

Freiburgs Potentiostat (FreiStat) bringt elektrochemische Methoden für smarte elektrochemische und Biosensoren an die Edge

Mark Jasper, David Bill, Andreas Weltin, Gerald A. Urban, Stefan J. Rupitsch, Jochen Kieninger

Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, Deutschland
Kontakt: kieninger@imtek.uni-freiburg.de

Einleitung

Elektrochemische und Biosensoren sind die vielfältigste Sensorfamilie, aber gleichzeitig am wenigsten in Internet-of-Things-(IoT)-Szenarien oder smarte Sensorsysteme integriert. Zahlreiche Anwendungen würden von verteilten Sensorknoten profitieren: von der Umweltüberwachung an abgelegenen Orten, über Systeme für die Korrosionsanalyse, chemische Sensoren in elektrochemischen Energiesystemen, bis hin zum biomedizinischen Bereich mit seinen ganz eigenen regulatorischen Anforderungen. Während die verschiedenen Anwendungsbereiche die Entwicklung stark vorantreiben, besteht eine wesentliche Einschränkung in der Verfügbarkeit eines eingebetteten Potentiostaten mit einem geeigneten Software-Framework. Darüber hinaus sind im Bereich der dezentralen elektrochemischen und Biosensorik Ansätze aus dem Bereich der künstlichen Intelligenz, beispielsweise im Vergleich zur Gassensorik, deutlich unterrepräsentiert, was nach unserem Verständnis wesentlich an der eingeschränkten Leistungsfähigkeit der eingebetteten Instrumentierung liegt.

In den letzten zehn Jahren wurden zahlreiche eingebettete Potentiostaten entwickelt, die entweder auf Operationsverstärkerschaltungen [1-10] oder integrierten Schaltungen mit Potentiostatfunktionalität basieren, wie dem LMP91000 von Texas Instruments [11,12] oder dem AD5940/AD5941 [13], bzw. dem ADuCM355 von Analog Devices, der einen mit dem AD5940/AD5941 vergleichbaren Analogteil, aber zusätzlich einen Mikroprozessor besitzt. Ein Sonderfall ist das kommerziell entwickelte EmStat Pico Modul (PalmSens) auf Basis des ADuCM355 mit proprietärer Firmware und der Möglichkeit, dieses mit der Skriptsprache des Herstellers oder einer speziellen Software zu ansteuern [14]. Einige der oben erwähnten eingebetteten Potentiostaten nutzen auch Cloud-Dienste, hauptsächlich zur Datenspeicherung [6-8].

Aus messtechnischer Sicht sind der AD5940/AD5941 oder der ADuCM355 von Analog Devices die beste Wahl für die Umsetzung verschiedenster elektrochemischer Methoden [15]. Dennoch bleibt der Stand der Technik bei den bisher realisierten

Embedded-Potentiostaten aus elektrochemischer Sicht weit hinter den Labor-Geräten zurück. Insbesondere bei linearen Spannungsrampen oder der zyklischen Voltammetrie spielt die Diskrepanz zwischen der angenommenen idealen Rampe und der Treppe aus der digitalen Signalerzeugung eine entscheidende Rolle für die Validität der Ergebnisse. In manchen Fällen fehlen bestimmte Merkmale in einem zyklischen Voltammogramm oder die aus der Kurve berechnete Ladung ist deutlich zu gering. Durch analoge Integration oder Mittelwertbildung der digitalisierten Werte des Stroms über jeden Spannungsschritt können trotzdem Messergebnisse erzielt werden, die von einer echten Spannungsrampe nicht zu unterscheiden sind [16]. Allen oben beschriebenen Arbeiten zu eingebetteten Potentiostaten fehlt diese Möglichkeit, um trotz digital erzeugter, treppenförmiger Spannungsrampe, Ergebnisse vergleichbar mit einer idealen Spannungsrampe zu erhalten.

