

KfK 4970
Dezember 1991

Analyse von Chemisch- Nickel-Badlösungen mit schwingungsspektroskopischen Methoden

B. Böß, E. Gantner, H. G. Müller, D. Steinert, H. J. Ache
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

KfK 4970

Analyse von Chemisch-Nickel-Badlösungen mit
schwingungsspektroskopischen Methoden

B. Böß, E. Gantner, H. G. Müller, D. Steinert und H. J. Ache

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Im Hinblick auf eine mögliche prozessanalytische Überwachung von Chemisch-Nickelbädern, die mit Hypophosphit als Reduktionsmittel im sauren Milieu arbeiten, wurden simulierte und realistische Badproben mit schwingungsspektroskopischen Verfahren analysiert. Mit einem FTIR-Spektrometer unter Anwendung der ATR-Meßtechnik sowie chemometrischer Auswertemethoden konnten in diesen Lösungen die Gehalte an Hypophosphit, Phosphit, Sulfat sowie an Milch- und Zitronensäure mit einer Genauigkeit von ca. 10 % relativ bestimmt werden. Vergleichende Messungen wurden auch mit einem dispersiven Laser-Ramanspektrometer durchgeführt, wobei mit einfachen Auswertetechniken die anorganischen Anionen analysiert werden konnten. Außerdem wurde in einem Laborexperiment die Möglichkeit der raman-spektrometrischen Überwachung dieser drei Stoffe während des Vernickelungsprozesses unter Verwendung von Lichtleitern nachgewiesen.

Analysis of Electroless Nickel Bath Solutions Using Vibrational Spectroscopies

Abstract

Simulated as well as realistic samples from electroless nickel baths based on hypophosphite as reducing agent were analyzed by vibrational spectroscopies which can potentially be applied to process analytical control of such systems. With a FTIR-spectrometer using the ATR method the concentrations of hypophosphite, phosphite, sulfate, and lactic and citric acid could be determined within 10 % accuracy applying chemometric evaluation techniques. In addition, the samples were also measured with a dispersive laser Raman spectrometer which, in combination with simple spectral evaluation methods, allowed the analysis of the inorganic anions present. In a laboratory experiment the possibility of process control of these three species by Raman spectroscopy could be demonstrated using fiber optic coupling.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimentelles	4
2.1 Reagenzien und Meßlösungen	4
2.2 IR-spektroskopische Untersuchungen	4
2.3 Ramanspektroskopische Untersuchungen	5
3. Ergebnisse und Diskussion	6
3.1 Schwingungsspektren der Komponenten von Chemisch-Nickelbädern	6
3.2 IR-spektroskopische Analyse realistischer Nickelbadproben	8
3.3 Vergleichende Ramanmessungen	10
3.4 Messungen an einem simulierten Nickelbad	11
4. Zusammenfassung und Ausblick	12
5. Literatur	14

1. Einleitung

Die galvanotechnische Industrie unternimmt heute verstärkte Anstrengungen, durch die Weiterentwicklung galvanischer Bäder und Anlagen sowohl die Effektivität als auch die Umweltverträglichkeit von Galvanikprozessen ständig zu verbessern. Als Beispiel hierfür sei die Fa. Gramm-Technik* genannt, die sowohl auf dem Gebiet der Lohngalvanik als auch des Anlagenbaus arbeitet und dort gegenwärtig neuartige Systeme für die chemische Vernickelung entwickelt, die u. a. den Vorteil der Verwendung "emissionsfreier Anlagentechnik" besitzen.

Ein wichtiger Teilaspekt derartiger fortgeschrittener Entwicklungen ist die Automatisierung der für eine optimale Prozessbeherrschung erforderlichen Überwachungsaufgaben und ihre technische Integration in den Beschichtungsprozess. Dazu gehört auch die prozessanalytische Überwachung wichtiger Stoffparameter wie z. B. des pH-Werts oder der Konzentrationen der in den Bädern vorliegenden Chemikalien, die bisher im wesentlichen durch Laboranalyse periodisch entnommener Proben erfolgt, aber in Zukunft nach Möglichkeit ebenfalls von einer fortgeschrittenen Prozesskontrolle geleistet werden soll.

Im Rahmen eines zwischen dem KfK und der Fa. Gramm-Technik abgeschlossenen Kooperationsvertrags ist nun vorgesehen, eine speziell für die Überwachung von Chemisch-Nickel-Bädern geeignete Prozessanalytik im IRCH des KfK zu entwickeln und zu erproben, wo bereits seit mehreren Jahren verschiedene Verfahren für die chemische Prozesskontrolle im Labor getestet werden /1/. Dazu sollen instrumentelle Analysenmethoden eingesetzt werden, mit denen wichtige Stoffe sowohl in den eigentlichen Prozesslösungen als auch in den anfallenden Abwässern mit einer für Überwachungszwecke i. a. ausreichenden Genauigkeit von etwa 10 % bestimmt werden können. Infrage kommen dafür neben der insbesondere für den Schwermetallnachweis geeigneten Spektralphotometrie auch die Infrarot(IR)-und Laser-Raman-Spektroskopie (LRS), deren Prinzipien und analytische Anwendungsmöglichkeiten z. B. in /2-6/ eingehend diskutiert werden. Beide Methoden erlauben aufgrund ihres hohen Informationsgehalts

* Fa. Gramm-Technik GmbH&Co.KG, Einsteinstraße 4, 7257 Ditzingen 1

("fingerprint"-Charakter der Schwingungsspektren) in vielen Fällen die selektive Bestimmung sowohl organischer als auch anorganischer Stoffe in Lösungen ohne vorherige chemische Aufbereitung und besitzen zudem wegen der Möglichkeit, Spektrometer und Meßstelle über Lichtleiter miteinander zu koppeln, grundsätzlich ein hohes Potential für prozessanalytische Anwendungen.

Gegenüber der IR-Spektroskopie besitzt die LRS den Vorteil, daß mit ihrer wässrigen Lösungen ohne Schwierigkeiten untersucht werden können, wobei wegen des "Einstrahlcharakters" dieser Methode für zuverlässige quantitative Untersuchungen zweckmäßig ein interner Standard zugesetzt wird /7/. Außerdem ist die Spektrometerankopplung an einen Prozess mit Lichtleitern bei Anregung sowohl im Sichtbaren als auch im nahen Infrarot (NIR) über Strecken bis zu 100 m problemlos möglich, wie bereits mehrfach gezeigt werden konnte /8-11/. Wegen ihrer geringen Empfindlichkeit ist sie jedoch nur zum Nachweis von Stoffen mit Konzentrationen von wenigstens 10^{-3} M (für Überwachungszwecke besser 10^{-1} M bis 10^{-2} M) geeignet, sodaß sie im Bereich der Galvanotechnik nur zur Badüberwachung infrage kommt.

Mit der Einführung der ATR-Technik /12/ (ATR = Attenuated Total Reflection) in der IR-Spektroskopie können inzwischen auch wässrige Lösungen im mittleren IR-Bereich (MIR; ca. 2 μ m bis 25 μ m) untersucht werden, da bei dieser Meßmethode die effektive Schichtdicke nur im μ m-Bereich liegt und somit die durch Wasser hervorgerufene IR-Absorption zumindest in Teilbereichen des Spektrums analytische Bestimmungen zuläßt. Allerdings müssen auch hier die Stoffkonzentrationen wegen des überlagerten Wasserspektrums wenigstens 10^{-2} M betragen. Dafür bietet die Fourier-Transform-Meß- und Auswertetechnik (FT) den im Hinblick auf Überwachungsaufgaben bedeutsamen Vorteil der schnellen spektralen Datenerfassung und -Interpretation /5/. Außerdem verfügen moderne FTIR-Geräte durchweg über eine leistungsfähige, auf mathematisch-statistischen Verfahren wie der heute bevorzugt eingesetzten "Principal Component Regression" (PCR; /13, 14/) beruhende Auswertesoftware, mit der Spektren auch im Falle von nur schwach ausgeprägten oder sich stark überlagernden Banden noch zuverlässig quantitativ analysiert werden können. Schwierigkeiten bereitet dagegen derzeit noch die prozessanalytische Anwendung der IR-Spektroskopie, wenn längere

Lichtleiter zur Prozessankopplung benötigt werden, da die bis jetzt für den MIR-Bereich verfügbaren Fasern nur begrenzte Durchlässigkeit aufweisen und daher nur in Längen von wenigen Metern einsetzbar sind.

Die am häufigsten verwendeten Chemisch-Nickel-Bäder enthalten neben Nickel (im vorliegenden Beispiel als Sulfat zugesetzt) NaH_2PO_2 als Reduktionsmittel und werden bevorzugt im sauren Milieu (um pH 4,5) betrieben; ferner enthalten sie organische Säuren wie z. B. Milchsäure, Ameisensäure oder Zitronensäure als Komplexbildner bzw. Puffer sowie verschiedene andere Stoffe in geringen Konzentrationen zur Badstabilisierung und zur Verbesserung der Abscheideeigenschaften /15/. Die in diesen Bädern beim Vernickelungsprozess ablaufenden Reaktionen und die möglichen Abscheidemechanismen werden z. B. in /15-19/ ausführlich beschrieben.

