

EmStat Pico：支持软件运行的嵌入式小型电化学恒电势器系统化模块

PalmSens BV电化学家Lutz Stratmann、
PalmSens BV硬件工程师Brendan Heery
和ADI公司产品营销经理Brian Coffey

摘要/简介

电化学产品日趋微型化。仪器仪表从机架安装式或台式机缩小为手持式设备，以进行目标点或环境分析。下一代仪器仪表开始将恒电势器集成到更小的设备（例如可穿戴设备、医疗设备或气体检测仪）中。ADI公司与PalmSens BV合作研发的EmStat Pico就是一款微型(30.5 mm × 18 mm × 2.6 mm)恒电势器系统化模块(SOM)，它延续了这一尺寸缩小的趋势。该器件采用ADI技术构建，包括ADuCM355、ADP166、ADT7420和AD8606。

电化学传感器系统的开发需要具备固件、模拟和数字电子学知识以及对电化学的深入了解。工程部门通常不具备这种知识组合。EmStat Pico模块只需很少的开发时间和精力即可将标准的电化学测量，如线性扫描伏安法(LSV)、方波伏安法(SWV)或电化学阻抗谱法(EIS)，集成到单个产品中，从而使设计人员可以跳

过学习过程，并缩短开发时间。鉴于电化学传感器市场竞争日趋激烈，该模块使开发人员拥有充足的时间抢占营收先机。

本文详细介绍了以下三种不同的电化学测量，表明可轻松地将该器件集成到系统中，并示范说明了恒电势器模块的应用范围：OCP (pH)、循环伏安法和EIS。

系统集成

EmStat Pico旨在仅使用四根导线（5 V、地、发射、接收）便可集成到任何基于微控制器的系统中。图1显示了示例设置，前者使用Arduino MKR作为主控制器，后者使用USB到UART转换器连接到PC。在这两种设置中，EmStat Pico都与丝印电极(SPE)连接，用于常见的电化学测量，如循环伏安法(CV)。

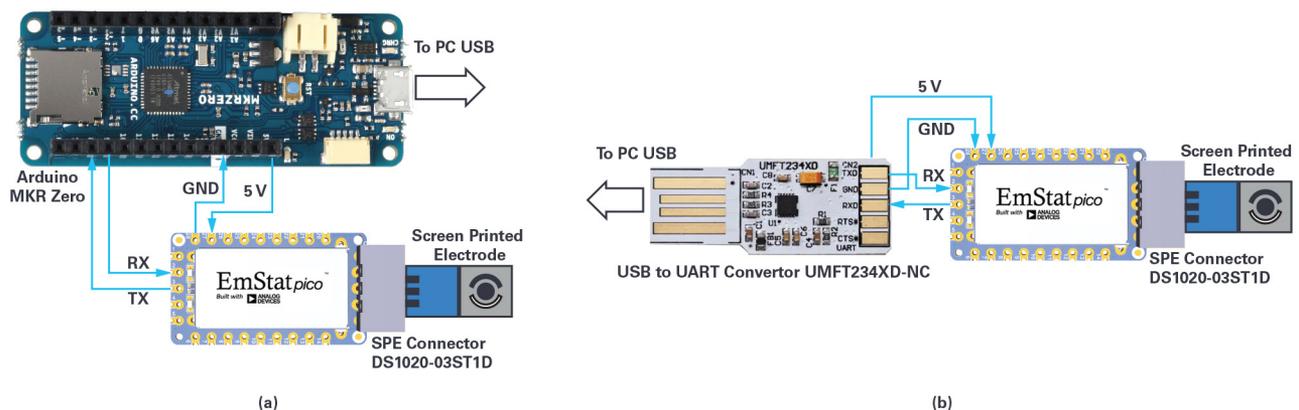


图1. EmStat Pico系统集成(a)通过Arduino MKR控制，以及(b)通过USB与UART转换器连接直接从PC控制。

开发板

图2所示的EmStat Pico开发板将SOM连接断开，并添加了一系列功能，包括：用于独立运行的电池电源和SD卡、USB和Bluetooth®通信选项、用于标记时间戳的实时时钟(RTC)、用于校准数据存储的EEPROM以及用于直接插入Arduino MKR的接头。