Vor diesem Hintergrund haben wir einen eingebetteten Potentiostat, basierend auf dem integrierten Schaltkreis AD5941 (Analog Devices), entwickelt. Die Hardware fügt sich in die Feather-Plattform (Adafruit) als Erweiterungsplatine ein (Abb. 1), wodurch zahlreiche Module mit WiFi, Bluetooth oder LoRa-Konnektivität zur Verfügung stehen. Das Software-Framework [17] besteht aus der Firmware für den Mikroprozessor und einer Python-Bibliothek zur Ansteuerung des Potentiostaten in der Cloud oder mit einem direkt verbundenen PC.

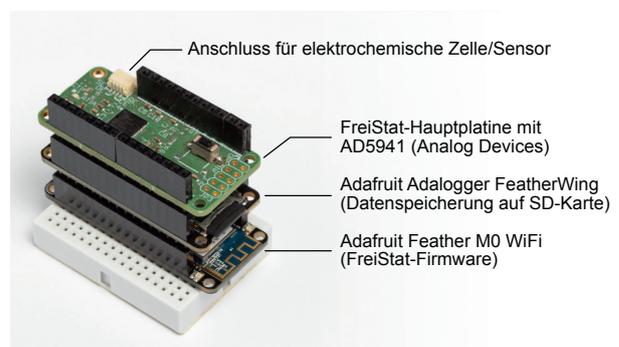


Abb. 1: Freiburgs Potentiostat (FreiStat) als Erweiterungsplatine für die Adafruit-Feather-Plattform.

Methoden und Materialien

Hardware

Die FreiStat-Hauptplatine beinhaltet den AD5941 und ist im Format einer FeatherWing, einer Erweiterung für die Adafruit Feather-Plattform, ausgeführt (oben in Abb. 1). Zum Betrieb wurde diese zusammen mit einem Adafruit Adalogger FeatherWing mit SD-Karte zur Zwischenspeicherung von Daten auf den Adafruit Feather M0 WiFi gesteckt, der einen Atmel SAMD21 Mikroprozessor und ein AT-WINC1500 WiFi-Modul beinhaltet.

Der Aufbau kann wahlweise über die USB-Schnittstelle oder einer an dem Adafruit Feather M0 angeschlossenen LiPo-Batterie betrieben werden. Für alle hier gezeigten Messungen wurde die USB-Schnittstelle als Stromversorgung genutzt.

Software

Das Software-Framework umfasst (1) die Firmware für den Mikroprozessor, der mit dem AD5941 kommuniziert, (2) eine Python-Bibliothek, mit der die Messungen parametrisiert, gestartet und gesteuert werden sowie die Messdaten vom Mikroprozessor empfängt, und (3) weitere Software, die eine grafische Benutzeroberfläche oder eine Datenspeicherung/-auswertung in der Cloud bereitstellt.

Die Firmware (1) wurde in C++ geschrieben und stellt Funktionen für die verschiedenen elektrochemischen Methoden bereit, in denen der AD5941 entsprechend konfiguriert und angesteuert wird. Die Firmware führt auch die Berechnungen zur Signalverarbeitung durch („Edge Computing“) und übergibt die Daten an die Python-Bibliothek (2).

Zur Demonstration eines IoT-Szenarios wurde eine Korrosionsanalyse durchgeführt, bei der der FreiStat über WiFi mit dem Internet verbunden war und Daten mit der IBM-Cloud (unter Verwendung des kostenfreien „Lite“-Zugangs) über das MQTT-Protokoll ausgetauscht hat (Abb. 2). Die IBM-Cloud erlaubt sowohl die Datenspeicherung wie Berechnungen unter Verwendung eines Jupyter-Notebooks in Watson Studio, beispielsweise zur Tafelanalyse. Diese Messungen wurden mit einem FreiStat im Labor durchgeführt, der über die IBM Cloud aus dem Homeoffice gesteuert.