Ständig zu überwachen sind in Chemisch-Nickelbädern die Gehalte an - entweder periodisch oder kontinuierlich zugesetztem - Nickel und Hypophosphit, deren typische Konzentrationen nach /15/ ca. 5,5 g/L (bei Verwendung von Nickelsulfat) bzw. ca. 20 g/L betragen. Aber auch die Kenntnis der Konzentration des als Oxidationsprodukt des Hypophosphits entstehenden Phosphits ist von Interesse, weil es wegen seiner relativen Schwerlöslichkeit zu der begrenzten Lebensdauer der Chemisch-Nickel-Bäder beiträgt, die bis zu einem maximalen Gehalt von 146 g/L Na_2HPO_3 betrieben werden können /20/.

Die betriebsanalytische Bestimmung der in Konzentrationen von 10 bis 40 g/L /15/ vorliegenden organischen Säuren bzw. ihrer Salze in Chemisch-Nickelbädern ist bisher nicht beschrieben worden; auch lassen sich in der Literatur keine Angaben über mögliche chemische Veränderungen finden, denen diese Substanzen während des Badbetriebs unterliegen können. Die Kenntnis des Konzentrationsverlaufs dieser Stoffe oder eventuell sich daraus bildender Produkte über die Dauer der Badstandzeit wäre daher über die Frage ihrer möglichen prozessanalytischen Überwachung hinaus auch von grundlegender Bedeutung.

In dieser Arbeit werden erste Untersuchungen an diskreten Proben aus Chemisch-Nickelbädern beschrieben, die den Nachweis der Eignung schwingungsspektroskopischer Methoden für die prozessanalytische Bestimmung von Hypophosphit, Phosphit, Sulfat (falls Nickelsulfat eingesetzt wird) und - soweit möglich - auch der wichtig-

sten organischen Bestandteile zum Ziel haben. Außerdem wird über einen orientierenden Versuch berichtet, mit dem die Möglichkeit der in-line-Messung der in Chemisch-Nickelbadlösungen vorliegenden anorganischen Anionen mittels lichtleitergekoppelter LRS demonstriert werden konnte.

2. Experimentelles

2.1 Reagenzien und Meßlösungen

Zur Herstellung der für Eich- und Testzwecke benötigten Proben wurden zunächst mit destilliertem Wasser 0,2 M bis 1 M Stammlösungen folgender p.a.-Chemikalien angesetzt:

Ameisensäure (CH_2O_2 ; Merck); Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Merck); Milchsäure ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$; Merck); Na-Hypophosphit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Fluka); Na-Phosphit ($\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Riedel de Haen); Ni-Sulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sowie Borsäure (H_3BO_3 ; Merck) als interner Standard für die Ramanmessungen.

Die für die Erstellung von Eichmodellen zur Auswertung der IR-Spektren verwendeten Probenserien wurden aus diesen Stammlösungen hergestellt und durch Zugabe von Aliquoten an verdünnter HCl bzw. NaOH unter Verwendung eines Digital-pH-Meters (METROHM 654) auf pH 4,5 eingestellt. Die Nickelbadproben wurden ohne weitere Vorbehandlung gemessen.

Für die Ramanmessungen wurden sowohl die Eich- als auch die Analysenproben auf einen Borsäuregehalt von 0,2 M eingestellt.

2.2 IR-spektroskopische Untersuchungen

Zur Messung der IR-Spektren wurde ein FTIR-Spektrometer Typ IFS 66 der Fa. Bruker mit SiC-Globar als Lichtquelle und einem DTGS-Detektor (DTGS = deuteriertes Triglycinsulfat) verwendet, dessen Michelson-Interferometer mit einem KBr-Strahlenteiler für Messungen im MIR-Bereich ausgelegt ist. Spektrometersteuerung, Datenerfassung und -Auswertung erfolgen mit einem speziell für die "Fast Fourier Transformation" ausgelegten Bruker-Mikrocomputer des Typs ASPECT 1000 mit Farbgraphic-Display sowie Plotter und Printer als Ausgabeeinheiten. Das System wird über eine menuebediente Software zur Aufnahme und Auswertung von FTIR-Spektren gesteuert, zu der das auf chemometrischen Auswerteverfahren beruhende QFAKTOR-Programm für die quantitative Analyse gehört. Für die Messungen steht

neben anderem Zubehör ein ATR-Kristall aus ZnSe (SPECAC) in einer trogförmigen Anordnung für die Untersuchung stark absorbierender Lösungen zur Verfügung, der in die Probenkammer des Spektrometers eingesetzt wird.

Zur Messung wurde jeweils 1 mL der Eich- bzw. Analysenproben in den zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten abgedeckten ATR-Trog gegeben und das Spektrum gegen Luft (leerer Trog) als Referenz bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} aufgenommen, wobei stets 100 Scans koaddiert wurden. Um IR-Absorption durch Wasserdampf im Probenraum des Spektrometers zu vermeiden, wurde vor jeder Messung das Gerät 4 min lang mit trockener Luft gespült.

Die Spektrenauswertung erfolgte mit dem zur Benutzersoftware gehörigen Programm "QFAKTOR" zur quantitativen Faktoranalyse, mit dem bis zu 10 Komponenten auch bei starker Überlagerung ihrer Spektren bestimmt werden können. Das für diese mathematisch-statistische Analyse verwendete Eichmodell wurde aus den Spektren der gemessenen Eichproben errechnet. Unter Berücksichtigung der damit für die Badproben erhaltenen Ergebnisse wurde dann dieses Eichmodell anhand neuer Eichproben mit besser angepaßten Konzentrationen optimiert. Dem letztlich benutzten Eichmodell lagen die Spektren von insgesamt 30 Eichproben zugrunde, die keine Ameisensäure mehr enthielten, da diese innerhalb der Nachweisgrenze des Verfahrens in den Badproben nicht gefunden wurde. Für die Auswertung der Spektren wurde stets der Bereich von 1800 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} als "Fenster" herangezogen.

2.3 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Die Ramanmessungen wurden mit einem rechnergesteuerten Gitterspektrometer (Doppelmonochromator) Typ U 1000 der Fa. Instruments S.A. durchgeführt, dessen Aufbau in /21/ näher beschrieben ist. Das Gerät ist mit einem 5 W Ar⁺-Laser (Spectra Physics) als Anregungsquelle ausgestattet und verfügt in Verbindung mit einem Personal-Computer und zugehöriger Peripherie über eine menuebediente Meß- und Auswertesoftware, die u. a. die Integration einzelner Banden für quantitative Zwecke erlaubt.

Ramanspektren wurden von den Nickelbadproben sowie für Eichzwecke auch von Standardlösungen von Sulfat, Hypophosphit und Phosphit

aufgenommen. Dazu wurden je 3 mL der jeweiligen Probenlösungen mit 1 mL Borsäurelösung als internem Standard versetzt, in 5 mL-Glas-
küvetten gefüllt und zur Messung in der Probenkammer des Spektro-
meters positioniert. Die Probenanregung erfolgte mit der 514,5 nm-
Linie des Ar⁺-Lasers bei einer nominalen Leistung von 500 mW. I.
a. wurde der Bereich von 1250 cm⁻¹ bis 800 cm⁻¹ sequentiell mit
einer Integrationszeit von 1 sec und einer Schrittweite von 1 cm⁻¹
gemessen.

Die Bestimmung der Bandenintensitäten der einzelnen Komponenten in
den Badproben erfolgte entweder direkt durch Integration der unge-
störten Banden im Falle von Borsäure (884 cm⁻¹) und Sulfat (988
cm⁻¹) oder nach vorheriger Subtraktion der betreffenden Standard-
spektren unter Anwendung eines im IRCH entwickelten Programms /22/
bei den sich überlagernden Banden von Hypophosphit (1049 cm⁻¹) und
Phosphit (1075 cm⁻¹). Durch Vergleich der auf die jeweilige Inten-
sität der Borsäurebande bezogenen Bandenintensitäten von Proben
und Standards (interne Standardmethode) wurden dann die gesuchten
Konzentrationen dieser Verbindungen in den Probenlösungen ermit-
telt.

Für den Versuch zur Demonstration der ramanspektrometrischen Bad-
überwachung wurde ein beheizbarer, mit Rückflußkühler versehener
1 L-Glasrundkolben mit abgeflachtem Boden und weiteren Öffnungen
zum Einbringen der zu vernickelnden Probe, zur Probenahme sowie
zur Temperaturmessung verwendet. Für die ramanspektrometrische
Überwachung der Reaktionslösung wurde ein ca. 3 m langer, an Laser
und Spektrometer ankoppelbarer spezieller Lichtleiter /11/ mit
seinem probenseitigem Ende direkt außen am Kolben unterhalb des
Flüssigkeitsspiegels angebracht. Bei diesem Experiment wurden wäh-
rend des Reaktionsablaufs über einen Zeitraum von ca. 6 Stunden in
Abständen von 30 min Ramanspektren aufgenommen. Außerdem wurden
bei diesem Versuch in periodischen Abständen diskrete Proben gezo-
gen und IR-spektroskopisch wie bereits beschrieben analysiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Schwingungsspektren der Komponenten von Chemisch-Nickelbädern

Obwohl, wie schon in Abschnitt 1. erwähnt, bei der Aufnahme von
IR-Spektren mit der ATR-Meßtechnik die Schichtdicken nur im um-

Bereich liegen, trägt die Matrix Wasser in erheblichem Maße zur IR-Absorption bei und läßt den Nachweis gelöster Stoffe praktisch nur in den wasserbandenfreien Bereichen des Spektrums zu. Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt des mit dem hier verwendeten ZnSe-Kristall gegen Luft (leerer ATR-Trog) als Referenzprobe gemessenen Wasserspektrums, das mit dem bandenfreien Bereich von ca. 1500 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} auch den wesentlichen, in dieser Arbeit zur Auswertung herangezogenen Teil der "fingerprint"-Region enthält .

