

KfK 5372
August 1994

**Prozeßanalytische Bestimmung
von Hypophosphit, Phosphit
und Sulfat in sauren
Chemisch-Nickel-Badlösungen mit
schwingungsspektroskopischen
Methoden**

E. Gantner, M. Beck, H. G. Müller, D. Steinert, H. J. Ache
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

KfK 5372

Prozeßanalytische Bestimmung von Hypophosphit, Phosphit
und Sulfat in sauren Chemisch-Nickel-Badlösungen
mit schwingungsspektroskopischen Methoden

E. Gantner, M. Beck, H. G. Müller, D. Steinert, H. J. Ache

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Im Rahmen mehrerer Vernickelungsexperimente an einer kompakten Versuchsanlage für außenstromlose Galvanikprozesse wurden die Gehalte an Hypophosphit, Phosphit und Sulfat in Chemisch-Nickelbadlösungen des Kanigen-Typs durch in-line- bzw. on-line-Messung mit einem dispersiven Ramanspektrometer und einem FTIR-Spektrometer bestimmt. Unter Anwendung chemometrischer Auswertemethoden konnten die drei Badbestandteile aus den on-line-FTIR-Spektren mit Fehlern um 10 % bestimmt werden, während im Falle der Ramanmessungen die Fehler wegen der stark abweichenden Meßbedingungen zwischen Eichung und eigentlicher in-line-Messung größer waren. Außerdem werden Fragen der Prozeßadaption von Raman- und FTIR-Spektrometern mit Lichtleitern sowie der Interpretation der Schwingungsspektren von Chemisch-Nickel-Badlösungen diskutiert.

Process Analytical Determination of Hypophosphite, Phosphite, and Sulfate in Acid Electroless Nickel Bath Solutions Using Vibrational Spectroscopies.

Abstract

In several test experiments carried out in a small compact electroless plating facility, the concentrations of hypophosphite, phosphite, and sulfate in a nickel deposition bath of the Kanigen type were monitored in-line and on-line, respectively, with a dispersive Raman spectrometer and a Fourier Transform (FT) IR spectrometer. Using chemometric evaluation techniques, the three bath constituents could be determined with errors of about 10 % from the on-line FT IR spectra while the errors were greater for the Raman spectra due to strongly different conditions between calibration and in-line measurements. In addition to the experiments performed, problems associated with process adaption of Raman and FT IR spectrometers via fiber optics as well as with the interpretation of vibrational spectra of electroless nickel bath solutions are discussed.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Beschreibung und Stöchiometrie des untersuchten Nickelbads	3
3.	Problematik der Prozeßadaption von LRS und FTIR	4
4.	Experimentelles	8
4.1	Geräte und Chemikalien	8
4.2	Versuchsablauf und Meßprogramme	10
4.2.1	"Nichtinvasive" in-line-Messung der anorganischen Anionen mittels lichtleitergekoppelter LRS	10
4.2.2	FTIR-on-line-Badüberwachung mit einem ATR-Kristall im Durchfluß	12
4.2.3	FTIR-on-line-Badüberwachung mit einer ATR-Chalkogenid-Faser im Durchfluß	13
4.3	Auswertung der Raman-und FTIR-Spektren	14
4.4	Aufstellung von Stoffkorrelationen	16
5.	Problematik der quantitativen Analyse von Chemisch-Nickelbädern mit schwingungsspektroskopischen Methoden	18
5.1	Bestimmung der anorganischen Anionen mittels LRS	18
5.2	Badanalyse mittels FTIR	20
6.	Ergebnisse und Diskussion	21
6.1	"Nichtinvasive" in-line-Raman-Überwachung	21
6.2	FTIR-on-line-Badüberwachung mit einem ATR-Kristall im Durchfluß	27
6.3	FTIR-on-line-Badüberwachung mit einer ATR-Chalkogenid-Faser im Durchfluß	30
7.	Schlußbetrachtung	31
8.	Literatur	34

1. Einleitung

Im Rahmen eines zwischen der Fa. Gramm-Technik/Ditzingen und dem KfK bestehenden Kooperationsvertrags wird im Institut für Radiochemie eine auf optisch-spektroskopischen Verfahren beruhende in-line-Prozeßanalytik entwickelt, die speziell für die Überwachung saurer, mit Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel arbeitender Chemisch-Nickel-Bäder ("Kanigen"-Verfahren) eingesetzt werden kann. Für die Erprobungsphase der dabei im einzelnen untersuchten Analysenverfahren unter den Bedingungen des echten Badbetriebs hat der Industriepartner eine kompakte Versuchsanlage für außenstromlose Galvanikprozesse zur Verfügung gestellt, an der zunächst ein lichtleiteradaptiertes VIS-Spektralphotometer für die in-line-Messung von Ni^{2+} in Dauerversuchen erfolgreich getestet wurde [1]. Die dabei erhaltenen Ergebnisse bilden die Grundlage für eine inzwischen begonnene Instrumentenentwicklung im Bereich Technologie-Transfer des KfK mit dem Ziel der Bereitstellung eines photometrischen Überwachungsgeräts für die Nickelkonzentration, deren Kenntnis für die Aufrechterhaltung eines normalen Badbetriebs unverzichtbar ist.

Eichmessungen an Nickelbad-Simulatproben haben ferner gezeigt, daß schwingungsspektroskopische Meßmethoden wegen ihres hohen Informationsgehalts grundsätzlich für die Überwachung sonstiger wichtiger anorganischer und organischer Badbestandteile geeignet sind, wenn ihre Konzentrationen wenigstens 10^{-2} M betragen [2]. Es wurde deshalb untersucht, inwieweit diese leistungsfähigen, aber im Vergleich zur Spektralphotometrie um etwa eine Größenordnung teureren Analysenmethoden ebenfalls in einem Badüberwachungskonzept Berücksichtigung finden können.