Elektrochemischer Aufbau und Biosensor

Für Voltammetriemessungen wurden als Arbeitselektroden Platin- und Glaskohlenstoffelektroden mit 3 mm Durchmesser (Gamry) und einem Platinstab als Gegenelektrode verwendet. Die Korrosionsanalyse wurde in einer PTC1 Paint Test Cell (Gamry) mit einem Graphitstab als Gegenelektrode durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Stahlplatte, die mit einem Galvanik-Klebeband 470 (3M) abgedeckt war, in dem eine runde Öffnung mit 3 mm Durchmesser zur Definition der Elektrodenfläche eingebracht wurde. Abgesehen von der Biosensormessung mit einer on-chip-Ag/AgCl-Elektrode waren die Referenzelektroden Ag/AgCl-Gläselektroden mit 3 M KCl als Innenelektrolyt. Der enzymatische Lactat-Biosensor war ein flexibler Mikrosensorstreifen [18] mit dem Enzym Lactatoxidase, das in eine Hydrogelmembran auf der Platin-Arbeitselektrode (0,126 mm² Fläche) immobilisiert wurde. Um einen hochempfindlichen Sensor zu erhalten, wurde keine zusätzliche diffusionsbegrenzende Membran verwendet.

Zum Vergleich des FreiStat mit analytischen Laborgeräten wurden ein Autolab PGSTAT128N (Metrohm) mit dem Analogfilter- und Integratormodul FI20 und ein Ivium CompactStat (Ivium Technologies) verwendet. Für den Vergleich mit einem kommerziellen eingebetteten Potentiostaten wurde ein EmStat Pico (PalmSens, Niederlande) verwendet. Der EmStat-Pico (Firmware v1.304) wurde entsprechend der Herstellerempfehlung über einen UART-USB-Konverter an einen PC angeschlossen und mit der PalmSens PSTrace-Software gesteuert.

Für die zyklische Voltammetrie an Platin und die Biosensormessungen wurde phosphatgepufferte Kochsalzlösung (phosphate buffered saline, PBS) mit einem pH-Wert von 7,4 verwendet, gegebenenfalls mit Lactat durch Zugabe einer 100 mM Natrium-L-Lactat-Stammlösung in PBS. Gelöster Sauerstoff im Elektrolyten für die zyklischen Voltammogramme mit Platin wurde durch Spülen mit Stickstoff entfernt. 1 mM K₄[Fe(CN)₆] in 100 mM KCl wurde als Elektrolyt mit Redoxpaar verwendet. Die Korrosionsanalyse wurde in 0,5 M NaCl in deionisiertem Wasser durchgeführt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur (23 ± 2 °C) durchgeführt.

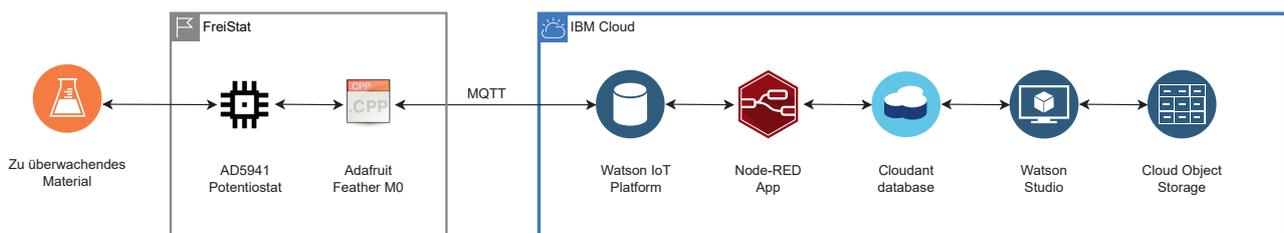


Abb. 2: Korrosionsanalyse in der Cloud: Der FreiStat ist über WiFi mit dem Internet verbunden und kommuniziert über MQTT mit der IBM Cloud in der eine Node-RED App konfiguriert wurde, um die Daten auszuwerten und zu speichern.

Ergebnisse und Diskussion

Voltammetrie

Am Beispiel der zyklischen Voltammetrie an Platinelektroden konnten wir zeigen, dass die Eigenschaften des FreiStat mit denen von analytischen Laborgeräten vergleichbar, aber deutlich über denen von anderen eingebetteten Potentiostaten liegen (Abb. 3).