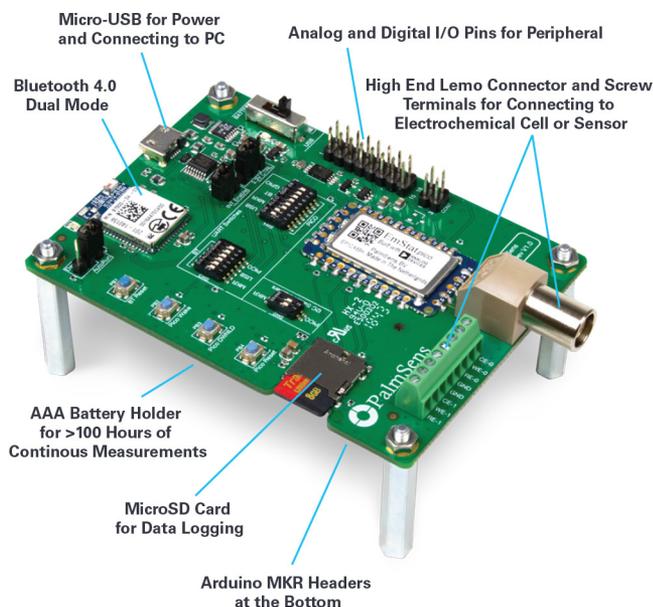


图2. EmStat Pico开发板。

软件接口

对于实验室和测试台应用，可以通过USB连接使用PSTrace PC软件来运行EmStat Pico。

对于OEM应用，可以通过UART进行通信，主机可以使用MethodSCRIPT™ EmStat Pico脚本语言来控制EmStat Pico。这是一个可读脚本，用来对EmStat Pico进行编程以使用电化学技术并执行其他功能，例如循环、将数据记录到SD、数字I/O、读取辅助值（如温度）以及睡眠或休眠状态。方法脚本代码可以在PSTrace中生成，也可以手动编写。

pH值测量

范围为0至14的pH值测量（酸性：0、中性：7、碱性：14）是最常见的电化学测量方法之一，它广泛用于从环境化学到医疗传感器等众多领域。通常使用针对特定氢离子的玻璃离子选择性电极(ISE)进行测量，该电极会产生电压响应或开路电势(OCP)。顾名思义，OCP表示没有任何电流或只有极小的电流流入电极。因此，无误差测量要求高阻抗输入。pH电极的建立时间可长达30秒，并且测量值与温度密切相关。¹

典型测量参数：

- ▶ 电压响应：25°C时-59.16 mV/pH单位
- ▶ 分辨率：±0.02 pH单位，即电压分辨率<1.18 mV
- ▶ 温度相关性：0.2 mV/pH单位/°C
- ▶ 要求的输入阻抗：>100 GΩ

设置设备：

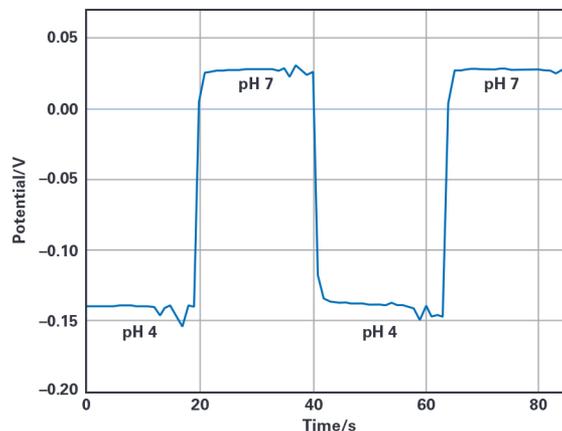
- ▶ EmStat Pico开发板
- ▶ pH电极：Voltcraft PE-03
- ▶ 缓冲溶液：pH 7
- ▶ 缓冲溶液：pH 4



Signal	Dev Board Pin	pH Electrode
RE_0	Con 4 pin 6	Inner core
WE_0	Con 4 pin 7	Outer shield

图3. EmStat Pico开发板的pH值测量设置。

pH电极连接到EmStat Pico开发板的RE_0输入端，并以WE_0为基准电压源。注意：此方向会产生一个反向电压响应。RE_0输入端通过EmStat Pico上的AD8606运算放大器进行缓冲，以实现>1 TΩ的输入阻抗。每隔20秒将电极在pH 4和pH 7缓冲溶液之间进行移动的同时，记录2分钟时间段内RE_0相对于WE_0的电势。将ISE从一个缓冲溶液中取出后，先用去离子水冲洗再将其浸入另一个缓冲溶液中。



pH Standard	Potential
4	-0.14 V
7	+0.03 V

图4. EmStat Pico开发板上的pH值测量。

pH 4和pH 7之间的电势差为0.17 V，这意味着电势与pH值的线性关系的斜率为56.7 mV/pH。考虑到25°C时的理论理想值为59.16 mV/pH单位，这表明设置拥有足够的灵敏度。

