eine elektrochemische Grenzfläche lässt sich mit einer Kombination von elektrischen Schaltungselementen modellieren.

Das einfachste Modell ist eine Randles-Schaltung, die zwei Widerstände und einen

*Bild 7: Aufbau der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) der EmStat Pico-Entwicklungsplatine.  
(Bild: PalmSens)*

Kondensator enthält. Die PalmSens Dummy-Zelle verfügt über drei Testschaltungen, darunter eine Randles-Zelle. Hier steht  $R_s$  für den Lösungswiderstand (Elektrolyt),  $C_{dl}$  für die Doppelschichtkapazität (Grenzfläche) und  $R_{ct}$  für den Ladungstransferwiderstand der Grenzfläche.

## Wie sich die EIS-Daten darstellen lassen

EIS-Daten werden typischerweise als Nyquist- oder Bode-Diagramm dargestellt, auf die eine mathematische Schaltkreisanpassung angewendet wird, um die Werte der Elemente der Ersatzschaltung zu berechnen. Das Sensorkabel (PalmSens) wurde an Con 8 der Pico-Entwicklungsplatine eingesteckt und die Krokodilklemmenanschlüsse an der Randles-Dummy-Zelle (PalmSens)

*Bilder 8a-c: Die EIS-Ergebnisse des EmStat Pico bei der Messung der PalmSens Dummy-Randles-Schaltung werden durch (a) ein Bode-Diagramm, (b) ein Nyquist-Diagramm mit einem angepassten Modell und (c) ein Randles-Schaltkreismodell.  
(Bild: PalmSens)*

befestigt (Bild 7).

Der EmStat Pico wurde so eingestellt, dass es eine EIS-Messung an PSTAT\_0 mit den folgenden Parametern durchführt: DC-Spannung = 1 V; Sinus = 10 mV<sub>p-p</sub>; Frequenzbereich = 10 Hz bis 200 kHz. Zur Berechnung der Werte der elektrischen Elemente in der Schaltung wurde eine PSTrace Ersatzschaltungsanpassung verwendet, die den Levenberg-Marquardt-Algorithmus nutzt.

**Ergebnisse:** Das Bild 8a zeigt das Bode-Diagramm des Randles-Schaltkreises in Bild 8c. Bei niedrigen Frequenzen ist der 10 kOhm-Widerstand dominant, da der Kondensatoreffekt klein ist. Bei höheren Frequenzen sinkt die Impedanz, um dem Lösungswiderstand zu entsprechen,

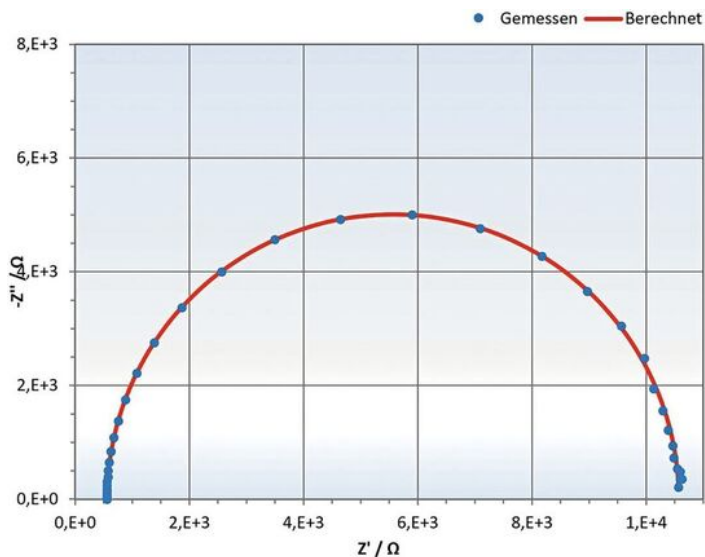


Bild 8b: Ein Nyquist-Diagramm mit einem angepassten Modell.