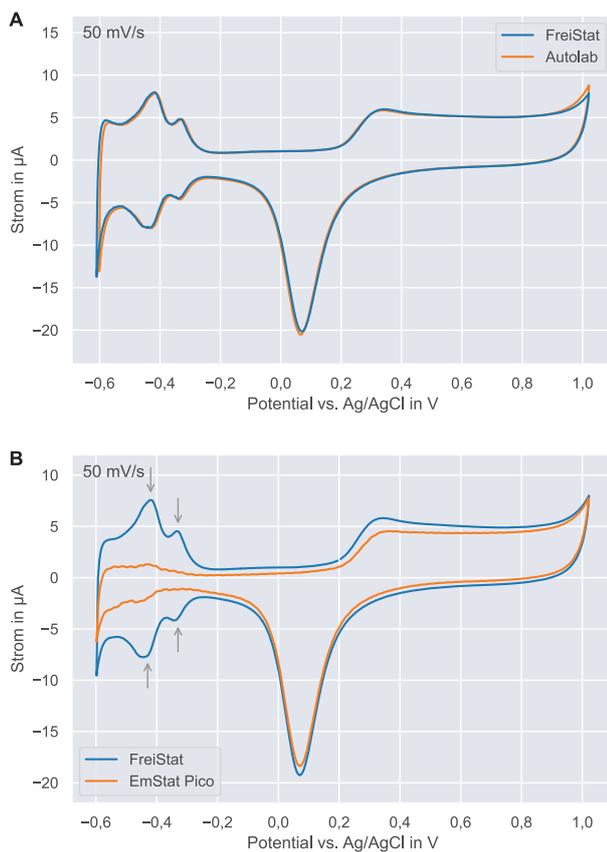


Abb. 3: Zyklische Voltammogramme von Platin in PBS: der FreiStat verhält sich vergleichbar zu einem Laborgerät (Autolab) mit analogem Integrator (A), hebt sich aber deutlich von einem kommerziellen eingebetteten Potentiostaten (EmStat Pico) ab, bei dem die Ladung (vor allem im Wasserstoffbereich) nicht korrekt erfasst wird (B).

Die Kurven in Abb. 3A zeigen den Vergleich zwischen einer Messung mit einem Laborpotentiostaten (Autolab) und dem FreiStat. Die Unterschiede im Strom zwischen den beiden Kurven liegen innerhalb der üblichen Schwankung zwischen zwei nacheinander durchgeführten Messungen. Auffällig sind die minimal abweichenden Umkehrpotentiale, und daraus etwas verschiedenen Stromspitzen, was sich aus der unterschiedlichen Diskretisierung der Sollwerte für die Umkehrpotentiale ergibt.

In Abb. 3B sind die Ergebnisse im Vergleich zu einem kommerziellen eingebetteten Potentiostat (EmStat Pico) gezeigt. Dessen Kurve zeigt insgesamt kleinere Ströme, was in der Auswertung zur Unterschätzung der Ladung führen würde. Dieser Effekt ist besonders stark im Wasserstoffbereich (links). Dies geht einher mit der Annahme, dass der EmStat Pico die Stromwerte nur am Ende jedes Potentialschritts ausliest und dabei insbesondere die Beiträge von sehr schnellen Prozessen wie der Protonenadsorption und -desorption (graue Pfeile) nicht erfasst.

Das Zyklovoltammogramm mit einem Redox-Paar ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) in Abb. 4A, gemessen mit einem Ivium CompactStat, weist keinerlei Abweichungen zur Kurve, die mit dem FreiStat erhalten wurde, auf.