循环伏安法

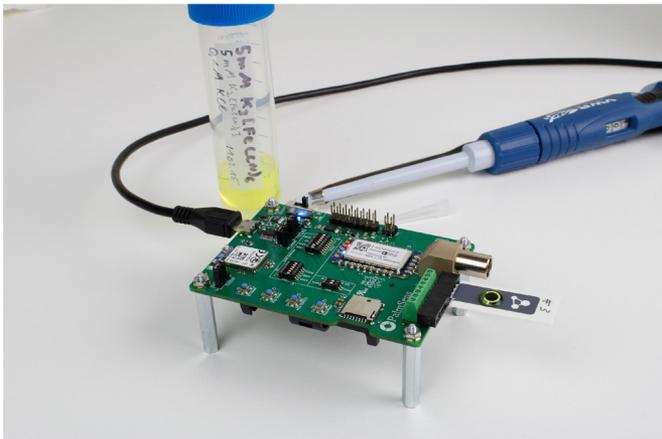
循环伏安法技术是将电压斜坡（如-1 V至+1 V）施加于溶液中的电极，然后再进行反向（从+1 V至-1 V），同时测量通过电极的电流。这种循环法可测量因电极溶液界面处的化学物质的氧化和还原而产生的阳极和阴极电流。² 该技术通常用于检测并量化电活性物质，例如普鲁士蓝（一种常见染料）等金属络合物。

典型测量参数：

- ▶ 施加的电压：-1 V至+1 V
- ▶ 步长：10 mV
- ▶ 电流响应：±10 nA至±1 mA
- ▶ 斜坡率：100 mV/s

设置设备：

- ▶ EmStat Pico开发板
- ▶ 丝印电极(SPE)：LanPrinTech的LP-3.13.WP.350
- ▶ SPE连接器：DS1020-03ST1D
- ▶ 铁氰化钾 $K_3[Fe(III)(CN)_6]$
- ▶ 亚铁氰化钾 $K_4[Fe(II)(CN)_6]$
- ▶ 氯化钾 KCl



Signal	Dev Board Pin	SPE Electrode
RE_0	Con 4 pin 6	RE
WE_0	Con 4 pin 7	WE
CE_0	Con 4 pin 8	CE

图5. EmStat Pico开发板的循环伏安法设置。

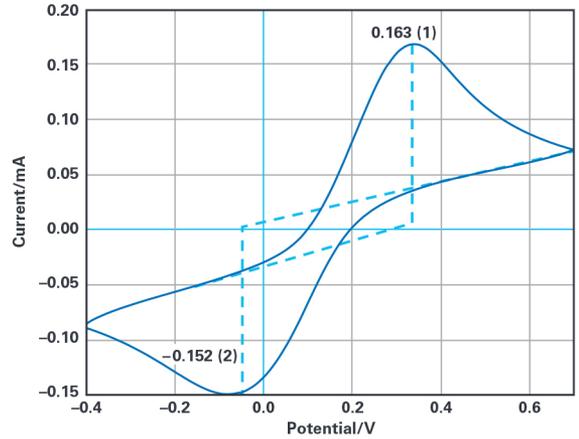
在蒸馏水中制备摩尔比为1:1的铁氰化钾 $K_3[Fe(III)(CN)_6]$ 和亚铁氰化钾 $K_4[Fe(II)(CN)_6]$ （各5 mmol/L）的溶液，并以0.1 mol/L氯化钾作为支持电解质。

离子 $[Fe(II)(CN)_6]^{4-}$ 可被正电势氧化为 $[Fe(III)(CN)_6]^{3-}$ ，而 $[Fe(III)(CN)_6]^{3-}$ 可被负电势还原为 $[Fe(II)(CN)_6]^{4-}$ 。这种氧化还原的可逆反应使该溶液适合于CV测量演示。

使用EmStat Pico开发板的螺丝端子(CON4)将SPE连接器置于PSTAT_0通道中。将200 μ L的铁氰化物:亚铁氰化物溶液滴剂滴到SPE的活性表面上。

使用以下测量参数将EmStat Pico设置在PSTAT_0中运行CV，施加的电压：-0.4 V至+0.7 V；步长：10 mV；斜坡率：100 mV/s。使用PSTrace记录数据。