In Abb. 2 sind die in gleicher Weise wie das Wasserspektrum aufgenommenen ATR-Spektren von 0,2-molaren Eichlösungen der hier untersuchten Stoffe (Phosphit: 0,6 M) einander gegenübergestellt. Sämtliche Lösungen wurden vor ihrer Messung auf einen pH-Wert von ca. 4,5 eingestellt, um sicherstellen, daß wegen der starken pH-Abhängigkeit der Schwingungsspektren des Phosphits (in geringerem Maße auch der organischen Säuren) in den zur Eichung und zu Verfahrenstests verwendeten Proben auch die gleichen chemischen Spezies wie in realistischen Chemisch-Nickelbadlösungen vorliegen. So existiert Phosphit im pH-Bereich der Nickelbadproben (um pH 4,5) praktisch völlig als H_2PO_3^- -Ion, während bei pH-Werten > 6 das HPO_3^{2-} -Ion überwiegt. In den Abb. 3 und 4 sind die IR- und Raman-spektren von Phosphit bei diesen beiden pH-Werten wiedergegeben. Ein Vergleich der in Abb. 2 dargestellten Spektren zeigt, daß sich die durchweg breiten, diffusen Banden der einzelnen Komponenten stark überlagern und somit ihre Bestimmung in realistischen Badlösungen nur mit leistungsfähigen chemometrischen Auswertemethoden wie der hier eingesetzten PCR-Software möglich ist. Außerdem erscheinen die Banden der beiden organischen Säuren im Vergleich zu denen der drei anorganischen Anionen bei etwa gleichen molaren Konzentrationen wesentlich weniger prominent, sodaß sich die Nachweisempfindlichkeit für diese Komponenten entsprechend verschlechtert und im Falle kleinerer Konzentrationen mit größeren Analysefehlern gerechnet werden muß. Die Messung gegen Wasser als Referenz bringt in diesem Fall keine Vorteile, da die resultierenden Probenspektren trotz des dadurch verbesserten Signal-Untergrund-Verhältnisses sehr stark verrauscht sind und, wie sich gezeigt hat, mit dem PCR-Programm im Gegensatz zu den gegen Luft gemessenen Spektren nicht mehr befriedigend ausgewertet werden können.

Ramanmessungen wässriger Lösungen sind ohne die Notwendigkeit einer Schichtdickenbegrenzung oder anderer Maßnahmen zumindest ab ca. 3000 cm^{-1} (unterhalb der intensiven und breiten Wasserbande bei ca. 3500 cm^{-1}) bis herunter zu ca. 100 cm^{-1} problemlos möglich, wobei jedoch die in Abschnitt 1. genannten Nachweisgrenzen berücksichtigt werden müssen. Bei den hier beschriebenen Untersuchungen wurde i. a. der Bereich von 1250 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} gemessen, in dem die wichtigsten Banden der Nickelbadkomponenten liegen. Abb. 5 zeigt die Spektren der mit Borsäure versetzten, ca. 0,2 M Lösungen (pH 4,5) der drei anorganischen Anionen sowie das Spektrum einer alle Bestandteile enthaltenden Testlösung.

Wie aus dieser Abbildung hervorgeht, besitzt Sulfat das einfachste Ramanspektrum mit einer scharfen, durch die übrigen Komponenten praktisch ungestörten Bande bei 988 cm^{-1} . Die Spektren von Hypophosphit und Phosphit weisen neben einigen schwach intensiven Banden prominente und im Vergleich zu ihren IR-Spektren ebenfalls scharfe Banden bei 1049 cm^{-1} bzw. 1075 cm^{-1} auf, die sich im Gemisch (vgl. Abb. 5 d) teilweise überlappen. Dagegen zeigen die (hier nicht wiedergegebenen) Spektren der beiden in ähnlichen molaren Konzentrationen vorliegenden organischen Säuren vergleichsweise schwach intensive, diffuse Banden, die den Banden der drei anorganischen Anionen teilweise überlagert sind.

Eine alle Komponenten erfassende Auswertung der Ramanspektren von Chemisch-Nickel-Badproben dürfte somit ebenfalls wie im Falle der IR-Spektren nur mit chemometrischen Auswertemethoden zu bewältigen sein, die jedoch bei dem für diese Arbeiten verwendeten Raman-spektrometer nicht zur Verfügung stand. Anhand der oben diskutierten Spektren läßt sich jedoch abschätzen, daß mit einfachen Auswertetechniken wie Bandenintegration in Verbindung mit graphischer Bildschirmsubtraktion der Einzelspektren zumindest die Anteile der drei anorganischen Anionen in Nickelbadlösungen mit befriedigender Genauigkeit (10 bis 15 %) erhalten werden sollten.

3.2 IR-spektroskopische Analyse realistischer Nickelbadproben

Für diese Untersuchungen standen insgesamt 10 über einen Zeitraum von 10 Tagen aus einem Chemisch-Nickelbad der Fa. Gramm-Technik gezogene Proben zur Verfügung. Die Nickelgehalte dieser Proben lagen zwischen 3,4 und 4,8 g/L; ihre pH-Werte betragen im Mittel

etwa 4,5. Andere Laboranalysendaten lagen für diese Proben nicht vor. Abb. 6 zeigt die IR-Spektren der ersten und einer 9 Tage später entnommenen Probe.

Die quantitative Analyse der Nickelbadproben erfolgte mit dem iterativ optimierten Eichmodell, bei dem Ameisensäure nicht mehr berücksichtigt wurde (vgl. Abschnitt 2.2). Dagegen wurde Wasser, das im untersuchten Spektralbereich bei ca. 1640 cm^{-1} eine intensive, diffuse Bande aufweist, aus Zweckmäßigkeitsgründen neben den 5 übrigen Bestandteilen als sechste Komponente in die Modellbildung mit einbezogen.

Das so errechnete Eichmodell wurde zunächst zur Prüfung seiner Eignung auf die Analyse von 6 Testproben angewandt. Die dabei gefundenen Konzentrationen sind zusammen mit den zugehörigen Sollwerten in Tabelle 1 aufgelistet.

Danach weichen alle in den Testproben 1 bis 5 errechneten Konzentrationen der (mit Wasser) jeweils 5 vorhandenen Bestandteile um weniger als 10 % von ihren Sollwerten ab. Für vier der in diesen Proben fehlenden Komponenten wurden von Null verschiedene Werte (bis 0,4 g/L) gefunden. Daraus kann geschlossen werden, daß mit diesem Eichmodell Konzentrationen um 1 g/L und darunter nicht mehr zuverlässig bestimmt werden können, wie auch aufgrund der für Phosphit (Sollwert: 2,2 g/L) gefundenen beträchtlichen Abweichung von 76 % in Testprobe 6 zu vermuten ist, die alle Komponenten enthält. Dies dürfte in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß bei diesen Konzentrationen die Nachweisgrenze des ATR-Meßverfahrens erreicht wird (vgl. Abschnitt 1.). Da sich die Konzentrationen der hier untersuchten Stoffe in Nickelbädern im Bereich von einigen 10 g/L und zum Teil sogar darüber bewegen, darf jedoch davon ausgegangen werden, daß mit dieser Meß- und Auswertemethode die für prozessanalytische ausreichende Genauigkeit von 10 % für die einzelnen Nickelbadkomponenten grundsätzlich erreicht werden kann.

Die mit dem gleichen Eichmodell in den 10 Nickelbadproben gefundenen Stoffkonzentrationen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Da für diese Verbindungen keine Laboranalysendaten vorliegen und sonstige wichtige Betriebsparameter wie Menge oder Häufigkeit von erfolgten Stoffzudosierungen ebenfalls nicht bekannt sind, kann nur der generelle Konzentrationsverlauf der jeweiligen Spezies in dem

betrachteten Zeitraum ohne vergleichende Wertung diskutiert werden.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, steigt die Konzentration des im Betrieb ständig ergänzten Natriumhypophosphits von 13,6 g/L auf einen Wert um 22 g/L an, der in guter Näherung dem optimalen Hypophosphitgehalt von 20 g/L /15/ in derartigen Bädern entspricht. Ein ständiger Anstieg der Konzentrationen wird wie erwartet für Sulfat und Phosphit beobachtet, deren Gehalte durch ergänzenden Zusatz bzw. durch Bildung während des Vernickelungsprozesses zunehmen. Überraschend erscheint die im Vergleich etwa zu Sulfat relativ geringe Zunahme der Konzentrationen an Zitronensäure und Milchsäure während des hier betrachteten Zeitraums, da diese Stoffe zur Aufrechterhaltung eines optimalen Betriebszustands ebenfalls ständig zugesetzt werden müssen. Eine mögliche Ursache - neben der Frage der nicht bekannten Zudosierungsverhältnisse - könnten chemische Veränderungen dieser Stoffe während des Betriebs sein, über die jedoch nichts näheres bekannt ist.

