


 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 80101281.6


 Anmeldetag: 12.03.80


 Int. Cl.³: **G 01 N 27/26**
G 01 J 1/18, G 01 N 21/27
C 23 C 3/02


 Priorität: 21.03.79 DE 2911073


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 01.10.80 Patentblatt 80/20


 Benannte Vertragsstaaten:
 BE FR GB NL


 Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Berlin
 und München
 Postfach 22 02 61
 D-8000 München 22(DE)


 Erfinder: Vanhumbeeck, Jacky, Dr.
 Abdijbekestraat 73
 B-8200 Brugge 2(BE)


 Erfinder: De Steur, Hubert
 Spoorwegstraat 11
 B-9810 Drongen(BE)


 Erfinder: Heyneman, Guido
 8-Meilaan 48
 B-8300 Knokke(BE)


 Erfinder: Vandenbossche, Chris, Dipl.-Chem.
 Geboortestraat 8
 B-9710 Zwijnaarde(BE)

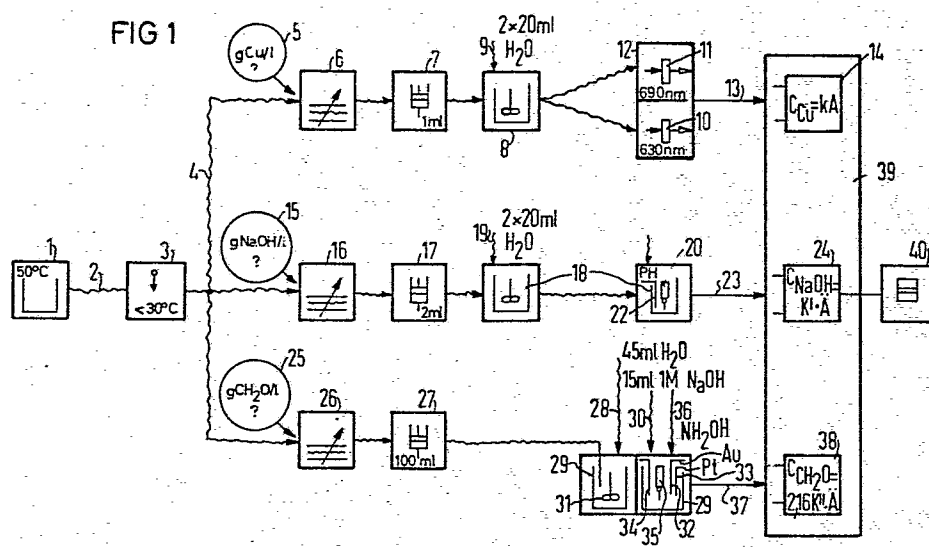

 Badführungsgerät für ein Bad zum stromlosen Abscheiden von Kupfer.


 Badführungsgerät für ein Bad (1) zum stromlosen Abscheiden von Kupfer, bei dem außer einem Kupfersalz noch mindestens Formaldehyd und Natronlauge als weitere Komponenten verwendet sind. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten sollen auf konstante Werte geregelt werden. Dies erfolgt dadurch, daß für jede der genannten Komponenten diskontinuierlich eine Probe entnommen (2) und diese mit einer bestimmten Menge Wasser verdünnt wird, sodann unabhängig voneinander die Kupferionen-Konzentration (C_{Cu}) durch Kolorimetrie (6-12), die Natronlauge-Konzentration ($NaOH$) durch potentiometrische (16-20) und die Formaldehyd-Konzentration (C_{CH_2O}) durch amperometrische Titration (26-32) bestimmt werden.

EP 0 016 415 A1

./...

FIG 1



SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen

VPA 79 P 7 9 0 6

5 Badführungsgerät für ein Bad zum stromlosen Abscheiden
von Kupfer

Die Erfindung bezieht sich auf ein Badführungsgerät für
ein Bad zum stromlosen Abscheiden von Kupfer, bei dem
10 außer einem Kupfersalz noch mindestens Formaldehyd und
Natronlauge als weitere Komponenten verwendet sind,
deren Konzentration auf konstante Werte regelbar sind,
wobei die Kupferionenkonzentration kolorimetrisch und
die Formaldehyd- und Natronlaugen-Konzentration titri-
15 metrisch erfaßt werden.

Mit einem solchen Badführungsgerät sollen die Haupt-
komponenten eines chemischen Kupferbades analysiert und
geregelt werden, damit die Abscheidebedingungen konstant
20 bleiben und einwandfreie Kupferschichten erzielt
werden.

Durch die US-PS 4 096 301 ist ein Badführungsgerät der
eingangs genannten Art bekannt geworden. Bei diesem
25 Gerät wird dem Kupferbad kontinuierlich eine Badprobe

-2-

79 P 7 9 0 6

entnommen. Dieser Badprobe wird ebenfalls laufend eine
standartisierte Säure von solcher Konzentration und Menge
zugesezt, daß ein potentialmäßig vorgegebener Endwert
erreichbar ist. Nach entsprechender Vermischung durch-
5 läuft die Badprobe eine pH-Wert-Meßstation, in der der
tatsächliche pH-Wert gemessen und mit einem vorgegebenen
Sollwert verglichen wird. Bei einer Abweichung vom Soll-
wert wird dann entsprechend dieser Abweichung Natronlauge
dem Kupferbad zudosiert. Anschließend durchläuft die Bad-
10 probe eine Kolorimeter-Station, in der die Kupferionen-
konzentration überprüft und veranlaßt wird, daß bei einer
Abweichung vom Sollwert eine dieser Abweichung entsprechen-
de Menge Kupferlösung dem Kupferbad zudosiert wird. Nach
dem Durchlauf der Kolorimeter-Station wird der Badprobe
15 laufend Natriumsulfid zugesezt und nach entsprechender
Mischung einer weiteren pH-Wert-Station zugeführt, wo
der pH-Wert der Badprobe nochmals gemessen und die
Differenz mit dem zuvor ermittelten pH-Wert gebildet wird.
Diese Differenz ist ein Maß für die Formaldehyd-Konzentra-
20 tion. Bei einer Abweichung vom vorgegebenen Sollwert wird
eine entsprechende Menge Formaldehyd dem Bad zudosiert.