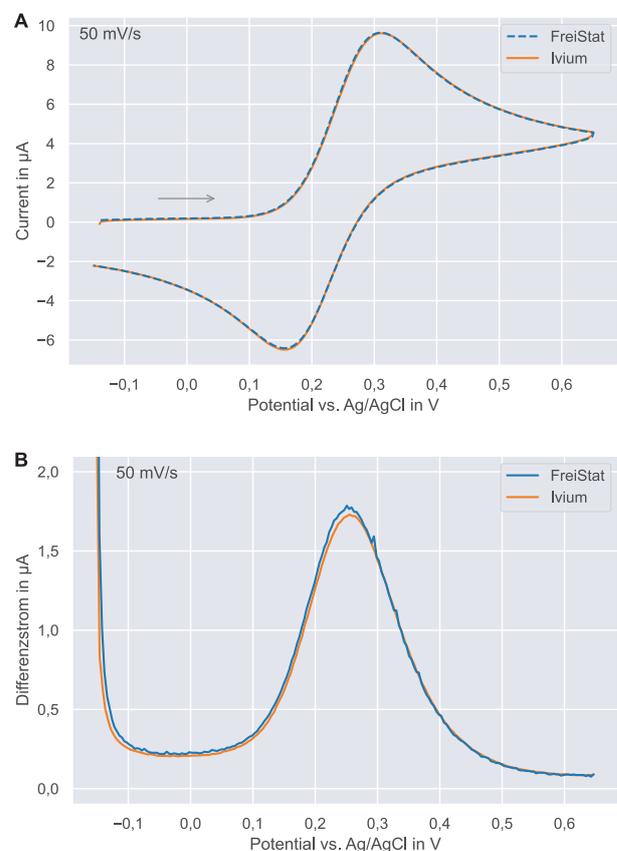


Abb. 4: Zyklische Voltammetrie mit einem mit einem Redox-Paar ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) als Standardsystem (A) und Differenzieller Pulsvoltammetrie (DPV) im gleichen Elektrolyt (B).

Im FreiStat sind auch komplexere elektrochemische Methoden wie Differenzielle Pulsvoltammetrie (DPV), Rechteck-Voltammetrie (SWV) und Normal-Puls-Voltammetrie (NPV) implementiert, die alle in der gleichen Weise auf dem AD5491 umgesetzt werden. Daher wurde zur Demonstration exemplarisch Messungen mit DPV in einem Elektrolyten mit

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ durchgeführt. Abb. 4B zeigt die Ergebnisse im Vergleich zum Ivium CompactStat. Die minimale Abweichung der Peaks ist innerhalb der üblichen Variation zwischen DPV-Messung auf unterschiedlichen Geräten vernachlässigbar.

Biosensorik

Abb. 5 zeigt die Anwendung von Chronoamperometrie mit einem Biosensor für Lactat. Zu Beginn der Messung wird der Biosensor durch chronoamperometrische Sprünge zwischen 0,8 und 0,2 V mit jeweils 5 s Haltezeit konditioniert (links in Abb. 5A). Nach Stabilisierung des Grundstroms wurden schrittweise entsprechende Volumina einer Lactat-Stammlösung zugegeben, so dass sich bei jeder Zugabe die Lactat-Konzentration um $100 \mu\text{M}$ erhöht (graue Pfeile in Abb. 5A). Die Auswertung der jeweiligen Stromantworten führt zur Kalibrationsgeraden in Abb. 5B.