Statistisch fundierte Hinweise auf die Güte eines zur Auswertung von IR-Spektren mit der PCR-Software erstellten Eichmodells gibt die sogenannte Mahalanobis-Distanz (MD), die zur Erzielung zuverlässiger Analyseergebnisse kleiner als 1 sein sollte /23/. Für das hier verwendete Eichmodell wurden für alle Badkomponenten OD-Werte von im Mittel um 0,46 errechnet. Damit kann davon ausgegangen werden, daß das Eichmodell die Badproben befriedigend beschreibt.

3.3 Vergleichende Ramanmessungen

Wie in Abschnitt 3.1 ausgeführt wurde, sollten sich mittels LRS zumindest die anorganischen Anionen Sulfat, Hypophosphit und Phosphit in Nickelbadlösungen unter Anwendung der in Abschnitt 2.3 beschriebenen einfachen Auswertetechniken bestimmen lassen. In den Tabellen 3 bis 5 sind die damit erhaltenen Ergebnisse und die IR-spektroskopischen Werte zum Vergleich einander gegenübergestellt (Badprobe 1 wurde nicht ramanspektrometrisch analysiert). Danach weichen die mit beiden Methoden gefundenen Konzentrationen vor allem im Falle des Hypophosphits um bis zu 30 % und für Phosphit und Sulfat um bis zu 15 % voneinander ab. Ursachen für diese auch im Hinblick auf prozessanalytische Anwendungen unbefriedigende Über-

einstimmung sind möglicherweise neben methodenbedingten größeren Auswertefehlern bei den Ramanspektren auch Störungen durch korrosionsbedingte Veränderungen der optischen Eigenschaften des ATR-Kristalls im Verlauf der Messungen oder durch bisher nicht bekannte bzw. erfaßte Bestandteile von Chemisch-Nickelbädern verursachte Fehler bei der IR-Spektrenauswertung.

3.4 Messungen an einem simulierten Nickelbad

Um die Möglichkeit einer prozessanalytischen Überwachung der Gehalte der anorganischen Anionen in Chemisch-Nickelbädern mittels LRS zu demonstrieren, wurde unter Verwendung von Original-Badlösungen der Fa. Gramm ein Vernickelungsexperiment durchgeführt, bei dem der Reaktionsverlauf über einen am Reaktionsgefäß angebrachten Lichtleiter ramanspektrometrisch verfolgt wurde. Um auch quantitative Aussagen zu erhalten, wurden zudem in periodischen Abständen Proben gezogen und IR-spektroskopisch analysiert.

Da bei diesem etwa 6 Std. dauernden, bei ca. 90°C durchgeführten Vernickelungsversuch mit einem Eisenblech als Werkstück im Gegensatz zum Betrieb industrieller Nickelbäder die verbrauchten Badkomponenten nicht ersetzt wurden, war mit zunehmender Versuchsdauer mit Badinstabilitäten zu rechnen, die sich nach 3 Std. durch plötzliche Abscheidung von feinverteiltem Nickel in der Lösung bemerkbar machten (Abscheidung durch homogene Katalyse /15/). Die dadurch auftretende Trübung verhinderte vorübergehend die Aufnahme der Ramanspektren, die erst nach Zusammenballen des Niederschlags wieder ungestört gemessen werden konnten.

Abb. 7 zeigt zwei der nicht quantitativ ausgewerteten, zu Versuchsbeginn bzw. 2,5 Std. später aufgenommenen Ramanspektren, aus denen zumindest die erwartete Abnahme der Hypophosphitbande bei 1049 cm^{-1} und der entsprechende Anstieg der Phosphitbande bei 1075 cm^{-1} deutlich ersichtlich ist. Die gegenüber den Messungen ohne Lichtleiter schlechtere Qualität der Spektren ist auf die ungünstigen optischen Bedingungen bei der hier gewählten Anordnung des Lichtleiters am Reaktionsgefäß zurückzuführen (Sondenende außerhalb der Lösung am Glaskolben) und kann grundsätzlich durch günstigere Meßgeometrie wie z. B. durch Eintauchen in die Lösung gesteigert werden. Somit sollte auf diesem Wege eine die anorganischen Anionen erfassende Badkontrolle grundsätzlich möglich sein,

wenn gleichzeitig hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit verbesserte Auswerteverfahren angewandt werden können.

Im Verlauf dieses Experiments wurden für die quantitative Analyse 10 Proben entnommen, deren IR-spektroskopisch gefundene Stoffkonzentrationen in Tabelle 6 aufgelistet sind. Danach bleiben die Gehalte an Milchsäure und Sulfat wie zu erwarten praktisch konstant. Stärkere Konzentrationsschwankungen treten dagegen bei der Zitronensäure auf, deren Gehalt ebenfalls konstant bleiben sollte. Der Grund hierfür dürfte aber - neben eventuellen chemischen Veränderungen - in erster Linie in ihrer niedrigen, nahe der Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegenden Konzentrationen und der daraus resultierenden großen Analysenfehler zu suchen sein.

Das eingesetzte Hypophosphit wurde bei diesem Experiment offensichtlich im Versuchsverlauf praktisch völlig umgesetzt, wie auch aus der durch Wägung ermittelten Menge an insgesamt abgeschiedenem Nickel und aufgrund bekannter empirischer Korrelationen zwischen abgeschiedenem Nickel und Hypophosphitverbrauch /15/ abgeschätzt wurde. Entsprechend steigt der Phosphitgehalt auf Werte um 25 g/L an, die nach Verbrauch des Hypophosphits auch praktisch konstant bleiben.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an simulierten und realistischen Chemisch-Nickelbadproben haben gezeigt, daß die wichtigsten anorganischen und organischen Badkomponenten mit einem FTIR-Spektrometer unter Anwendung der ATR-Meßtechnik und chemometrischer Auswerteverfahren mit für prozessanalytische Anwendungen ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können, sofern die einzelnen Stoffkonzentrationen wegen der begrenzten Empfindlichkeit des Verfahrens wenigstens einige g/L betragen. Für den praktischen Einsatz über längere Zeit kommt der hier benutzte ATR-Kristall aus ZnSe wegen seiner unbefriedigenden Korrosionsbeständigkeit jedoch nicht infrage. Abhilfe sollte durch Verwendung chemisch besser resistenter ATR-Materialien geschaffen werden können. Inwieweit die Methode auch zur direkten Badüberwachung eingesetzt werden kann, soll getestet werden, sobald erste Exemplare von inzwischen bestellten MIR-Lichtleitern zur Verfügung stehen.

Die grundsätzliche Eignung der LRS zur Prozessanalyse von Che-

misch-Nickelbädern konnte in einem Laborexperiment erfolgreich demonstriert werden, wobei die Effektivität der Ramanmessung durch günstigere Lichtleiteranordnung noch gesteigert werden kann. Mit dem für diese Untersuchungen benutzten Ramanspektrometer und seiner Auswertesoftware ließen sich jedoch nur die anorganischen Anionen nachweisen. Erweiterte Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens sind in Zukunft vor allem mit der Verwendung von FT-Raman-Geräten zu erwarten, die als Zusatz zu FTIR-Spektrometern inzwischen erhältlich sind und alle Vorteile der FT-Meß- und Auswertetechnik bieten /24/.

Um mit chemometrischen Auswertemethoden möglichst zuverlässige Analysenergebnisse zu erzielen, ist schließlich noch eine genauere Kenntnis der Zusammensetzung von Chemisch-Nickelbädern sowie des Verhaltens speziell ihrer organischen Bestandteile. Entsprechende Untersuchungen sind in Vorbereitung.

Die Autoren danken der Fa. Gramm-Technik für die Überlassung des Probenmaterials.