Ein Badführungsgerät gleicher Art ist durch die DE-OS
27 51 104 bekannt geworden. Bei diesem bekannten Gerät
25 wird dem chemischen Kupferbad ebenfalls laufend eine
Badprobe entnommen und in eine Kammer geleitet, wo sich
eine Abscheidungselektrode befindet. Angrenzend an dieser
Kammer ist eine weitere Kammer mit einer Vergleichs-
elektrode angeordnet, welche zusammen mit der Abscheidungs-
30 elektrode zum Messen eines Mischpotentials dient. Nach der
Erfassung des sog. "Mischpotentials" wird die Badprobe
über einen Wärmetauscher einer pH-Wert-Station und einer
Kolorimeter-Station zugeführt. In Abhängigkeit von diesem
Mischpotential werden sodann die einzelnen Badkomponenten
35 geregelt.

- Bei diesen bekannten Badführungsgeräten werden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten nicht absolut angezeigt, sondern sie werden lediglich auf vorgegebene Sollwerte geregelt. Der Absolutgehalt der Einzelkomponenten ist also niemals bekannt. Problematisch ist ferner die Messung des pH-Wertes, da durch Elektrodendrift dieser Wert nicht über längere Zeit konstant gehalten werden kann. Ein zeitweises Nacheichen ist daher unumgänglich notwendig.
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Badführungsgerät zu schaffen, mit dem der Gehalt der Hauptkomponenten eines chemischen Kupferbades exakt analysiert, angezeigt und geregelt werden kann. Das Badführungsgerät gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß für jede der genannten Komponenten diskontinuierlich eine Probe entnommen und diese mit einer bestimmten Menge Wasser verdünnt wird, sodann unabhängig voneinander die Kupferionen-Konzentration durch Kolorimetrie, die Natronlauge-Konzentration durch potentiometrische und die Formaldehyd-Konzentration durch amperometrische Titration bestimmt werden.
- Durch die genaue Analysierung der einzelnen Komponenten werden absolute Werte der Konzentration erhalten, so daß diese dann auch ganz exakt geregelt werden können. Auf diese Weise wird nicht nur eine optimale Ausnützung des Bades erreicht, sondern auch eine stets gleichbleibende Kupferschicht erzielt.
- Vorzugsweise wird die Kupferionen-Konzentration durch ein Zweistrahl-Wechsellicht-Kolorimeter bestimmt, da dieses zur Lichtmessung nur ein Fotoelement benötigt, auf das abwechselnd ein Meß- und ein Vergleichsstrahl gelenkt wird. Die vom Fotoelement abgegebenen Fotoströme entsprechen somit den durch die Meß- bzw. Vergleichsküvette trans-

- mittierten Lichtintensitäten. Der Logarithmus vom Verhältnis der beiden Ausgangssignale ist ein Maß für ^{an}Kupferionen-Konzentration und kann durch eine spezielle elektronische Schaltung in eine analoge Spannung umgewandelt werden. Die Abweichung der Kupferkonzentration vom Sollwert wird softwaremäßig ermittelt und bestimmt beispielsweise die Öffnungszeit des Zudosierers für die Kupfer-Ergänzungslösung.
- 10 Bei der potentiometrischen Titration der Natronlaugen-Konzentration wird der Titrationsendpunkt vorzugsweise durch ein an sich bekanntes Näherungsverfahren aus den drei größten Potentialschritten bei konstanter Titriermittelzugabe errechnet. Vorzugsweise erfolgt die Zufuhr
15 des Titriermittels mit Hilfe einer Motorkolbenbürette in konstanten Volumeneinheiten durch entsprechende schrittweise Steuerung des Bürettenmotors, vorzugsweise wird nach jeder einzelnen Titriermittelzugabe zur Stabilisierung eine konstante Ruhezeit eingelegt, bevor das Meßsignal
20 erfaßt wird. Auf diese Weise wird eine ganz genaue und exakte Bestimmung der Natronlaugen-Konzentration erreicht.
- Bei der amperometrischen Titration der Formaldehyd-Konzentration werden gemäß einem weiteren Vorschlag der Erfindung als Titriermittel Hydroxylammoniumhydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) und als Arbeitselektrode eine mit einer Polarisationsspannung von vorzugsweise +50 mV gegenüber einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode betriebenen
30 Goldelektrode verwendet. Als Gegenelektrode für die Strommessung wird vorzugsweise eine Platinelektrode verwendet. Der Titrationsendpunkt wird vorzugsweise durch den Schnittpunkt zweier Geraden bestimmt, von denen die eine durch das Minimum der Titrationskurve geht und parallel zur
35 Abszissenachse verläuft, während die andere durch mehrere Meßpunkte des quasi linearen Bereichs des darauffolgend

aufsteigenden Teiles der Titrationskurve bestimmt ist.

Weitere Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

5

Anhand der Zeichnung, in der ein Ausführungsbeispiel schematisch dargestellt ist, wird die Erfindung näher erläutert.