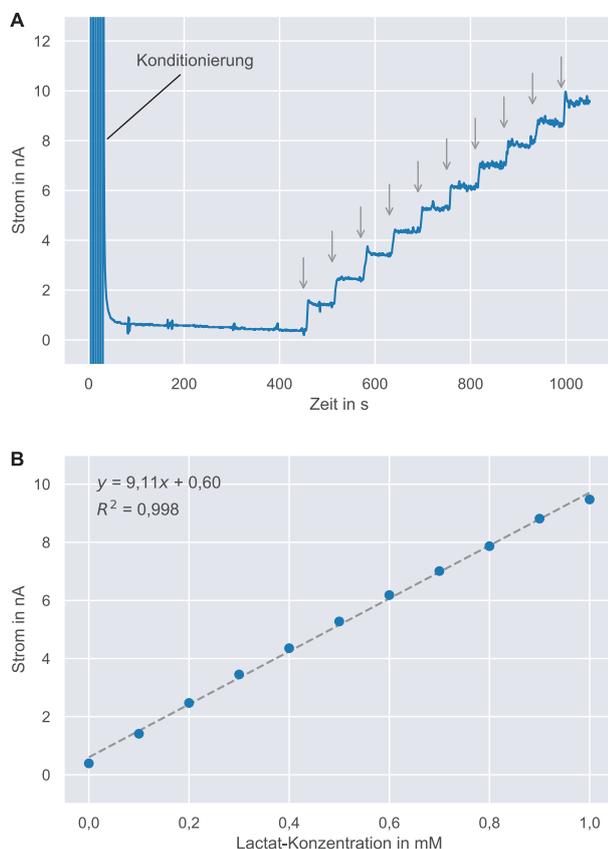


Abb. 5: Beispiel einer Biosensormessung mit einem Lactat-Sensor. Im Zeitverlauf (A) repräsentiert jeder graue Pfeil die Erhöhung der Konzentration um $100 \mu\text{M}$ durch Zugabe einer Stammlösung. Auswertung der stabilen Bereiche führt zur Kalibrationskurve (B).

Die Messungen zeigen, dass mit dem FreiStat nicht nur Biosensoren, auch im einstelligen nA-Bereich, rauscharm ausgelesen werden können, sondern auch chronoamperometrische Schritte zur

Konditionierung mit deutlich größeren Strömen im gleichen Messbereich möglich sind.

Korrosionsanalyse (Cloud-Anwendung)

Abb. 6 zeigt das Messergebnis einer Cloud-basierten Korrosionsmessung als Beispiel für eine dezentrale Korrosionsüberwachung. Der FreiStat, verbunden mit der zu überwachenden Probe (Stahl in Salzwasser), war über WiFi mit dem Internet verbunden und konnte über MQTT mit der IBM Cloud kommunizieren (vgl. Abb. 3).

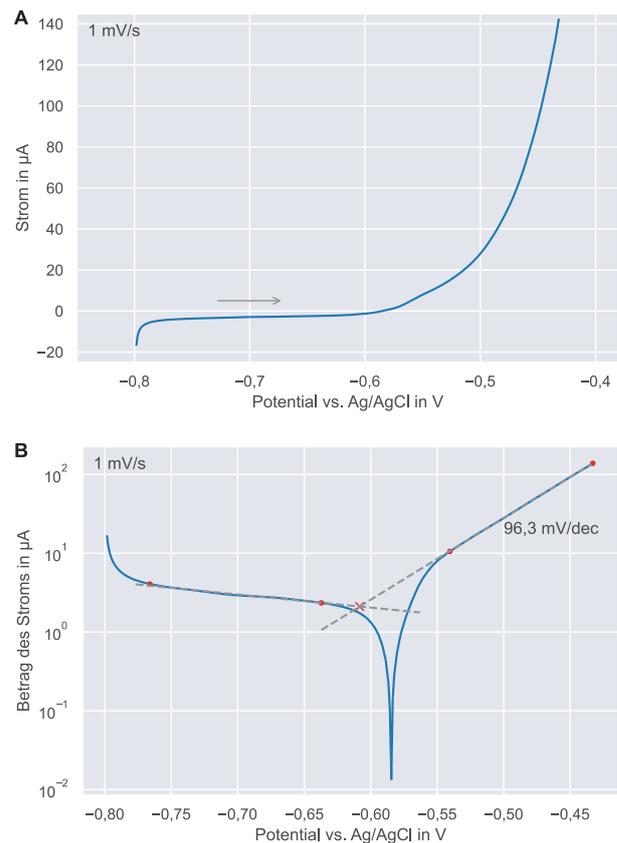


Abb. 6: Beispiel einer dezentralen Korrosionsanalyse: aus der voltammetrischen Antwort einer Spannungsrampe um das Gleichgewichtspotential (A) können in der Tafel-Analyse (B) die Tafelsteigung und unter der Annahme uniformer Korrosion die Korrosionsrate bestimmt werden.

Zur Korrosionsanalyse wurde eine lineare Spannungsrampe um das Gleichgewichtspotential angelegt (Abb. 6A). Die Auswertung mittels Tafelanalyse wurde mit einem Jupyter Notebook realisiert (Abb. 6B).