5. Literatur

- /1/ J. Bürck, W. Faubel, E. Gantner, U. Hoepfener-Kramar, H. J. Ache, Faseroptik-modifizierte spektroskopische Analysenverfahren zur Überwachung umweltrelevanter Schadstoffe, in Altlastensanierung '90, 3. Internat. KfK/TNO Kongress über Altlastensanierung, 10.-14.12.1990, Karlsruhe, Bd. I, 877/884, Kluwer, Dordrecht (1990)
- /2/ B. Schrader, Infrarot-und Ramanspektrometrie, in Ullmanns Encyclopädie der Techn. Chemie Bd. 5 (1980), S. 303/372, Verlag Chemie, Weinheim, 1980
- /3/ W. Kiefer, J. Laane, Comparison of FT-IR and Raman Spectroscopy, in Analytical Applications of FT-IR to Molecular and Biological Systems, J. R. Durig (Ed.), S. 537/577, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1980
- /4/ B. Schrader, Fresenius Z. Anal. Chem. 314 (1983), 363/382
- /5/ P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Chemical Analysis Ser. Vol. 83, John Wiley & Sons, New York, 1986
- /6/ M. W. Urban, J. L. Koenig, Recent Developments in Depth Profiling from Surfaces Using FT-IR Spectroscopy, in Vibrat. Spectra Struct. Vol. 18, J. R. Durig (Ed.), S. 127/181, Elsevier Amsterdam, 1990
- /7/ D. E. Irish, H. Chen, Appl. Spectrosc. 25 (1971), 1/6
- /8/ R. L. McCreery, M. Fleischmann, P. Hendra, Anal. Chem. 54 (1982), 146/148
- /9/ S. D. Schwab, R. L. McCreery, Anal. Chem. 56 (1984), 2199/2204

- /10/ P. Plaza, Qui Dao Nguyen, M. Jouan, H. Saisse,
Appl. Optics 25 (1986), 3448/3454
- /11/ E. Gantner, D. Steinert, Fresenius J. Anal. Chem.
338 (1990), 2/8
- /12/ A. L. Smith, Applied Infrared Spectroscopy, S. 84/95,
Wiley-Interscience, New York, 1979
- /13/ E. R. Malinowski, D. G. Howery, Factor Analysis in Chemistry,
Wiley-Interscience, New York, 1980
- /14/ K. V. Mardia, J. T. Kent, J. O. Bibby, Multivariate Analysis,
Academic Press, London, 1980
- /15/ W. Riedel, Funktionelle Chemische Vernickelung,
Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1989
- /16/ H. Speckhardt, Metall 25 (1971), 633/640
- /17/ G. Salvago, P. L. Cavalotti, Plating 59 (1972), 665/671
- /18/ K. Parker, Plating Surface Finishing 74 (1987), Heft 2, 60/65
- /19/ G. G. Gawrilov, Chemische (Stromlose) Vernickelung,
Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1974
- /20/ R. H. Keene, Plating Surface Finishing 75 (1988), Heft 12,
22/25
- /21/ M. Freudenberger, Analytische Untersuchungen plutoniumhalti-
ger Lösungen mittels Laser-Raman-Spektroskopie unter beson-
derer Berücksichtigung der Reaktionen Pu(IV)-Ru(III)-HNO₃ und
Pu(VI)-H₂O₂ (Dissertation), KfK 4622 (Aug. 1989), 132 S.
- /22/ H. G. Müller, unveröffentlichter Bericht, 1991

/23/ kein Autor, QFAKTOR, Programm zur quantitativen Faktoranalyse, VS 890600, in IFS Benutzerhandbuch, Bruker, Karlsruhe, 1990

/24/ B. Schrader, Possibilities and Limitations of FT-Raman Spectroscopy, in Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy, J. R. Ferraro, K. Krishnan (Eds.), S. 167/202, Academic Press, San Diego, 1990

Tabelle 1: IR-spektroskopische Analyse von 6 Testproben
 - Vergleich von Soll- und Istwerten -

Komponente	Probe	Sollwert (g/L)	gefunden (g/L)	Abweichung Ab (%)
Milchsäure ($C_3H_6O_3$)	1	0	0,08	
	2	14,80	13,8	- 6,6
	3	14,73	14,9	1,3
	4	14,47	14,2	- 2,0
	5	14,89	15,3	3,0
	6	10,64	9,0	-15,2
Zitronensäure ($C_6H_8O_7$)	1	13,65	14,0	2,3
	2	0	0,1	
	3	13,46	13,6	1,0
	4	13,22	13,5	2,0
	5	13,60	13,7	0,7
	6	8,80	9,6	9,3
Hypophosphit (NaH_2PO_2)	1	24,81	24,7	- 0,4
	2	24,56	24,7	0,7
	3	0	0,4	
	4	24,02	24,1	0,1
	5	24,72	24,8	0,3
	6	7,25	7,7	6,1
Phosphit (Na_2HPO_3)	1	17,44	17,3	- 0,6
	2	17,26	16,3	- 5,4
	3	17,19	17,0	- 1,1
	4	0	0	
	5	17,38	17,1	- 1,4
	6	2,22	0,5	-76,1
Sulfat (SO_4^{--})	1	9,77	10,2	4,0
	2	9,76	9,7	0
	3	9,62	9,7	1,1
	4	9,46	9,4	- 0,6
	5	0	0	
	6	14,22	15,5	8,7

Tabelle 2: Ergebnisse der IR-spektroskopischen Analyse von 10 Chemisch-Nickelbad-Proben

Probe	Milchsäure ($C_3H_6O_3$)	Zitronensäure ($C_6H_8O_7$)	Hypophosphit (NaH_2PO_2)	Phosphit (Na_2HPO_3)	Sulfat (SO_4^{--})
1	5,9 g/L	5,4 g/L	13,6 g/L	7,6 g/L	9,0 g/L
2	5,4 "	4,9 "	15,3 "	12,5 "	10,7 "
3	6,4 "	4,7 "	14,6 "	17,0 "	11,3 "
4	7,3 "	5,0 "	14,9 "	19,5 "	11,8 "
5	7,2 "	5,9 "	16,0 "	31,8 "	15,7 "
6	8,6 "	5,9 "	17,1 "	35,0 "	16,3 "
7	8,9 "	7,0 "	21,5 "	43,2 "	20,1 "
8	8,1 "	7,7 "	22,3 "	52,6 "	23,1 "
9	8,5 "	7,7 "	21,1 "	52,1 "	22,3 "
10	7,8 "	8,8 "	22,6 "	53,8 "	24,7 "

Tabelle 3: Vergleich der IR- und ramanspektroskopisch gefundenen Konzentrationen von Hypophosphit (NaH_2PO_2) in den Chemisch-Nickelbad-Proben

Probe	FT-IR (g/L)	Raman (g/L)	Abweichung (%) Bezug: FT-IR
1	13,6	--	
2	15,3	18,3	19,8
3	14,6	16,4	12,7
4	14,9	16,4	10,1
5	16,0	20,6	28,2
6	17,1	22,8	33,4
7	21,5	23,8	10,7
8	22,3	24,4	9,2
9	21,1	24,4	15,7
10	22,6	26,4	16,8

Tabelle 4: Vergleich der IR- und ramanspektroskopisch gefundenen Konzentrationen von Phosphit (Na_2HPO_3) in den Chemisch-Nickelbad-Proben

Probe	FT-IR (g/L)	Raman (g/L)	Abweichung (%) Bezug: FT-IR
1	7,6	--	
2	12,5	13,8	10,5
3	17,0	14,9	- 12,1
4	19,5	19,9	2,4
5	31,8	31,1	- 2,1
6	35,0	40,4	15,4
7	43,2	44,8	3,8
8	52,6	52,5	- 0,1
9	52,1	49,8	- 4,5
10	53,8	52,5	- 2,3

Tabelle 5: Vergleich der IR-und ramanspektroskopisch gefundenen Konzentrationen von Sulfat (SO_4^{--}) in den Chemisch-Nickekbad-Proben

Probe	FT-IR (g/L)	Raman (g/L)	Abweichung (%) Bezug: FT-IR
1	9,0	--	
2	10,7	9,0	- 15,5
3	11,3	9,5	- 16,0
4	11,8	10,8	- 8,5
5	15,7	13,5	- 13,6
6	16,3	15,2	- 6,5
7	20,1	17,6	- 12,5
8	23,1	19,5	- 15,6
9	22,3	19,5	- 12,5
10	24,7	22,6	- 8,7

Tabelle 6: Ergebnisse der IR-spektroskopischen Analyse von Proben aus dem Vernickelungsexperiment

Zeitpunkt der Probenahme	Milchsäure ($C_3H_6O_3$)	Zitronensäure ($C_6H_8O_7$)	Hypophosphit (NaH_2PO_2)	Phosphit (Na_2HPO_3)	Sulfat (SO_4^{--})
0 min	10,2 g/L	3,8 g/L	18,5 g/L	--	9,2 g/L
20 min	9,5 "	3,6 "	17,2 "	2,8 g/L	8,8 "
50 min	10,0 "	3,6 "	15,5 "	3,8 "	9,2 "
80 min	10,2 "	4,3 "	13,5 "	6,8 "	9,1 "
110 min	10,4 "	4,6 "	12,2 "	8,5 "	9,2 "
170 min	10,4 "	3,5 "	9,7 "	12,3 "	8,9 "
210 min	11,5 "	2,6 "	3,4 "	19,4 "	8,8 "
240 min	9,8 "	2,5 "	n. gefunden	24,4 "	9,0 "
300 min	10,3 "	2,7 "	n. gefunden	25,6 "	9,1 "
360 min	10,5 "	2,5 "	n. gefunden	26,1 "	8,9 "