Es zeigen:

10

Figur 1 den chemischen Verfahrensablauf,

Figur 2 den mechanischen Aufbau eines Badführungsgerätes im Prinzip und

Figur 3 eine Titrationskurve der amperometrischen Titration.

15

In Figur 1 ist mit 1 ein galvanisches Bad bezeichnet, das eine bestimmte Zusammensetzung aufweisen soll, wobei als Hauptkomponenten Kupfer, Natronlauge und Formaldehyd enthalten sind. Die Konzentrationen dieser Komponenten

20 sollen auf konstante Werte geregelt werden. Dieses chemische Kupferbad arbeitet beispielsweise bei einer Temperatur über 50° C. Von dem chemischen Kupferbad wird über eine Leitung 2 ein gewisser Anteil für die Probenentnahme abgezweigt. Dieser Anteil durchläuft ein Kühl-

25 gerät 3 und wird dort bis auf mindestens 30° C abgekühlt.

Über eine Leitung 4 wird dieser Anteil den einzelnen Stationen zugeführt. Im oberen Teil der Figur 1 ist der Verfahrensablauf zur Bestimmung der Kupferionen-Konzentration durch Kolorimetrie dargestellt. Gesucht wird die Konzen-

30 tration in Gramm Kupfer pro Liter, wie durch ein Symbol 5 angegeben ist. Wie Symbole 6 und 7 zeigen, findet eine diskontinuierliche Probenentnahme statt, und zwar von 1 ml. Diese Probe wird in einem Mischgefäß 8 mit zweimal 20 ml Wasser verdünnt, wie durch einen Pfeil 9 angedeutet ist.

35 Aus dem Mischgefäß 8 werden die beiden Meßküvetten 10 und 11 eines Kolorimeters 12 gefüllt, wobei die Meß-

küvette 11 eine Dicke von 10 mm und die Meßküvette 10 eine Dicke von 20 mm aufweist. Die Messung im Kolorimeter 12 erfolgt bei 690 nm. Vorzugsweise ist ein Wechsellicht-Kolorimeter verwendet, da dieses zur Lichtmessung
5 nur ein Fotoelement benötigt, auf das abwechselnd der Meß- und der Vergleichsstrahl fällt. An einer Ausgangsleitung 13 können sodann der Lichtintensität proportionale Signale abgenommen werden, die einer entsprechenden Auswerteschaltung 14 zugeführt werden, wo die Kupferkonzentration C_{Cu} aus dem Produkt $k \cdot A$ errechnet wird, wobei
10 k ein Eichfaktor und A das der Kupferkonzentration proportionale Meßsignal sind.

In der Mitte der Figur 1 ist der Verfahrensablauf für die
15 Titration der Natronlauge dargestellt. Gesucht wird die Konzentration der Natronlauge in Gramm pro Liter, wie durch Symbol 15 angegeben ist. Es erfolgt wiederum eine diskontinuierliche Probenentnahme bei 16, die mit Hilfe einer Dosiereinrichtung 17 der Leitung 4 entnommen wird.
20 Vorzugsweise wird eine Probenmenge von 2 ml entnommen und diese in einem Mischgefäß 18 mit zweimal 20 ml Wasser vermischt, wie durch einen Pfeil 19 angegeben ist. Die Titration der Natronlauge erfolgt mit verdünnter Salzsäure (HCl) im selben Mischgefäß 18. Mit Hilfe einer
25 Motorkolbenbürette 20 wird Salzsäure von 0,1 M in konstanten Volumeneinheiten $\Delta V = 0,2$ ml durch entsprechende schrittweise Steuerung der Motorkolbenbürette 20 zugegeben, wie durch eine Leitung 21 angedeutet ist. Nach jeder einzelnen Titriermittelzugabe wird beispielsweise
30 eine Ruhezeit von $\Delta t = 1 \dots 5$ s eingelegt. Diese Ruhezeit kann zu Beginn der Titration verkürzt sein und bei Annäherung an den Titrationsendpunkt $\bar{A}$ entsprechend verlängert werden. Mit 22 ist eine pH-Elektrode angedeutet. Über eine Leitung 23 werden die Signale einer
35 Auswerteschaltung 24 zugeführt, wobei die Laugenkonzentration C_{NaOH} aus dem Produkt $K' \cdot \bar{A}$ bestimmt wird, wobei

K' ein Eichfaktor und $\bar{A}$ das berechnete Volumen im Titrationsendpunkt bedeuten.

- Im unteren Teil der Figur 1 ist der chemische Verfahrens-
ablauf für die amperometrische Titration des Formaldehyd
dargestellt. Bestimmt werden soll die Konzentration an
Formaldehyd in Gramm pro Liter, wie Symbol 25 zeigt. Es
erfolgt wiederum eine diskontinuierliche Probenentnahme
bei 26 mit Hilfe einer Dosiereinrichtung 27, wobei über
eine Leitung 28 diese Probe einem Titriergefäß 29 zu-
geführt wird. Durch ein Symbol 30 ist veranschaulicht,
daß dem Titriergefäß 29 vor der eigentlichen Titration
15 ml 1M NaOH verdünnt mit 45 ml H_2O zugeführt werden.
Mit Hilfe einer Rührvorrichtung 31 werden die beiden
Substanzen innig vermischt. In das Titriergefäß 29
tauchen eine Goldelektrode 32 als Arbeitselektrode, eine
Platinelektrode 33 als Gegenelektrode und eine Silber/
Silberchloridelektrode 34 als Referenzelektrode. Die
Arbeitselektrode 32 wird mit einer konstanten Spannung
von $U_{pol} = 0$ bis +200 mV gegenüber der Referenzelektrode
34 polarisiert. Mit Hilfe einer Motorkolbenbürette 35
wird über eine Leitung 36 ein Titriermittel zugegeben,
und zwar Hydroxylammoniumhydrochlorid ($NH_2OH.HCl$).
- Mit Hilfe einer entsprechenden Schaltung wird die Spannung
zwischen Arbeitselektrode 32 und Gegenelektrode 33 so ge-
regelt, daß die Spannung der Arbeitselektrode 32 in Bezug
auf die Referenzelektrode 34 stets konstant bleibt. Bei
Verwendung einer Silber/Silberchloridelektrode als
Referenzelektrode ist es vorteilhaft, daß eine Polari-
sationsspannung von + 50 mV gewählt wird. Der hierbei
zwischen Gegenelektrode 33 und Arbeitselektrode 32
fließende Strom wird gemessen und ergibt in Abhängigkeit
von der Menge des zugesetzten Titriermittels eine bestimmte
Titrationsskurve. Anhand der Titrationsskurve gemäß Figur 3

