



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **263 354 A1**4(51) **G 01 N 27/26**
C 25 D 21/12**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 306 054 3

(22) 14.08.87

(44) 28.12.88

(71) Technische Hochschule Ilmenau, PSF 327, Ilmenau, 6300, DD

(72) Schmidt, Helge, Dipl.-Ing.; Löwe, Holger, Dr. rer. nat.; Kriebitzsch, Gerd, Dipl.-Ing.; Schmidt, Cordt, Prof. Dr. sc. techn.; Mache, Thomas, DD

(54) **Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von Chloridionen in Redoxsysteme enthaltenden, sauren Kupfersulfatelektrolyten**

(55) Verfahren, quantitativ, Bestimmung, Chloridionen, Redoxsysteme, Kupfersulfatelektrolyt, mikrorechnergesteuert, Potentialablauf, Indikatorelektrode, Strom

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von Chloridionen in Redoxsysteme enthaltenden, sauren Kupfersulfatelektrolyten. Das Meßverfahren ist durch einen, einer Indikatorelektrode mikrorechnergesteuert aufgeprägten Potentialbelastungsablauf und durch die mikrorechnergestützte Auswertung des an der Indikatorelektrode auftretenden Stromes gekennzeichnet.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von Chloridionen in Redoxsysteme enthaltenden, sauren Kupfersulfatelektrolyten mittels eines, in den Elektrolyten eintauchenden inerten 3-Elektrodensystems, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Indikatorelektrode mikrorechnergesteuert zeitlich konstant das Oxidationspotential der Redoxsysteme aufgeprägt wird und daß ausgehend von diesem Oxidationspotential die Indikatorelektrode mikrorechnergesteuert mit einem, in anodische Richtung zeitlich proportional veränderlichen Potential von annähernd 100 mV/s bis annähernd 2000 mV/s belastet und nach Erreichen des Grenzstromes der Oxidation der Chloridionen sofort mit einem, in kathodischer Richtung bis zum Oxidationspotential der Redoxsysteme sich zeitlich proportional verändernden Potential von annähernd 100 mV/s bis annähernd 2000 mV/s belastet und die resultierenden Stromantworten, die in Abhängigkeit von der Konzentration der in der reduzierten Form vorliegenden Teilkomponenten der Redoxsysteme die Konzentration der Chloridionen im Elektrolyten repräsentieren, im Mikrorechner softwaregesteuert ausgewertet werden, indem die Differenz der Peak- bzw. Grenzstromdichten am Oxidationspotential der Chloridionen für die, in anodischer bzw. kathodischer Richtung polarisierten, Indikatorelektrode gebildet und die ermittelte Konzentration ausgegeben wird.
2. Verfahren gemäß Punkt 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß die zeitlich proportionale Änderung des Potentials vorzugsweise mit 300 mV/s bis 800 mV/s, erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von Chloridionen in Redoxsysteme enthaltenden, sauren Kupfersulfatelektrolyten in galvanotechnischen Anlagen, bei unmittelbarer Kopplung an einen Mikrorechner zur Prozeßüberwachung. Das Meßverfahren ist durch einen, einer Indikatorelektrode mikrorechnergesteuert aufgeprägten Potentialbelastungsablauf und durch die mikrorechnergestützte Auswertung des an der Indikatorelektrode auftretenden Stromes gekennzeichnet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Konzentration der Chloridionen im sauren Kupfersulfatelektrolyten hat einen entscheidenden Einfluß auf die funktionellen Eigenschaften der galvanisch abgeschiedenen Kupferschichten. Zur Aufrechterhaltung konstanter Abscheidungsbedingungen ist eine quantitative Bestimmung und Überwachung der Chloridionenkonzentration im Elektrolyten notwendig.

Es ist bekannt, daß die quantitative Chloridbestimmung in sauren Kupfersulfatelektrolyten naßchemisch durch potentiometrische Titration, wie z. B. in K. Doerffel, R. Geyer; „Analytikum“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1984, beschrieben, möglich ist. Außerdem ist nach T. A. Krjukowa, „Polarografische Analyse“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964, eine Bestimmung der Chloridionenkonzentration durch polarografische Verfahren bekannt. Diese Methoden erfordern die Entnahme von Proben aus dem Elektrolyten und zusätzlich eine aufwendige Probenvorbereitung.

Weiterhin ist nach R. Haak u. a., Plating and S. F., 3 (1981), 52 ff. bekannt, daß eine Bestimmung der Chloridionenkonzentration durch die Auswertung des anodischen Grenzstromes einer potentiodynamisch oder potentiostatisch belasteten, rotierenden oder angeströmten Elektrode möglich ist. Außerdem ist in sauren Kupfersulfatelektrolyten, die keine Redoxsysteme enthalten, eine quantitative Bestimmung der Konzentration der Chloridionen durch zyklisch voltammetrische Meßverfahren erreichbar, wie sie z. B. in P. Puipe, Galvanotechnik 9 (1985), 1142, beschrieben sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, zur Überwachung der elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten mit funktionellen Eigenschaften in galvanotechnischen Anlagen, ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von Chloridionen in Redoxsysteme enthaltenden, sauren Kupfersulfatelektrolyten zu entwickeln. Die Erfassung der Meßwerte soll automatisch, prozeßnah und unmittelbar durch einen Mikrorechner erfolgen. Mit dem Verfahren kann eine wesentliche Steigerung der Produktivität, bei gleichzeitiger Einsparung von Energie und Material, erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von Chloridionen in Redoxsysteme enthaltenden, sauren Kupfersulfatelektrolyten zu entwickeln. Die Bestimmung soll schnell und mit ausreichender Präzision automatisch erfolgen.