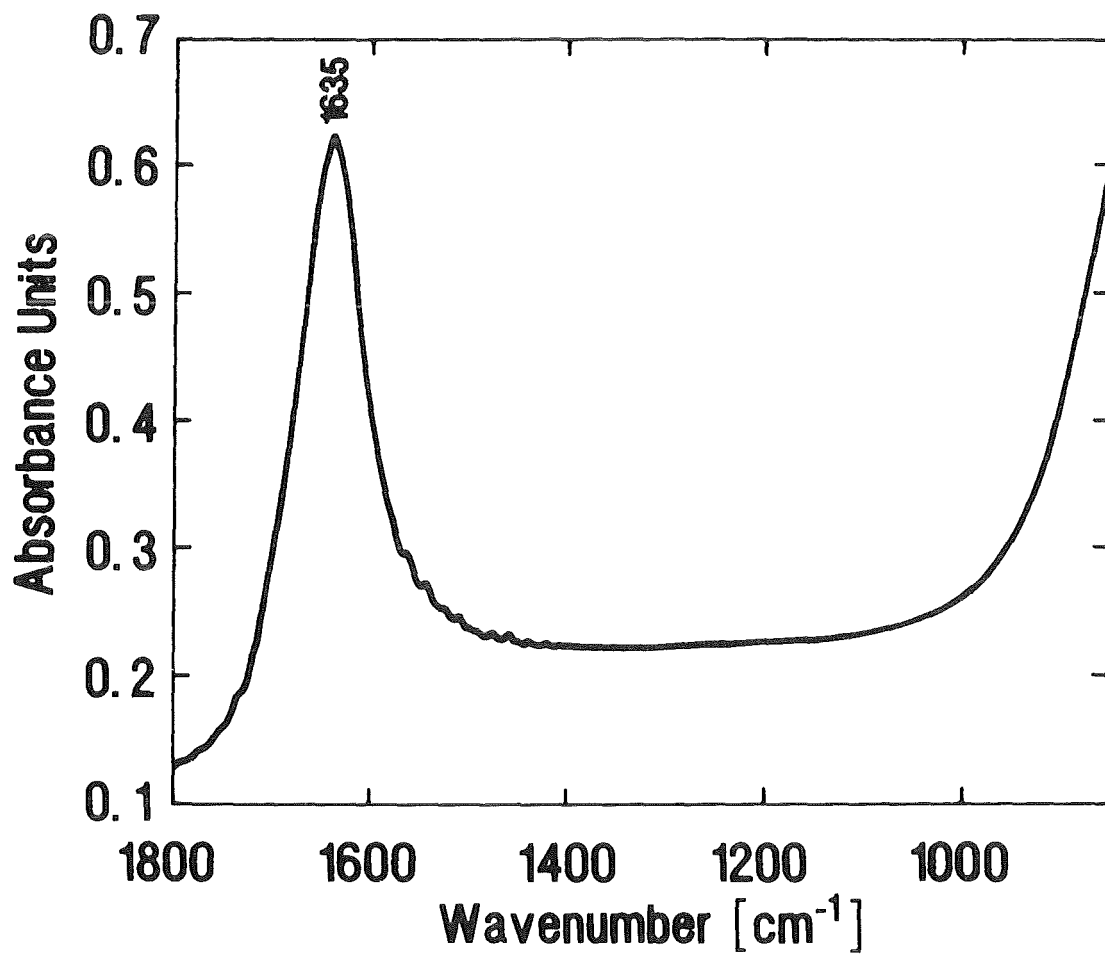


Abb. 1: Mit ZnSe-Kristall gegen Luft gemessenes IR-Spektrum von Wasser im Bereich von 1800 cm⁻¹ bis 850 cm⁻¹

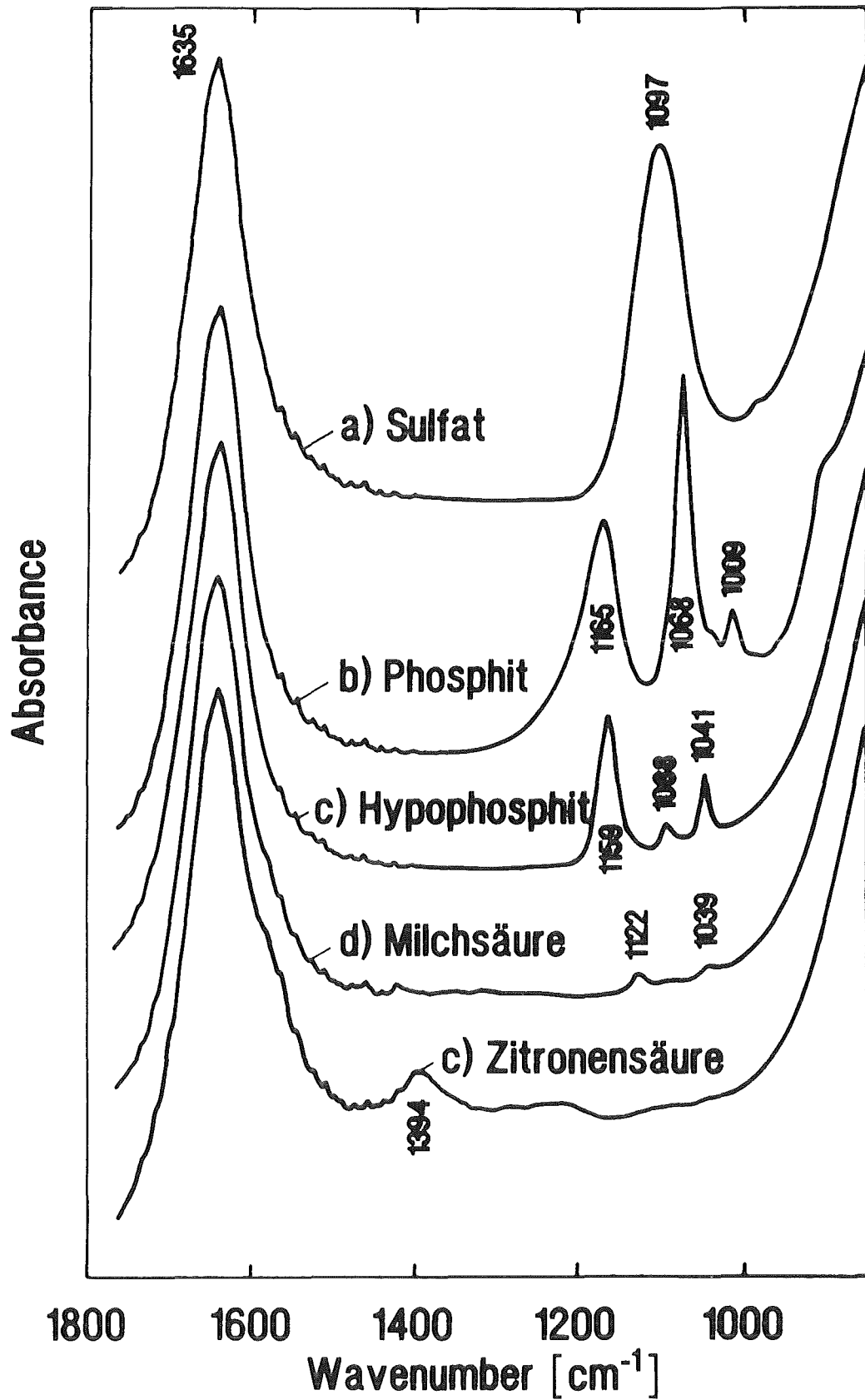


Abb. 2: IR-Spektren 0,2-molarer Lösungen der fünf untersuchten Bestandteile von Chemisch-Nickelbädern (Phosphit: 0,6 M)