kann dann der Titrationsendpunkt durch an sich bekannte Verfahren bestimmt werden. Vorzugsweise wird ein solches Verfahren gewählt, daß der Titrationsendpunkt vollautomatisch bestimmbar ist.

5

Die Verwendung einer Goldelektrode als Arbeitselektrode hat den Vorteil, daß sich dort kein Kupfer absetzen kann, weil die Goldelektrode stets ein positives Potential aufweist. Als besonders günstig hat sich erwiesen, wenn das Titriermittel $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ eine Konzentration von 0,5 g/l aufweist. Die Ausgangssignale der amperometrischen Titration werden über Leitung 37 einer Auswerteeinrichtung 38 zugeführt, wo mit Hilfe eines Rechners der Titrationsendpunkt bestimmt wird und die Formaldehyd-Konzentration nachfolgender Formel: $C_{\text{CH}_2\text{O}} = 2,16 \cdot K' \cdot \bar{A}$ berechnet wird. Hierbei sind K' ein Eichfaktor und $\bar{A}$ das berechnete Volumen beim Titrationsendpunkt.

Die Berechnung des Titrationsendpunktes wird anhand der Figur 3 näher erläutert. Figur 3 zeigt den typischen Verlauf einer Titrationskurve K bei einer amperometrischen Titration des Formaldehyd unter den vorerwähnten Voraussetzungen. Hierbei ist in Abhängigkeit von der Menge V [ml] des kontinuierlich zugegebenen Titriermittels $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ der Strom I [mA] aufgetragen.

Vorzugsweise wird der Endpunkt E_p der amperometrischen Titration durch den Schnittpunkt $\bar{A}$ zweier Geraden G_1 , G_2 bestimmt, von denen die eine parallel zur Abszissenachse verläuft und durch das Minimum der Titrationskurve geht und die andere durch mehrere Meßpunkte $P_1 \dots P_5$ des quasi linearen Bereichs des dem Minimum folgenden aufsteigenden Teils der Titrationskurve bestimmt ist.

Zur Bestimmung der einen Geraden braucht also nur das Minimum der Titrationskurve erfaßt zu werden. Zur Be-

stimmung der anderen Geraden werden fünf Meßpunkte P1...P5 des linearen Bereichs benutzt. Die Berechnung dieser Geraden kann mit Hilfe einer an sich bekannten Regressionsmethode erfolgen. Die Berechnung selbst erfolgt mit Hilfe
5 eines Rechners. Es hat sich gezeigt, daß die Abweichung zwischen dem wirklichen und dem errechneten $\bar{A}$ -Ep praktisch konstant ist und als solcher konstanter Wert durch Abziehen vom errechneten Wert berücksichtigt werden kann.

10 Die Konzentration des Kupfers, der Natronlauge und des Formaldehyds werden also völlig unabhängig voneinander bestimmt. Die einzelnen Steuervorgänge sowie die Meßwertverarbeitung werden mit Hilfe einer einen Mikroprozessor enthaltenden Steuerschaltung 39 durchgeführt.

15 Die Konzentration der Hauptkomponenten Kupfer, Natronlauge und Formaldehyd werden also selbständig analysiert und die Analyseergebnisse protokolliert, wie bei 40 angedeutet ist.

20 Durch Vergleich der auf diese Weise gewonnenen Meßwerte mit einem einstellbaren Sollwert wird für jede Komponente ein der Abweichung zeitproportionales Signal gebildet. Diese Signale können zur Steuerung entsprechender
25 Dosiergruppen für die Auffrischung des Bades verwendet werden. Zusätzlich kann auch noch die Badtemperatur gemessen und protokolliert werden.

Figur 2 zeigt den mechanischen Aufbau des Badführungs-
30 gerätes im Prinzip, wobei wirkungsmäßig gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen wie in Figur 1 versehen sind.

Damit eine Meßleitung 42 stets die wirkliche Badzusammensetzung erhält, wird ein Teil des Bades 1 im Kreislauf
35 über eine Leitung 41 im Nebenfluß gepumpt. Dieser Fluß

kann mit Hilfe eines Ventils 43 gesteuert werden. Wird das Ventil 43 geschlossen, so wird die Flüssigkeit durch die Meßleitung 42 gedrückt. Die Meßleitung 42 kann ferner noch über ein Ventil 44, welches beispielsweise ein Schieber-
5 ventil sein kann, wie es in unserer älteren Anmeldung VPA 79 E 7904 näher dargestellt und beschrieben ist, mit einer Leitung 46 verbunden werden, welche zwecks einer Eichung der einzelnen Geräte mit einem Behälter in Verbindung steht, der eine Eichlösung enthält. Mit Hilfe
10 eines Schiebers 45 kann dann die Meßleitung 42 entweder mit der Leitung 4 oder mit einer Leitung 46 verbunden werden.