Im allgemeinen wird in einen bekannten sauren Kupfersulfatelektrolyten folgender Zusammensetzung:

Kupfersulfatpentahydrat	1 g/l bis 250 g/l
Schwefelsäure	50 g/l bis 200 g/l
Redoxsysteme	0,001 mol/l bis 0,5 mol/l
organische Zusätze	0 mg/l bis 1 000 mg/l
Chloridionen	0,1 mg/l bis 1 000 mg/l,

wobei unter Redoxsystemen alle geeigneten Substanzen, die chemisch stabil und in der Lage sind Elektronen reversibel auszutauschen, vorzugsweise Metallionen oder Metalloxidionen wie Cr^{3+} , Ce^{3+} , Sn^{2+} , VO^{2+} , Fe^{2+} oder Mn^{4+} , einzeln oder in Gemischen verstanden werden, ein, gegenüber dem Elektrolyten inertes 3-Elektrodensystem, bestehen aus Bezugs-, Gegen- und Indikatorelektrode eintaucht.

Erfindungsgemäß wird der Indikatorelektrode mikrorechnergesteuert ein solches zeitlich konstantes anodisches Potential aufgeprägt, bei dem alle an der Umgebung der Indikaturoberfläche vorhandenen Ladungsträger der Redoxsysteme gemäß der Gleichung:



wobei

Me Ladungsträger eines Redoxsystems

e^{-} Elektron

n 1, 2, 3 oder 4

bedeuten, in die oxidierte Form überführt, die Oxidation der Chloridionen aber noch nicht einsetzt. Ausgehend von diesem Oxidationspotential wird die Indikatorelektrode mikrorechnergesteuert mit einem, in anodische Richtung bis zum Grenzstrom der Oxidation der Chloridionen und danach sofort mit einem in kathodische Richtung bis zum Oxidationspotential des Redoxsystems, sich schnell zeitlich proportional verändernden Potential belastet. Die resultierenden Stromantworten, die in Abhängigkeit von der Konzentration der in der reduzierten Form vorliegenden Teilkomponenten der Redoxsysteme, die Konzentration der Chloridionen im Elektrolyten repräsentieren, werden im Mikrorechner softwaregesteuert ausgewertet. Die Auswertung erfolgt, indem die Differenz der Peak- bzw. Grenzstromdichten am Oxidationspotential der Chloridionen für die, in anodischer bzw. kathodischer Richtung polarisierten, Indikatorelektrode gebildet und die ermittelte Konzentration ausgegeben wird.

Die zeitlich proportionale Änderung des Potentials erfolgt mit 100 mV/s bis 2000 mV/s, vorzugsweise mit 300 mV/s bis 800 mV/s.

Ausführungsbeispiel

In einen sauren Kupfersulfatelektrolyten folgender Zusammensetzung:

Kupfersulfatpentahydrat	200 g/l
Schwefelsäure	100 g/l
Fe^{2+} -Ione als Redoxsystem	0,1 mol/l
organische Zusätze	10 mg/l

wird die Konzentration der Chloridionen bestimmt, indem ein, gegenüber dem Elektrolyten inertes 3-Elektrodensystem, bestehend aus Bezugs-, Gegen- und Indikatorelektrode eintaucht.

Der Indikatorelektrode wird mikrorechnergesteuert 30 Sekunden ein zeitlich konstantes anodisches Potential von 800 mV aufgeprägt, bei dem alle an der Umgebung der Indikaturoberfläche vorhandenen Fe^{2+} -Ionen gemäß der Gleichung



in die oxidierte Form übergeführt werden, die Oxidation der Chloridionen aber noch nicht einsetzt. Ausgehend von diesem Oxidationspotential von 800 mV, wird die Indikatorelektrode mikrorechnergesteuert mit einem, in anodische Richtung bis zur beginnenden Sauerstoffabscheidung bei 1300 mV und danach sofort mit einem in kathodische Richtung bis zum Oxidationspotential von 800 mV, sich zeitlich proportional verändernden Potential von 500 mV/s belastet. Die resultierenden Stromantworten, die die Chloridionen im Elektrolyten repräsentieren, werden im Mikrorechner softwaregesteuert ausgewertet. Die Auswertung erfolgt, indem die Differenz der Peak- bzw. Grenzstromdichten bei 950 mV, dem Oxidationspotential der Chloridionen, für die in anodischer bzw. kathodischer Richtung polarisierten, Indikatorelektrode gebildet und die ermittelte Konzentration ausgegeben wird.