(Bild: PalmSens)

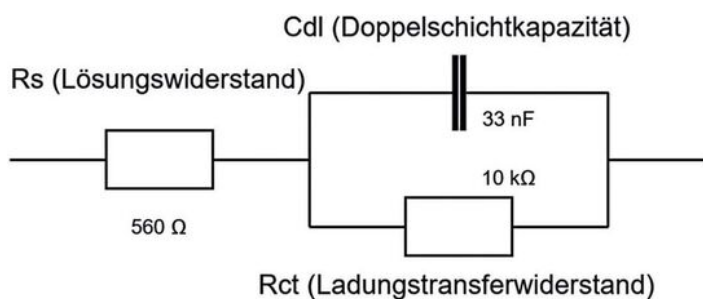


Bild 8c: Ein Randles-Schaltkreismodell.

(Bild: LXinstruments)

Schaltkreisparameter	nominell	berechnet
$R_s$	560 Ohm	560,5 Ohm
$R_{ct}$	10 kOhm	10,01 kOhm
$C_{dl}$	33 nF	33 nF

## Zusammenfassung

Mit dem EmStat Pico als kleinem System-on-Module-Paket können die meisten gängigen elektrochemischen Messungen durchgeführt werden. Die daraus hervorgehenden Geräte Sensit Smart und Sensit BT bieten die gleiche Funktionalität inklusive Integration und Steuerung über PStTrace (Windows) und PStouch (Android-App).

Der Beitrag wurde von Martin Uhlemann von EKTechnologies auf Grundlage der Application Note „EmStat Pico: Embedded Electrochemistry with a Miniaturized, Software-Enabled, Potentiostat System on Module“ erstellt. Veröffentlicht wurde die Application Note von PalmSens

da der Kondensator ein fast perfekter Kurzschluss wird.

Bild 8b zeigt das Nyquist-Diagramm der Daten in blau und das an die Daten angepasste theoretische Modell in rot. Die aus dem angepassten Modell berechneten Ersatzschaltungselemente zeigt die Tabelle. Diese stimmen weitestgehend mit den Nennwerten der Dummy-Zelle überein. Die Widerstandstoleranz beträgt 0,1 Prozent, die Kondensatortoleranz beträgt fünf Prozent.



und Analog Devices. Der Inhalt des Artikels basiert auf der Arbeit von Lutz Stratmann (Elektrochemiker bei PalmSens), Brendan Heery (Hardware-Ingenieur bei PalmSens) und Brian Coffey (Produktmarketingmanager bei Analog Devices).

Bild 9: Sensit Smart und Sensit BT für elektrochemische Messungen.

(Bild: LXinstruments)

\* Martin Uhlemann arbeitet bei EKTechnologies in Wesel.

**Jetzt Newsletter abonnieren**  
Verpassen Sie nicht unsere besten Inhalte

Mit Klick auf „Newsletter abonnieren“ erkläre ich mich mit der Verarbeitung und Nutzung meiner Daten gemäß **Einwilligungserklärung (bitte aufklappen für Details)** einverstanden und akzeptiere die Nutzungsbedingungen. Weitere Informationen finde ich in unserer Datenschutzerklärung.

✓ Aufklappen für Details zu Ihrer Einwilligung

(ID:47571926)

## KOMMENTARE

## KARRIERECHANCEN



Interhyp Gruppe

**Bankkaufmann/Baufinanzierungsberater B2C Heidelberg (m/w/d)**

in Heidelberg | Betr. Altersvorsorge | Getränke



Interhyp Gruppe

**Bankkaufmann/Baufinanzierungsberater B2C Köln (m/w/d)**

in Köln (+1 weiterer Standort) | Betr. Altersvorsorge | Getränke



Interhyp Gruppe

**Bankkaufmann/Baufinanzierungsberater B2C Mannheim (m/w/d)**

in Mannheim (+1 weiterer Standort) | Betr. Altersvorsorge| Getränke



AKKA

**Systemintegrator (m/w/d)**

in Köln (+1 weiterer Standort)



DRÄXLMAIER Group

**Spezialist Display Technologien Automotive (m/w/d)**

in Vilsbiburg | Flexible Arbeitszeit



DRÄXLMAIER Group

**Spezialist Ausströmer Fahrzeugtechnik (m/w/d)**

in Vilsbiburg | Flexible Arbeitszeit