Zur diskontinuierlichen Probeentnahme wird beispielsweise
15 ein druckluftgesteuertes Ventil 7 verwendet, wie es in der älteren Anmeldung VPA 79 E 7904 näher dargestellt und beschrieben ist. Das dort in Figur 8 im Prinzip dargestellte Ventil entspricht in seiner Wirkungsweise dem Probenentnahmeventil 7 gemäß Figur 2. Mit a bis f sind
20 die einzelnen Anschlußbohrungen des Ventils bezeichnet, die durch entsprechende Nuten 7a, 7b und 7c im Schieber miteinander bzw. untereinander verbindbar sind. Zwischen den Anschlußbohrungen b und c ist eine Meßschleife 47 angeschlossen, die auf 1ml kalibriert ist. In der in
25 Figur 2 dargestellten Schieberstellung ist also die Leitung 4 über die Bohrungen a und b des Ventils 44 mit der Anschlußbohrung a im Ventil 7 verbunden. Durch die Längsnut 7b im Schieber des Ventils 7 gelangt die Probe über Anschlußbohrung b in die Meßschleife 47 und von
30 dort über die Anschlußbohrung c, Längsnut 7c und Anschlußbohrung d in die Meßleitung 42, wo sie in entsprechender Weise weiter durch die Ventile 17 und 27 und schließlich wieder über die Meßleitung 4 zurück zum Bad fließen kann. In der dargestellten Schieberstellung
35 wird der im Durchmesser kleinere Kolben 7d des Ventils

7 ständig mit Druckluft aus einer Druckluftversorgungs-
anlage 48 beaufschlagt. Wird zur Probenentnahme ein
Ventil 49 angesteuert, so gelangt die Druckluft der Druck-
luftanlage 48 nunmehr auch an einen Kolben 7a mit einem
5 größeren Durchmesser als dem des Kolbens 7d. Demnach wird
der Schieber nach rechts in Bezug auf Figur 2 bewegt,
so daß die Quernut 7a nunmehr die beiden Anschlußbohrungen
a und b miteinander verbindet, so daß die Probenentnahme
für die Ventile 17 und 27 ungehindert stattfinden kann.
10 Die Längsnuten 7b und 7c des Schiebers verbinden nun die
Anschlußbohrungen b und e bzw. c und f; mit Hilfe einer
Dosierspritze 50 wird einer Leitung 51 eine genau dosierte
Wassermenge, nämlich 20 ml entnommen, die über eine
Leitung 52 auf die Anschlußbohrung f gegeben wird, so daß
15 der Inhalt der Meßschleife 47 an die Leitung 9 übergeben
wird, welche im Mischgefäß 8 endet. Als Dosierspritze
wird vorzugsweise eine solche verwendet, wie sie in der
älteren Anmeldung VPA 79 E 7905 dargestellt und be-
schrieben ist. Das Mischgefäß 8 ist mit einem Ablauf-
20 ventil 53 und einem Rührmotor 54 versehen. Mit Hilfe einer
weiteren Dosierspritze 55 wird aus dem Mischgefäß über
eine Leitung 56 ein Teil der Probe entnommen und den
beiden Meßküvetten 10 und 11 des Kolorimeters 12 zuge-
führt. Mit Hilfe einer Beleuchtungseinrichtung 57 und
25 einer Fotozelle 58 kann dann in an sich bekannter Weise
die Kupferkonzentration bestimmt werden. Durch ein Ventil
59 ist angegeben, daß die in die Meßküvetten 10 und 11
angehobene Probe entweder dem Gefäß 8 wieder zugeführt
werden kann oder in einen Auffangbehälter geleitet
30 werden kann; die Probe kann auch mehrmals angehoben werden.

Das Ventil 17 ist in gleicher Weise aufgebaut wie das
Ventil 7, nur daß an die Anschlußbohrungen b und c eine
Meßschleife 60 eingefügt ist, die in dem besonderen Fall
35 auf 2 ml kalibriert ist. Mit Hilfe einer Dosierspritze

61 kann der Inhalt dieser Meßschleife in das Mischgefäß 18 übergeführt werden, indem über eine Leitung 62 destilliertes Wasser angesaugt wird, und zwar bei einem Hub 20 ml, wie aus Figur 2 zu entnehmen ist. In das Mischgefäß 18 taucht die pH-Elektrode 22, so daß es gleichzeitig als Titriergefäß dient. Mit 63 ist ein Ablaufventil und mit 64 ein Rührwerk bezeichnet. Die mit 20 bezeichnete Motorkolbenbürette entnimmt über eine Leitung 65 HCl und gibt es über die Leitung 21 an das Gefäß 18, wobei der Motor der Motorkolbenbürette der Badprobe diskontinuierlich jeweils 0,2 ml stufenweise solange zuführt, bis der Titrationsendpunkt erkannt ist.

Das Ventil 27 entspricht im Aufbau und in seiner Wirkungsweise den Ventilen 7 und 17, nur daß zwischen den Anschlußbohrungen b und c eine Meßschleife 66 eingeschaltet ist, die auf 0,1 ml kalibriert ist. Die Ansteuerung des Ventils 27 erfolgt über ein Ventil 67 in entsprechender Weise wie das Ventil 49. Mit Hilfe einer Dosierspritze 68 wird die mit Hilfe der Meßschleife 66 entnommene Badprobe vermischt mit 45 ml Wasser über eine Leitung 28 dem Titrationsgefäß 29 zugeführt. Wie bereits zuvor ausgeführt worden ist, wird nach der Probenentnahme und Verdünnung mit Hilfe einer Dosiereinrichtung 69 ein bestimmtes Quantum Natronlauge (NaOH) beigelegt, und zwar 15 ml. Danach erfolgt die Titration mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ über eine Leitung 36. Die Motorkolbenbürette 35 wird hierbei schrittweise solange angetrieben, bis der Titrationsendpunkt erreicht ist.