Im Bereich der Metallauflösung (rechter linearer Bereich) beträgt die Steigung $96,3 \text{ mV}$ pro Dekade was für zwei beteiligte Reaktionen spricht (nach Theorie führen 1-Elektronen-Prozesse zu einer Steigung von 118 mV , und 59 mV für einen 2-Elektronen-Prozess bei Raumtemperatur).

Auswertung der Schnittpunkte der beiden linearen Bereiche führen zu einem Korrosionsstrom von $2,11 \mu\text{A}$, was unter der Annahme von uniformer Korrosion eine Vorhersage der Korrosionsrate von $0,6 \text{ mm pro Jahr}$ ergibt. Während der exakte Wert bei solchen IoT-Überwachungsszenarien von geringerer Bedeutung ist, können Veränderungen beispielsweise ein bevorstehendes Versagen des Korrosionsschutzes ankündigen.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Der FreiStat (Bauteilwert einige 10 €) ermöglicht den Einsatz von elektrochemischen Methoden mit der Leistungsfähigkeit analytischer Laborgeräte (mehrere 1 k€ bis 10 k€), die kommerzielle eingebettete Potentiostaten (einige 100 €) nicht valide abbilden können. Der Fortschritt wurde im Wesentlichen durch die Implementierung der elektrochemischen Methoden in der Firmware unter Berücksichtigung elektrochemischer und messtechnischer Randbedingungen realisiert. Damit hebt sich der FreiStat deutlich vom Stand der Technik ab.

Das von uns frei zur Verfügung gestellte Software-Framework lässt sich leicht an andere Controller adaptieren und ermöglicht die Realisierung von elektrochemischen Sensorknoten für unterschiedliche Plattformen. Beim Einsatz des FreiStat in IoT-Anwendungen bietet es sich an, Rechenschritte zur Signalverarbeitung der elektrochemischen Methoden an der Edge (im Mikroprozessor) durchzuführen, während Auswertungen, wie sie in der Korrosionsanalyse üblich sind, auch in der Cloud durchgeführt werden können.

Darüber hinaus erlaubt die stark gestiegene Leistungsfähigkeit der Mikroprozessoren die Kombination und Auswertung der Daten eines einzelnen Sensors mittels komplexer und auch KI-gestützter Algorithmen direkt an der Edge, was eine neue Dimension in der Datenanalyse von elektrochemischen Sensoren eröffnet.