结果



	Potential	Current
Oxidation	+340 mV	+0.163 mA
Reduction	-80 mV	-0.15 mA

图6. 使用EmStat Pico的PSTAT_0在SPE上的5 mM铁氰化物:亚铁氰化物循环伏安法。

图6中的循环伏安图显示，由于 $[Fe(II)(CN)_6]^{4-}$ 氧化为 $[Fe(III)(CN)_6]^{3-}$ ，施加的电势为+340 mV时，电流峰值为+0.163 mA。在-80 mV处出现的-0.15 mA的负电流峰值是由反向还原过程所致。电流的幅度与电活性物质的浓度成正比，因此该技术适合于检测应用。峰值电势的平均值(180 mV)是形式电势；即还原反应或氧化反应的主导地位发生改变时的电势。

EIS

电化学阻抗谱法(EIS)通常用于检查腐蚀界面或电池电极等表面的界面化学性能。通常通过施加一个小的正弦波电势并在低于1 Hz到MHz的频率范围内测量电流响应来完成。³

电化学界面模型可以采用一个电路元件组合来构建。最简单的模型是Randles电路，包含两个电阻和一个电容。代表扩散的Warburg元件被略去，因为没有与之等效的电路元件。PalmSens虚设单元具有三个测试电路，包括一个Randles单元，其标称值如图8c所示。在这里， R_s 代表溶液（电解质）电阻， C_{dl} 代表双层（界面）电容， R_{ct} 代表电荷转移（界面）电阻。

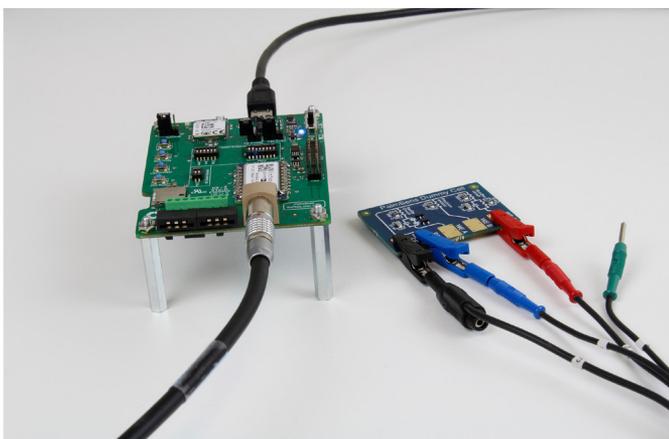
EIS数据通常以奈奎斯特或波特图表示，然后使用数学电路拟合来确定等效电路的元件值。

典型测量参数：

- ▶ 激励电压：10 mV p-p正弦波
- ▶ 失调电压：100 mV
- ▶ 频率范围：0.1 Hz至100 kHz
- ▶ 电流响应：±100 nA至±1 mA

设置设备:

- ▶ EmStat Pico开发板
- ▶ 传感器电缆: [PalmSens传感器电缆](#)
- ▶ Randles等效电路: [PalmSens虚设单元](#)

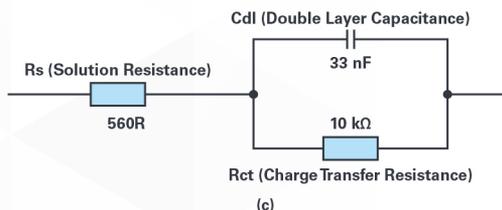
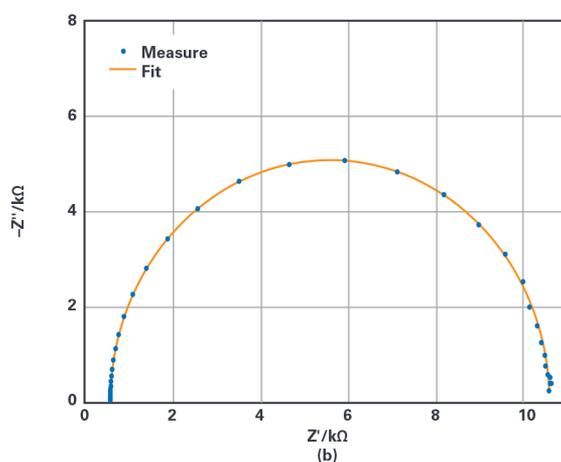
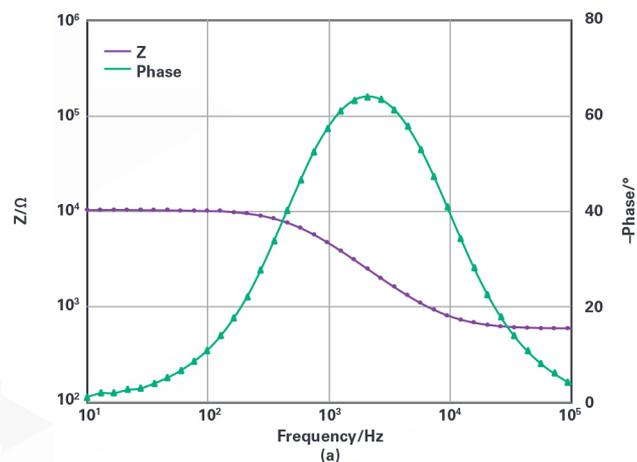