30

Wie bereits zuvor ausgeführt worden ist, wird für die Formaldehydbestimmung die amperometrische Titration benutzt, da sie wesentlich genauer ist als die bekannten anderen Titrationsverfahren.

Patentansprüche:

1. Badführungsgerät für ein Bad zum stromlosen Abscheiden von Kupfer, bei dem außer einem Kupfersalz noch mindestens Formaldehyd und Natronlauge als weitere Komponenten verwendet sind, deren Konzentration auf konstante Werte regelbar sind, wobei die Kupferionenkonzentration kolorimetrisch und die Formaldehyd- und Natronlauge-Konzentration titrimetrisch erfaßt werden, dadurch gekennzeichnet, daß für jede der genannten Komponenten diskontinuierlich eine Probe entnommen und diese mit einer bestimmten Menge Wasser verdünnt wird, sodann unabhängig voneinander die Kupferionen-Konzentration (C_{Cu}) durch Kolorimetrie, die Natronlauge-Konzentration (C_{NaOH}) durch potentiometrische und die Formaldehyd-Konzentration (C_{CH_2O}) durch amperometrische Titration automatisch bestimmt werden.
2. Badführungsgerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der potentiometrischen Titration der Natronlauge der Titrationsendpunkt durch ein an sich bekanntes Näherungsverfahren aus den drei größten Potentialschritten bei konstanter Titriermittelzugabe errechnet wird, wobei die Zufuhr des Titriermittels mit Hilfe einer Motorkolbenbürette (20) in konstanten Volumeneinheiten (ΔV) durch entsprechende schrittweise Steuerung des Bürettenmotors zugegeben wird und daß nach jeder einzelnen Titriermittelzugabe (ΔV) zur Stabilisierung eine konstante Ruhezeit (Δt) eingelegt wird, bevor das Meßsignal erfaßt wird.
3. Badführungsgerät, insbesondere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der amperometrischen Titration der Formaldehyd-Konzentration als Titriermittel Hydroxylammoniumhydrochlorid

($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) und als Arbeitselektrode eine mit einer konstanten Polarisationsspannung von 0 - 200 mV gegen eine Referenzelektrode (33) betriebene Goldelektrode (32) verwendet sind, wobei der Strom zwischen Arbeitselektrode (32) und einer Gegenelektrode (34) gemessen wird.

4. Badführungsgerät nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung einer Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode (33) für die Arbeitselektrode (32) eine Polarisationsspannung von +50 mV verwendet ist.

5. Badführungsgerät nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Endpunkt (E_p) der amperometrischen Titration durch den Schnittpunkt ('A') zweier Geraden (G_1 , G_2) bestimmt wird, von denen die eine parallel zur Abszissenachse verläuft und durch das Minimum der Titrationskurve geht und die andere durch mehrere Meßpunkte ($P_1 \dots P_5$) des quasi linearen Bereichs des dem Minimum folgenden aufsteigenden Teils der Titrationskurve bestimmt ist.

6. Badführungsgerät nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der einen Geraden das Minimum der Titrationskurve erfaßt und abgespeichert wird und daß zur Bestimmung der anderen Geraden fünf Meßpunkte des quasi linearen Bereichs des aufsteigenden Teils der Titrationskurve herangezogen sind, und daß die Berechnung dieser Geraden nach einer Regressionsmethode und die Bestimmung des Schnittpunkts der beiden Geraden mit Hilfe eines Rechners erfolgt.

7. Badführungsgerät nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die einzel-

nen Badproben über schiebergesteuerte Probennahmeventile (7, 17, 27) mit Hilfe von Meßschleifen (47, 60, 66) dem Bad entnehmbar sind, wobei bei der Probenentnahme die einzelnen Meßschleifen (47, 60, 66) hintereinander geschaltet sind und dieser Hintereinanderschaltung der Meßschleife ein steuerbares Ventil (43) parallelgeschaltet ist.

8. Badführungsgerät nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Inhalt der Meßschleifen (47, 60, 66) mit Hilfe von destilliertem Wasser zusetzenden Dosierspritzen (50, 61, 68) in die Gefäße (8, 18, 29) überführbar ist.