Literatur

- [1] Rowe, A. A.; Bonham, A. J.; White, R. J.; Zimmer, M. P.; Yadgar, R. J.; Hobza, T. M.; Honea, J. W.; Ben-Yaacov, I.; Plaxco, K. W. CheapStat: An Open-Source, "Do-It-Yourself" Potentiostat for Analytical and Educational Applications. *Plos One* 2011, 6 (9), e23783. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0023783>.
- [2] Steinberg, M. D.; Kassal, P.; Kereković, I.; Steinberg, I. M. A Wireless Potentiostat for Mobile Chemical Sensing and Biosensing. *Talanta* 2015, 143, 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.028>.
- [3] Dryden, M. D. M.; Wheeler, A. R. DStat: A Versatile, Open-Source Potentiostat for Electroanalysis and Integration. *Plos One* 2015, 10 (10), e0140349. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0140349>.
- [4] Giordano, G. F.; Vicentini, M. B. R.; Murer, R. C.; Augusto, F.; Ferrão, M. F.; Helfer, G. A.; Costa, A. B. da; Gobbi, A. L.; Hantao, L. W.; Lima, R. S. Point-of-Use Electroanalytical Platform Based on Homemade Potentiostat and Smartphone for Multivariate Data Processing. *Electrochim Acta* 2016, 219, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.157>.
- [5] Dobbelaere, T.; Vereecken, P. M.; Detavernier, C. A USB-Controlled Potentiostat/Galvanostat for Thin-Film Battery Characterization. *HardwareX* 2017, 2, 34–49. <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2017.08.001>.
- [6] Ainla, A.; Mousavi, M. P. S.; Tsaloglou, M.-N.; Redston, J.; Bell, J. G.; Fernández-Abedul, M. T.; Whitesides, G. M. Open-Source Potentiostat for Wireless Electrochemical Detection with Smartphones. *Anal Chem* 2018, 90 (10), 6240–6246. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00850>.
- [7] Mercer, C.; Bennett, R.; Conghaile, P. Ó.; Rusling, J. F.; Leech, D. Glucose Biosensor Based on Open-Source Wireless Microfluidic Potentiostat. *Sensors Actuators B Chem* 2019, 290, 616–624. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.031>.
- [8] Bianchi, V.; Boni, A.; Fortunati, S.; Giannetto, M.; Careri, M.; Munari, I. D. A Wi-Fi Cloud-Based Portable Potentiostat for Electrochemical Biosensors. *Ieee T Instrum Meas* 2020, 69 (6), 3232–3240. <https://doi.org/10.1109/tim.2019.2928533>.
- [9] Jenkins, D. M.; Lee, B. E.; Jun, S.; Reyes-De-Corcuera, J.; McLamore, E. S. ABE-Stat, a Fully Open-Source and Versatile Wireless Potentiostat Project Including Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J Electrochem Soc* 2019, 166 (9), B3056–B3065. <https://doi.org/10.1149/2.0061909jes>.
- [10] Irving, P.; Cecil, R.; Yates, M. Z. MYSTAT: A Compact Potentiostat/Galvanostat for General Electrochemistry Measurements. *HardwareX* 2020, 9, e00163. <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2020.e00163>.
- [11] Escobedo, P.; Erenas, M. M.; Martínez-Olmos, A.; Carvajal, M. A.; Gonzalez-Chocano, S.; Capitán-Vallvey, L. F.; Palma, A. J. General-Purpose Passive Wireless Point-of-Care Platform Based on Smartphone. *Biosens Bioelectron* 2019, 141, 111360. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111360>.

- [12] Hoilett, O. S.; Walker, J. F.; Balash, B. M.; Jaras, N. J.; Boppana, S.; Linnes, J. C. KickStat: A Coin-Sized Potentiostat for High-Resolution Electrochemical Analysis. *Sensors* 2020, 20 (8), 2407. <https://doi.org/10.3390/s20082407>.
- [13] Pozo, B.; Gorostiza, E. F. de; Elexigerra, U.; Mabe, J.; Martínez, A. Self-Powered Thin-Film Impedance Spectroscopy Sensor System to Measure Corrosion Presence in Aerogenerators or Aircrafts. *Active Passiv Smart Struct Integr Syst* 2020, 11376, 113760Q-113760Q – 17. <https://doi.org/10.1117/12.2553472>.
- [14] EmStat Pico Datasheet, Rev.10-2021-007. PalmSens BV, The Netherlands 2021.
- [15] Kieninger, J. *Electrochemical Methods for the Micro- and Nanoscale, Theoretical Essentials, Instrumentation and Methods for Applications in MEMS and Nanotechnology*; De Gruyter: Berlin/Boston, 2022. <https://doi.org/10.1515/9783110649758>.
- [16] Weltin, A.; Kieninger, J. Electrochemical Methods for Neural Interface Electrodes. *J Neural Eng* 2021, 18 (5), 052001. <https://doi.org/10.1088/1741-2552/ac28d5>.
- [17] GitHub IMTEK-FreiStat, abgerufen am 27.10.2022, <https://github.com/IMTEK-FreiStat>.
- [18] Weltin, A.; Kieninger, J.; Enderle, B.; Gellner, A.-K.; Fritsch, B.; Urban, G. A. Polymer-Based, Flexible Glutamate and Lactate Microsensors for in Vivo Applications. *Biosens Bioelectron* 2014, 61, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.05.014>.

Danksagung

Wir bedanken uns für die teilweise Förderung dieser Arbeiten durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) im Verbundprojekt „CiAM – Kooperative Erarbeitung einer wegweisenden, integrierten autonomen Lösung für Monitoring in der Tiefsee“ (Förderkennzeichen 03SX540A) und durch das Zentrum BrainLinks-BrainTools an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Projekt INTEREST.