Signal	Dev Board Pin	Cable Color	SPE Electrode
RE_0	Con 8 pin 1	Blue	RE
WE_0	Con 8 pin 5	Red	WE_C
CE_0	Con 8 pin 3	Black	CE

图7. EmStat Pico开发板的电化学阻抗谱法(EIS)设置。

将传感器电缆插入EmStat Pico开发板的CON8, 并将鳄鱼夹连接器连接到Randles虚设单元, 如图7所示。

EmStat Pico设置为在PSTAT_0上执行EIS测量, 使用的参数如下: 直流电压: +1 V; 正弦波: 10 mV p-p; 频率范围: 10 Hz至200 kHz。



通过采用Levenberg-Marquardt算法的PSTrace等效电路拟合来计算电路中的电子元件的数值。

结果

图8a显示了图8c所示Randles电路的波特图。在低频下, 由于电容效应较小, 因此10 kΩ电阻占主导地位。在较高频率下, 随着电容几乎变为理想短路状态, 阻抗降至与溶液电阻相匹配。

图8b中蓝色所示为数据的奈奎斯特图, 橙色所示为数据拟合的理论模型。根据模型计算出的等效电路元件值如图8d所示。这些值与虚设单元的标称值严格匹配。注意: 电阻容差为0.1%, 电容容差为5%。

结论

EmStat Pico是一款用户可配置的通用型恒电势器, 它能够执行大多数常见的电化学测量。它采用小尺寸的系统化模块封装, 适合集成到小型检测系统中。该器件采用ADI技术构建, 包括ADuCM355、AD8606、ADT7420和ADP166。

参考文献

- ¹ Tim Meirose. 《pH值测量概要》, Thermo Fischer Scientific, 2019年。
- ² Allen J. Bard和Larry R. Faulkner. 《电化学方法: 基本原理与应用》, 第2卷。纽约: John Wiley & Sons, Inc., 2000年12月。
- ³ Evgenij Barsoukov和J. Ross Macdonald. 《阻抗谱分析: 理论、实验和应用》, John Wiley & Sons, Inc., 2005年3月。

Circuit Parameter	Nominal	Calculated
Rs	560 Ω	560.5 Ω
Rp	10 kΩ	10.01 kΩ
Cdl	33 nF	33 nF

(d)

图8. EmStat Pico测量PalmSens虚设Randles电路的EIS结果如以下图表所示: (a)波特图, (b)采用拟合模型得到的奈奎斯特图, (c)Randles电路模型以及(d)由拟合模型计算得出的电路参数。

作者简介

Lutz Stratmann是PalmSens BV的电化学家，自2014年起便在那里工作。2013年，他获得了波鸿鲁尔大学免疫传感器研发博士学位。联系方式：lutz@palmsens.com。

Brendan Heery是PalmSens BV的硬件工程师，自2015年起便在那里工作。2018年，他获得了都柏林城市大学环境传感器研发博士学位。联系方式：brendan@palmsens.com。

Brian Coffey于1999年毕业于利默里克大学，获得计算机工程学士学位，拥有超过20年的半导体行业经验。他曾担任过多种工程、工程管理和营销管理职位，目前是ADI公司分子传感器部的产品营销经理，工作地点在爱尔兰利默里克。Brian于2011年获得利默里克大学工商管理硕士学位。除了在ADI公司的职位外，他还是爱尔兰微电子协会MIDAS的副总经理。Brian业余时间喜欢指导爱尔兰式曲棍球和盖尔式足球运动。联系方式：brian.coffey@analog.com。

在线支持社区



访问ADI在线支持社区，中文技术论坛
与ADI技术专家互动。提出您的
棘手设计问题、浏览常见问题
解答，或参与讨论。

请访问ez.analog.com/cn



超越一切可能™

ADI公司
请访问analog.com/cn

如需了解区域总部、销售和分销商，或联系客服和技术支持，请访问analog.com/cn/contact。

向我们的ADI技术专家提出棘手问题、浏览常见问题解答，或参与EngineerZone在线支持社区讨论。
请访问ez.analog.com/cn。

©2019 Analog Devices, Inc. 保留所有权利。
商标和注册商标属各自所有人所有。

“超越一切可能”是ADI公司的商标。

TA21437sc-9/19