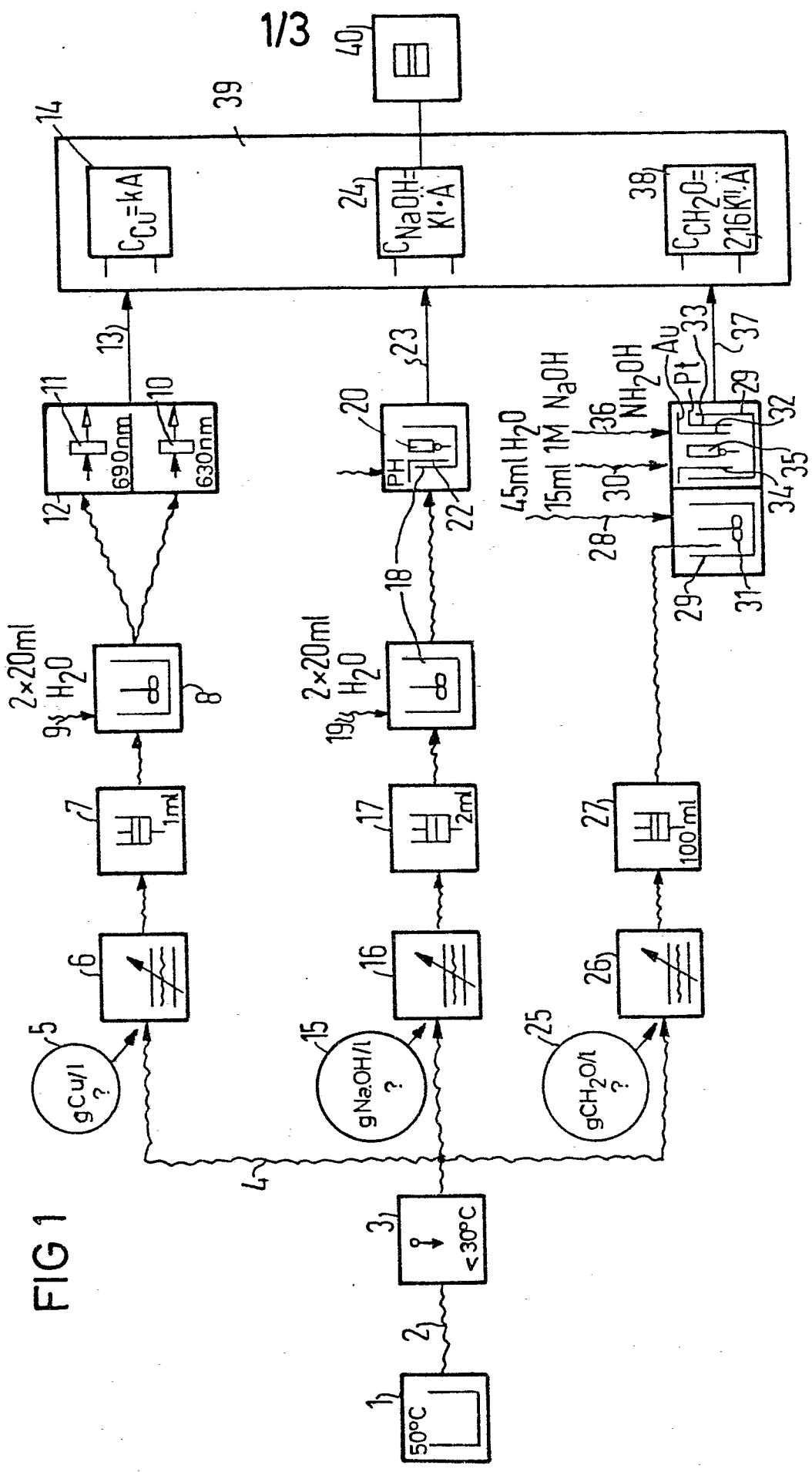
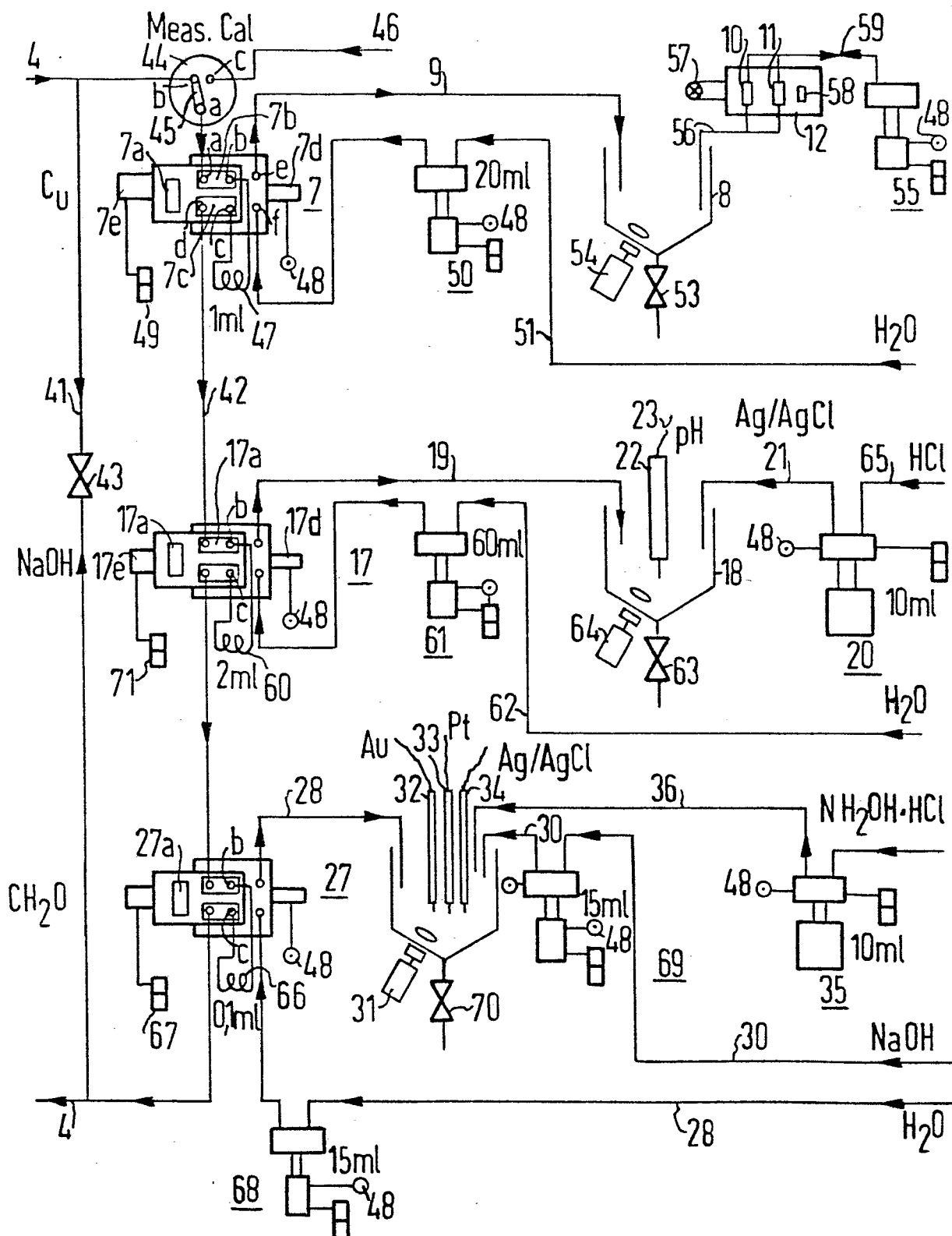


