



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **268 301 A1**

4(51) G 01 N 27/58

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 01 N / 312 130 7	(22)	08.01.88	(44)	24.05.89
(71)	Kombinat VEB Lokomotivbau-Elektrotechnische Werke „Hans Beimler“, Ewald-Voigt-Platz 1, Hennigsdorf, 1422, DD				
(72)	Schmidt, Helge, Dipl.-Ing.; Löwe, Holger, Dr. rer. nat.; Kriebitzsch, Gerd, Dipl.-Ing.; Schmidt, Cordt, Prof. Dr. sc. techn.; Mittag, Karin; Bosse, Werner, Dipl.-Ing., DD				
(54)	<b>Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von reversiblen Redoxsystemen in wäßrigen Medien</b>				

(55) Bestimmung, quantitativ, Konzentration, Redoxsysteme, wäßrige Medien, Meßverfahren, mikrorechnergesteuert, Belastung, Meßelektrode, Potential

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von reversiblen Redoxsystemen in wäßrigen Medien, insbesondere in Elektrolyten galvanotechnischer Anlagen. Das Meßverfahren ist durch die mikrorechnergesteuerte Belastung einer Meßelektrode mit einem zeitlich veränderlichen Potential und einer softwaremäßigen Auswertung des resultierenden Stromes gekennzeichnet.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von reversiblen Redoxsystemen in wäßrigen Medien mittels eines, in das wäßrige Medium eintauchenden inerten 3-Elektrodensystems, bestehend aus Bezugs-, Gegen- und Meßelektrode, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Bestimmung der Konzentration einer Teilkomponente des reversiblen Redoxsystems, ausgehend vom Ruhepotential dieses Redoxsystems, die Meßelektrode mit einem zeitlich proportionalen variablen anodischen oder kathodischen Potential mikrorechnergesteuert belastet und den resultierenden Strom, der die Konzentration der umgesetzten Teilkomponente repräsentiert, mikrorechnergesteuert erfaßt und zur Konzentrationsbestimmung softwaregesteuert ausgewertet wird und daß zur Bestimmung der Gesamtkonzentration des reversiblen Redoxsystems der Meßelektrode zunächst ein zeitlich konstantes anodisches oder kathodisches Potential aufgeprägt und danach sofort die Meßelektrode mit einem zeitlich proportionalen variablen anodischen oder kathodischen Potential mikrorechnergesteuert belastet, den resultierenden Strom, der die Gesamtkonzentration des Redoxsystems repräsentiert, mikrorechnergestützt erfaßt und zur Konzentrationsbestimmung softwaregesteuert ausgewertet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zeitlich proportionale Änderung des Potentials mit einer Geschwindigkeit von 10 mV/s bis 1000 mV/s, vorzugsweise mit 200 mV/s bis 500 mV/s erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Redoxsysteme chemische Verbindungen eingesetzt werden, die in der Lage sind, reversibel Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben, vorzugsweise Metallionen bzw. Metallionen enthaltende Verbindungen der Elemente Fe, V, Cr, Ti, Sn, Mn und Ce.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von reversiblen Redoxsystemen in wäßrigen Medien, insbesondere in Elektrolyten in galvanotechnischen Anlagen, bei unmittelbarer Kopplung an einen Mikrorechner zur Prozeßüberwachung. Das Meßverfahren ist durch die rechnergesteuerte Belastung einer Meßelektrode mit einem zeitlich veränderlichen Potential und einer softwaremäßigen Auswertung des resultierenden Stromes gekennzeichnet.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der DD-FS 215589 werden Kupfersulfatelektrolyte beschrieben, die unter Zusatz von Redoxsystemen wesentlich verbesserte funktionelle Eigenschaften der abgeschiedenen funktionellen Schichten bei gleichzeitiger Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit ermöglichen sollen. Von erheblichem Einfluß auf die Qualität der abgeschiedenen Schichten ist die Konzentration des Redoxsystems im Elektrolyten. In der allgemeinen chemischen Literatur werden nachchemische Bestimmungsmethoden für die quantitative Ermittlung der Konzentrationen von Metallionen oder metallionenenthaltende Verbindungen, die als Redoxsysteme Verwendung finden können, angegeben. Als Redoxsysteme werden chemische Verbindungen bezeichnet, die in der Lage sind, reversibel Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben, vorzugsweise Metallionen bzw. Metallionen enthaltende Verbindungen der Elemente Fe, V, Cr, Ti, Mn und Ce. Die Schwierigkeiten der Bestimmung dieser Substanzen in einem sauren Kupfersulfatelektrolyten bestehen in der geringen Konzentration, in der diese Substanzen in dem Elektrolyten vorhanden sind. Eine nachchemische Analyse erfordert eine aufwendige Trennung der im Elektrolyten vorhandenen Substanzen und deren anschließende analytische Bestimmung. Aufgrund des zeitaufwendigen Trennverfahrens ist eine schnelle Bestimmung der Konzentration des Redoxsystems und eine Aussage über die aktuelle Konzentration dieser Verbindung im Elektrolyten bei Anwendung nachchemischer Analyseverfahren nicht möglich. Bekannt sind auch zyklisch potentiometrische Methoden zur qualitativen Bestimmung von Metallionen oder metallionenhaltige Verbindungen, wie sie z. B. in C. A. Adams, „Electrochemistry of solid electrodes“; Marcel Dekker, 1969 Inc., N. Y., beschrieben sind. Diese Verfahren erfordern jedoch eine Überführung der zu bestimmenden Ionen in spezielle Leitelektrolyte. Aussagen über die quantitative Menge von Redoxsystemen, z. B. in sauren Kupfersulfatelektrolyten, lassen sich durch die angeführten Methoden nicht erreichen.

## Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, zur Überwachung chemischer und elektrochemischer Verfahren ein einfaches Prinzip für die schnelle automatische Erfassung der Gesamtkonzentration von reversiblen Redoxsystemen und der Konzentration ihrer Teilkomponenten in wäßrigen Medien, insbesondere in Elektrolyten galvanotechnischer Anlagen, zu entwickeln. Die automatische Erfassung der Meßwerte soll dabei unabhängig von der Zusammensetzung der zu untersuchenden Flüssigkeit sein, prozeßnah und unmittelbar durch einen Mikrorechner erfolgen, und eine wesentliche Steigerung der Produktivität bei gleichzeitiger Einsparung von Wertstoffen und Arbeitskräften ermöglichen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von reversiblen Redoxsystemen in wässrigen Medien, insbesondere in Elektrolyten galvanotechnischer Anlagen, prozeßnah, schnell und mit ausreichender Präzision automatisch zu bestimmen.

Die Merkmale der Erfindung bestehen darin, daß ein, gegenüber dem wässrigen Medium inertes 3-Elektrodensystem, bestehend aus Bezugs-, Gegen- und Meßelektrode, in dieses wässrige Medium eintaucht. Dabei wird der Meßelektrode das Ruhepotential des reversiblen Redoxsystems aufgeprägt. Als Redoxsystem werden chemische Verbindungen bezeichnet, die in der Lage sind, reversibel Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben, vorzugsweise Metallionen bzw. Metallionen enthaltende Verbindungen der Elemente Fe, V, Cr, Ti, Mn und Ce. Danach wird die Meßelektrode mikrorechnergesteuert mit einem sich schnell, zeitlich proportional verändernden kathodischen bzw. anodischen Potential belastet. Die zeitliche Änderung des Potentials kann 10 mV/s bis 1000 mV/s, vorzugsweise 200 mV/s bis 500 mV/s betragen. Der, an der Meßelektrode der Belastung entsprechende und die Konzentration der Teilkomponente des Redoxsystems repräsentierende, Strom wird im Mikrorechner softwaregesteuert ausgewertet und die Konzentration der in der oxidierten oder reduzierten Form vorliegende Teilkomponente des Redoxsystems ausgegeben.

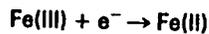
Anschließend wird zur Bestimmung der Gesamtkonzentration des reversiblen Redoxsystems der Meßelektrode mikrorechnergesteuert ein anodisches oder kathodisches Potential aufgeprägt, um alle an der Umgebung der Meßelektrodenoberfläche vorhandenen Ladungsträger des Redoxsystems in die oxidierte oder reduzierte Form zu überführen. Unmittelbar von diesem stationären Potential ausgehend wird der Meßelektrode mikrorechnergesteuert ein schnelles, zeitlich proportional veränderliches kathodisches bzw. anodisches Potential aufgeprägt. Die zeitliche Änderung des Potentials kann 10 mV/s bis 1000 mV/s, vorzugsweise 200 mV/s bis 500 mV/s betragen. Der dieser Belastung entsprechenden und die Konzentration des durch Reduktion bzw. Oxidation umgesetzten Redoxsystems repräsentierende Strom an der Meßelektrode wird im Mikrorechner softwaregesteuert ausgewertet und die Gesamtkonzentration des Redoxsystems ausgegeben.

### Ausführungsbeispiel

In einem Elektrolyten zur galvanischen Abscheidung von Kupfer, der 100 g/l Schwefelsäure und 200 g/l Kupfersulfat-pentahydrat enthält, wird die Gesamtkonzentration des darin enthaltenen Redoxsystems Fe(II)/Fe(III) und die Konzentration der Teilkomponenten bestimmt. Dazu wird in den Elektrolyten ein inertes 3-Elektrodensystem, bestehend aus Bezugs-, Gegen- und Meßelektrode, eingeführt. Die Meßelektrode wird mikrorechnergesteuert mit einem zeitlich proportional veränderlichen Potential von 360 mV bis 750 mV mit einer Geschwindigkeit von 300 mV/s belastet. Der resultierende instationäre Strom an der Meßelektrode wird im Mikrorechner digital gewandelt und softwaregesteuert ausgewertet. Sie repräsentiert die Konzentration der Fe(II)-Ionen im Elektrolyten, die gemäß der Gleichung



umgesetzt werden. Die aus der Auswertung resultierende Konzentration der Fe(II)-Ionen wird vom Mikrorechner ausgegeben. Die Meßelektrode wird nachfolgend 30 Sekunden mit einem statischen Potential von 200 mV belastet, wobei nach erfolgter Gleichung



sämtliche Fe(III)-Ionen in der Umgebung der Meßelektrodenoberfläche zu Fe(II)-Ionen reduziert werden. Sofort nach dieser statischen Belastung wird der Meßelektrode ein zeitlich proportional veränderliches Potential von 360 mV bis 750 mV mit einer Geschwindigkeit der Potentialänderung von 300 mV/s aufgeprägt. Der resultierende instationäre Strom an der Meßelektrode wird im Mikrorechner digital gewandelt und softwaregesteuert ausgewertet. Sie repräsentiert die Gesamtkonzentration des Redoxsystems Fe(II)/Fe(III) im Elektrolyten und diese wird durch den Mikrorechner ausgegeben.