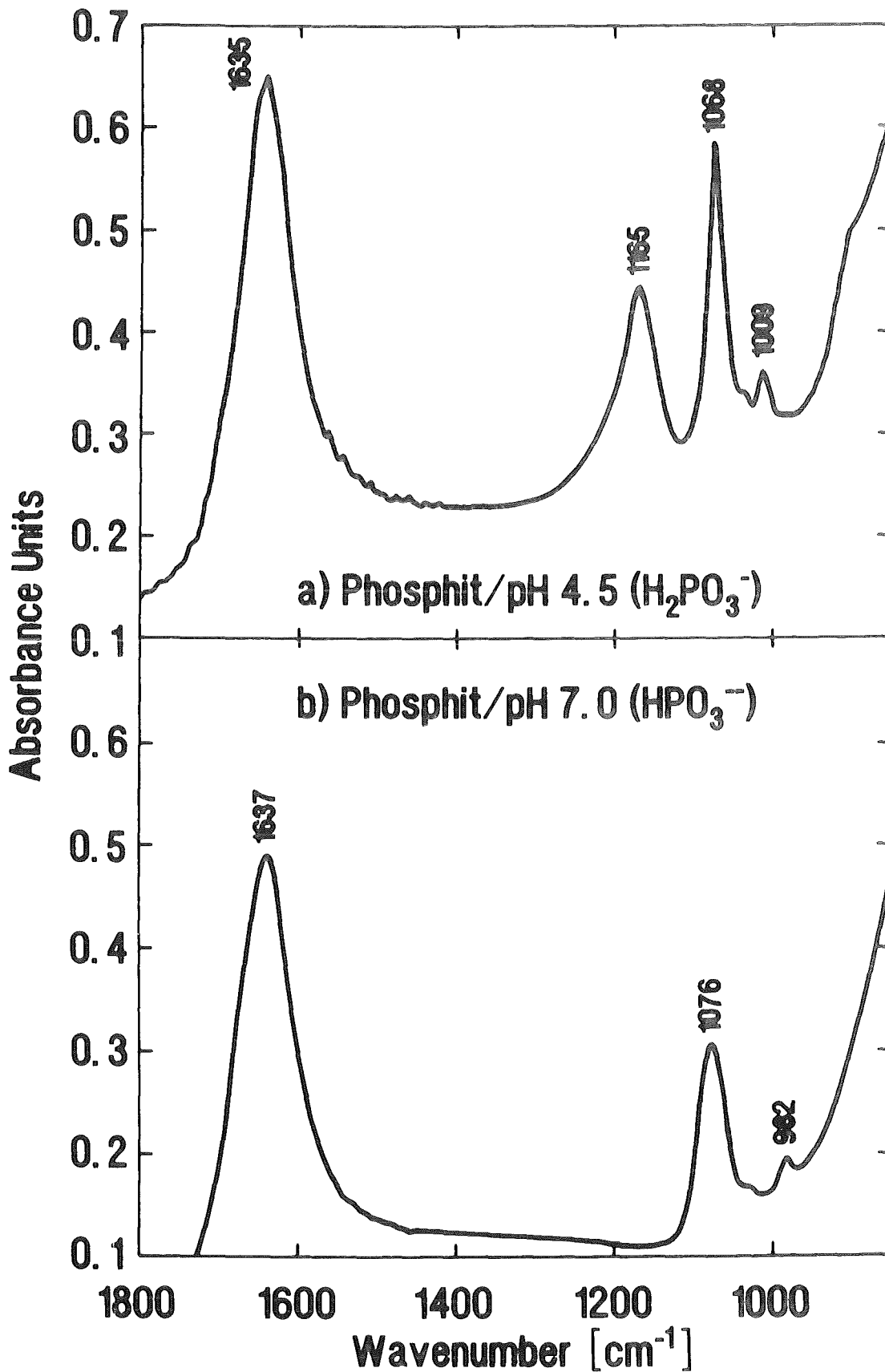


Abb. 3: IR-Spektren einer 0,6 M Phosphit-Lösung bei pH 4,5 (a) und bei pH 7,0 (b)

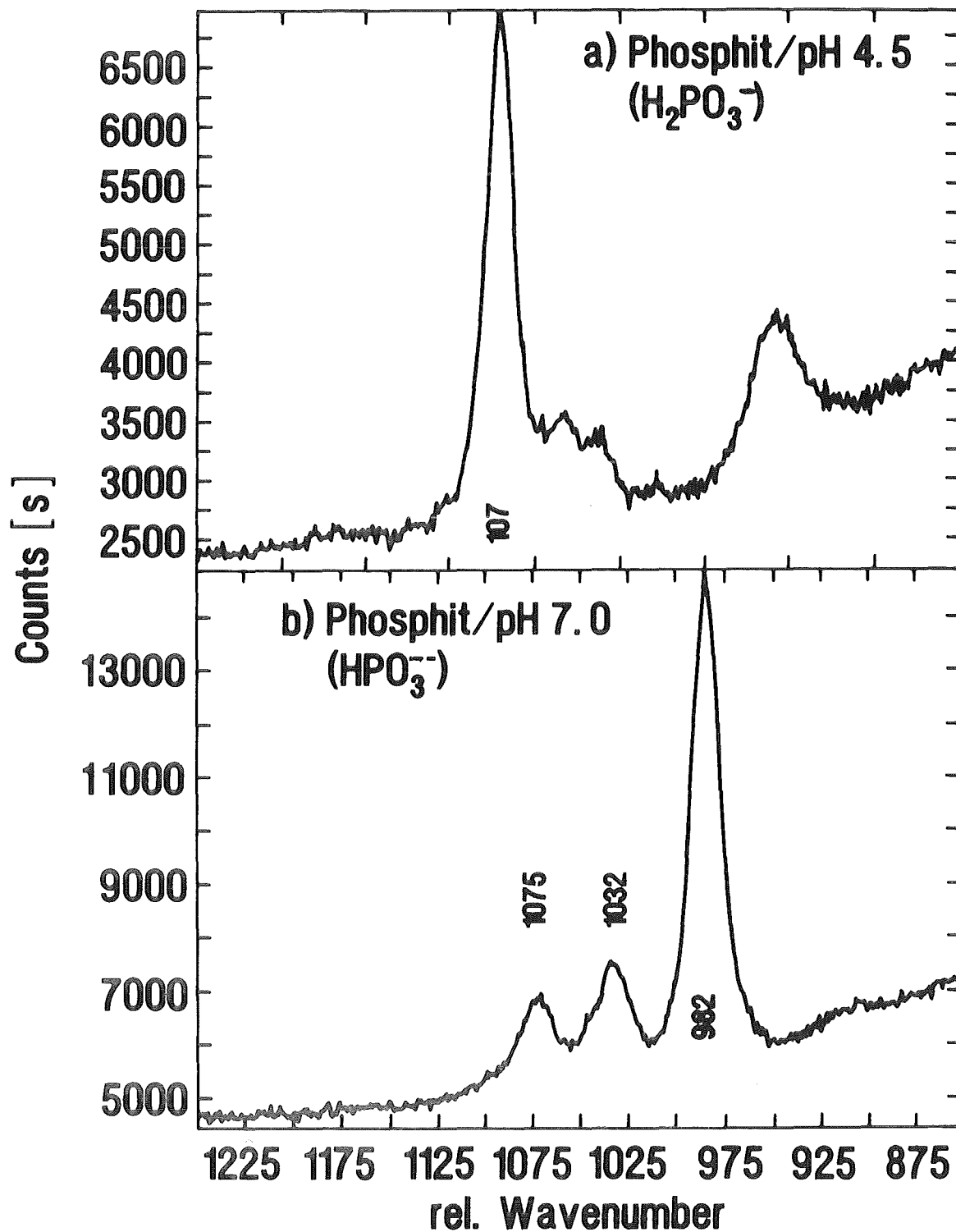
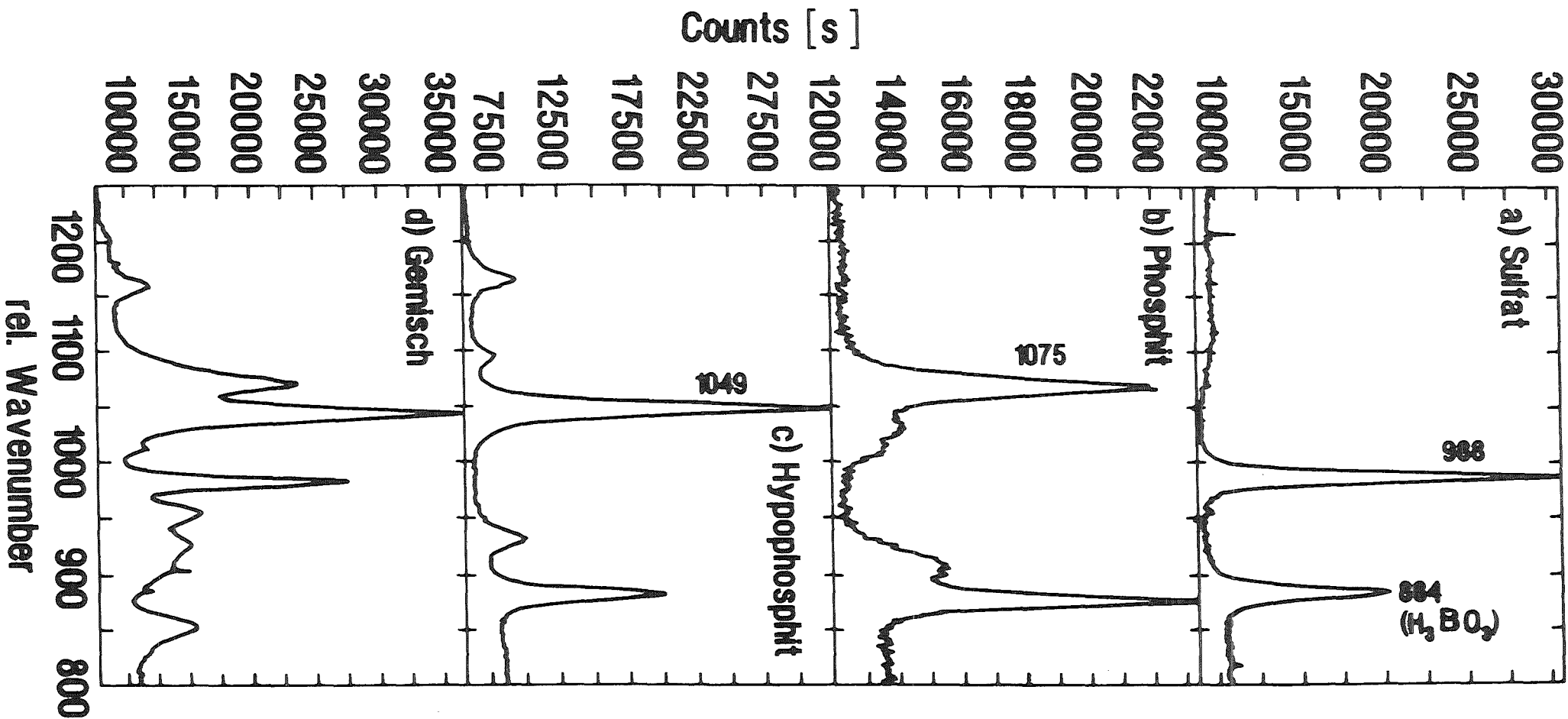