FIG 1

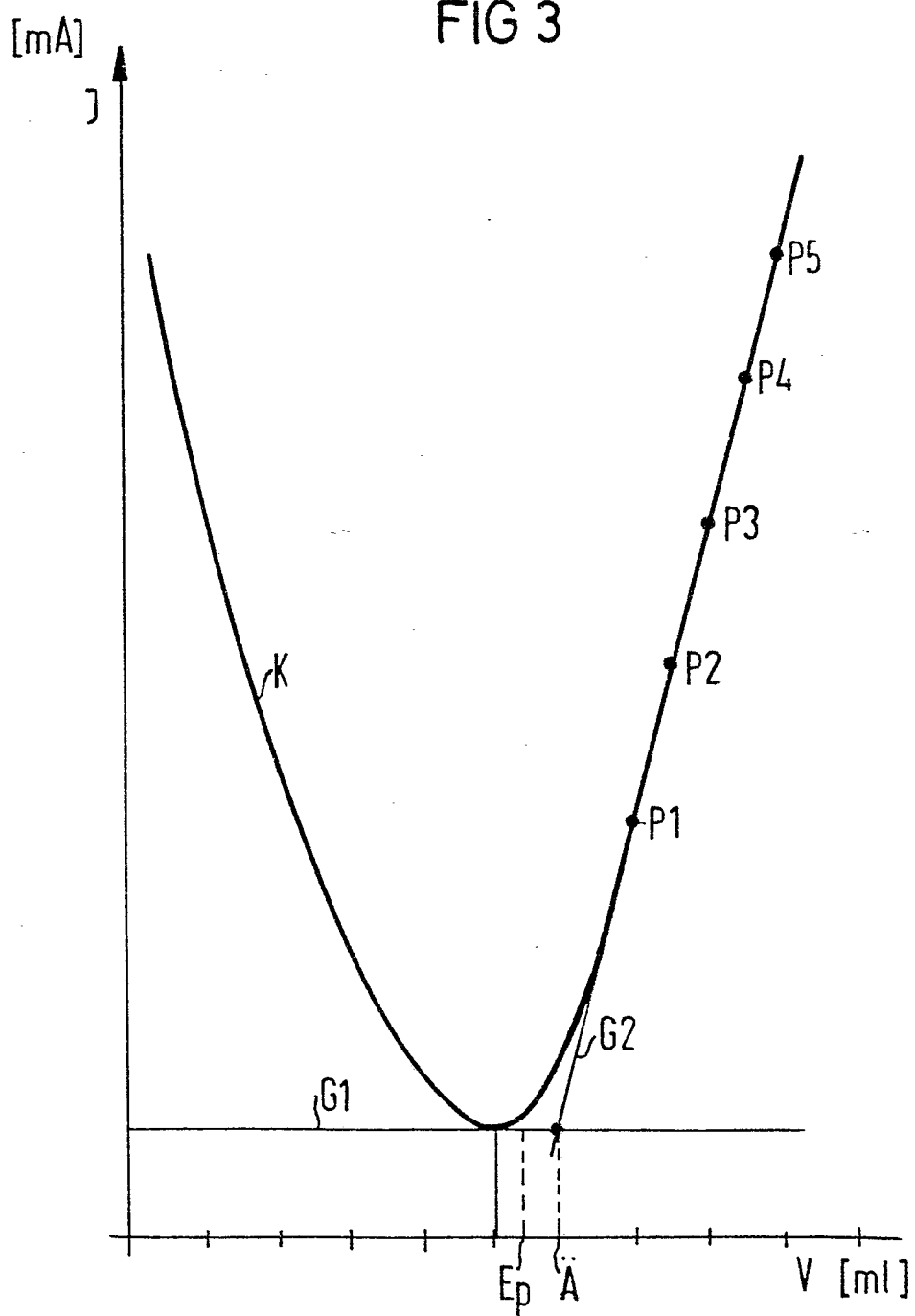
1/3

2/3
FIG. 2



3/3

FIG 3



0016415



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 80101281.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - B - 1 286 784</u> (STAMICARBON) + Ansprüche + --	1	G 01 N 27/26 G 01 J 1/18 G 01 N 21/27 C 23 C 3/02
	<u>DE - A - 1 965 225</u> (ZELLWEGER) + Ansprüche + --	1	
	<u>CH - A - 438 792</u> (MONTECATINI) + Gesamt + --	1	
	<u>GB - A - 1 168 370</u> (MATSUSHITA) + Ansprüche + ----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) G 01 N 27/00 G 01 N 21/00 C 23 C 3/00 G 01 J
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, Übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 30-05-1980	Prüfer TENGLER