Abb. 4: Ramanspektren einer 0,6 M Phosphit-Lösung bei pH 4,5 (a) und bei pH 7,0 (b)

Abb. 5: Ramanspektren der auf pH 4,5 eingestellten und Borsäure (interner Standard) enthaltender 0,2 M Lösungen von Sulfat (a), Phosphit (b), Hypophosphit (c) sowie einer alle drei Komponenten enthaltenden Lösung (d)



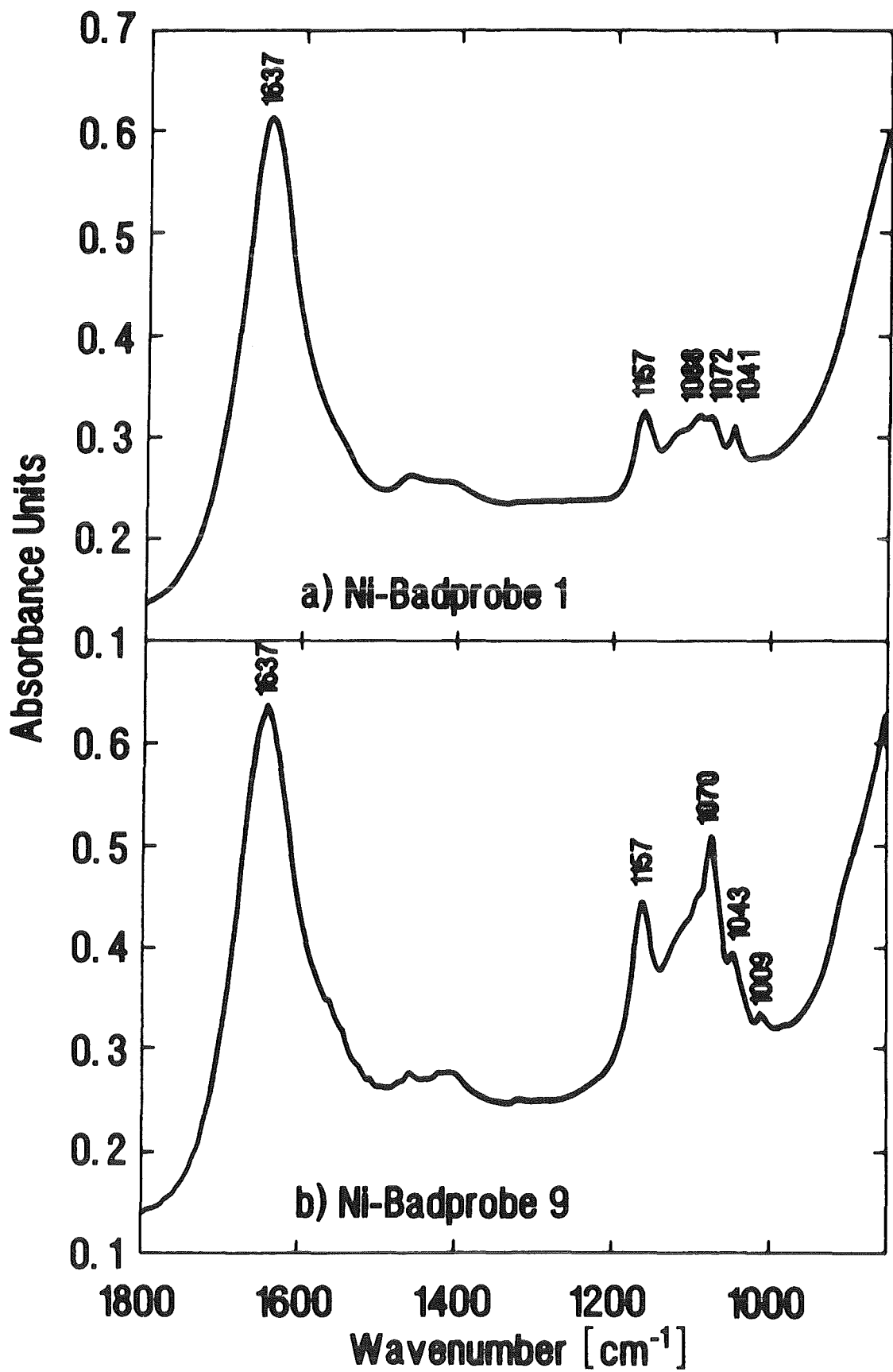


Abb. 6: IR-Spektren der ersten (a) und einer 9 Tage später gezogenen Nickelbad-Probe (b)

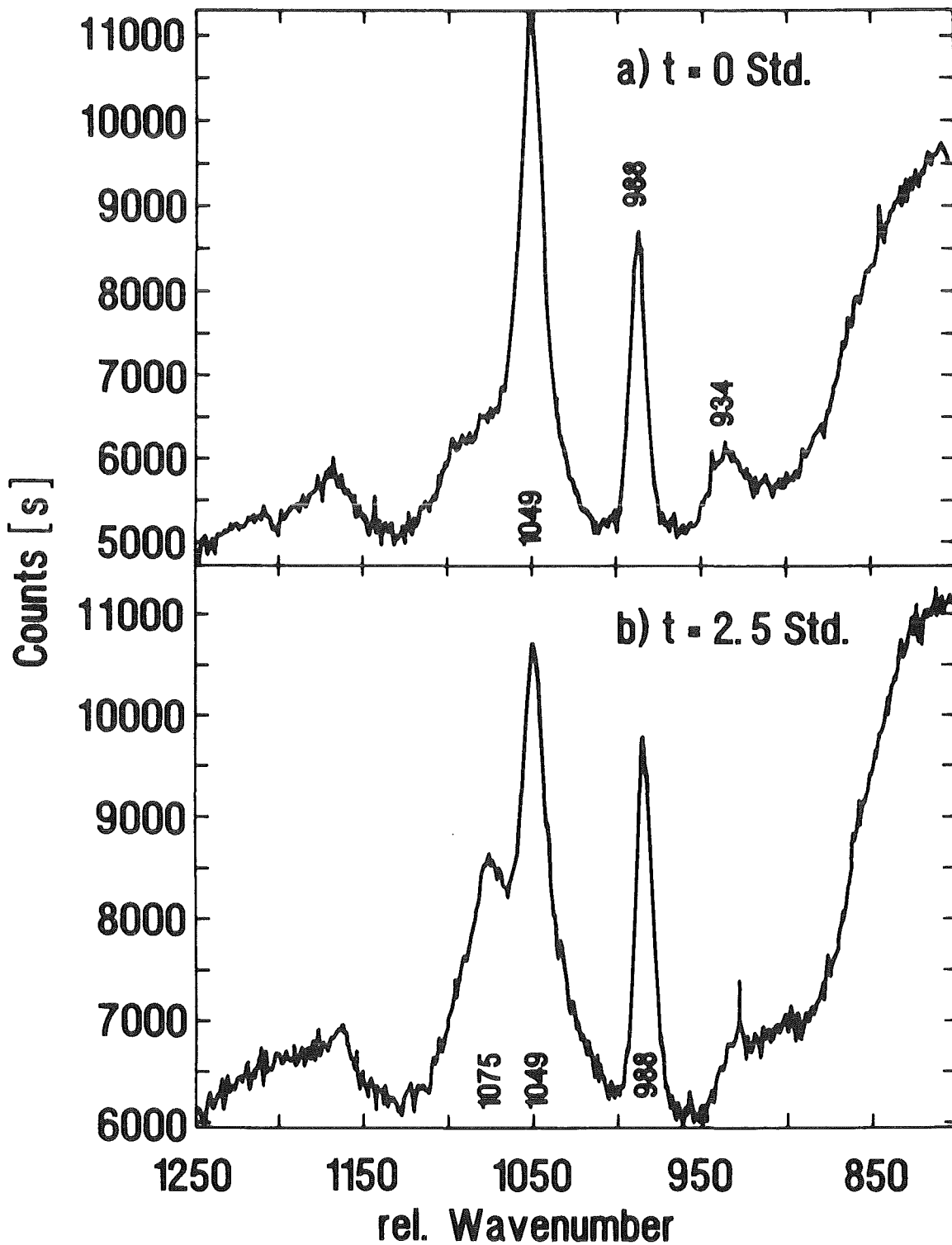


Abb. 7: Durch in-line-Messung erhaltene Ramanspektren zu Versuchsbeginn (a) und nach 2,5 Std. Versuchsdauer (b)