Entsprechende erste Gerätetests wurden mit einem sequentiellen Laser-Raman-Spektrometer (LRS) durchgeführt, das über eine bypass-Leitung mit der Prozesslösung der Vernickelungsanlage verbunden wurde. In mehreren Langzeitexperimenten wurden damit on-line-Messungen der anorganischen Anionen Sulfat, Hypophosphit und Phosphit durchgeführt; und parallel dazu wurden diese anorganischen Spezies sowie Borsäure und einige organische Badbestandteile off-line mit einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FTIR) unter Anwendung der ATR-Meßtechnik (ATR = Attenuated Total Reflection; vgl. [3]) mit

einem Germaniumkristall als ATR-Element gemessen, wobei mit beiden Methoden Genauigkeiten um 10 % erreicht wurden [4-6].

Der effektive Einsatz schwingungsspektroskopischer Verfahren für die kontinuierliche remote-Überwachung chemischer Prozesse wie der hier diskutierten galvanischen Bäder erfordert wie bei der Spektralphotometrie ihre Adaption über Lichtleiter. In Fortsetzung der bisherigen Untersuchungen wurde deshalb ein weiteres Langzeitexperiment durchgeführt, bei dem die LRS unter Verwendung eines speziellen, vor dem Reaktionsgefäß der Versuchsanlage installierten Lichtleiters (Hersteller: Dilor) zur "nichtinvasiven" in-line-Messung der anorganischen Anionen eingesetzt wurde. In zusätzlichen Experimenten wurde ferner auch die FTIR als on-line-Methode erprobt, wobei wegen der im mittleren Infrarot (MIR; 2,5 μm - 25 μm) bestehenden Schwierigkeiten mit Lichtleitern (vgl. Abschnitt 3.) zunächst spektrometerintern installierte ATR-Elemente, inzwischen aber auch ein lichtleitergekoppeltes System mit einer MIR-Faser ohne Cladding (Chalkogenidfaser) als ATR-Sensor im MIR-Bereich verwendet wurden. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse dieser abschließenden Überwachungsexperimente beschrieben, wobei vor allem der Vergleich der jeweiligen in-line-bzw. on-line-Daten mit den parallel dazu mittels FTIR off-line erhaltenen Ergebnissen im Vordergrund steht.

Bei den ersten Vernickelungsexperimenten mit der LRS als Überwachungsmethode wurden mangels geeigneter Auswerteprogramme die gesuchten Stoffkonzentrationen aus den Ramanspektren über die korrigierten Bandenhöhen (vgl. [6]) ermittelt. Mit dieser einfachen Methode konnten jedoch die komplexen Ramanspektren der Nickelbadlösungen nur unbefriedigend analysiert werden. Für die Auswertung der hier beschriebenen in-line-Ramanmessungen wurde daher ein inzwischen verfügbares, auf chemometrischen Methoden beruhendes Programm ("UNSCRAMBLER" [7]) angewandt und auf seine Brauchbarkeit für Raman-Routineanalysen hin getestet.

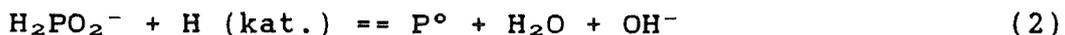
Abschließend folgt eine Bewertung der mit LRS und FTIR an der Vernickelungsanlage erhaltenen Ergebnisse und Erfahrungen im Hinblick auf ihren möglichen Einsatz zur Prozeßüberwachung derartiger Galvanikbäder.

2. Beschreibung und Stöchiometrie des untersuchten Nickelbads

Eine ausführliche Beschreibung der Prinzipien und praktischen Aspekte der chemischen Vernickelung findet sich z. B. in [8]; an dieser Stelle soll daher nur auf solche Eigenschaften des Badprozesses hingewiesen werden, die unter dem Aspekt seiner analytischen Überwachung von Bedeutung sind.

Der in dieser Arbeit untersuchte Badtyp (Nimuden/Degussa) verwendet Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel und wird bei einem pH um 4,5 und einer Temperatur von ca. 90°C betrieben. Der Gehalt an Nickel, das hier als Sulfat zugesetzt wird, liegt typischerweise bei etwa 5 g/L. Weitere wichtige Badzusätze sind vorwiegend organische Stoffe, z. B. organische Säuren oder ihre Salze (im vorliegenden Bad nachgewiesen: Äpfel-, Adipin- und Milchsäure sowie Borsäure), die als Komplexbildner und als pH-Puffer, z. T. aber auch als Beschleuniger wirken [9]. Die Lebensdauer derartiger Bäder beträgt theoretisch bis zu 7 "metal turnover"; sie wird wesentlich durch das im Prozess entstehende Phosphit bestimmt, das bei Konzentrationen ab etwa 2 M trotz der anwesenden Komplexbildner als schwerlösliches Nickelphosphit ausgefällt wird [10].

Nach [8] läßt sich der Vorgang der Nickelabscheidung summarisch angenähert durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben:



Der nach Gleichung (2) gebildete Phosphor wird stets zusammen mit dem Nickel abgeschieden und verleiht den Schichten die gewünschten mechanischen Eigenschaften; ihr Phosphoranteil kann dabei, abhängig von den Betriebsbedingungen (insbesondere vom pH-Wert der Badlösung), bis zu 15 % betragen [11].

Gemäß der durch die beiden Gleichungen (1) und (2) beschriebenen Stöchiometrie des Gesamtprozesses werden somit zu jedem Zeitpunkt wenigstens 3 mol Hypophosphit zur Abscheidung von 1 mol Nickel benötigt. Der über diesen Wert hinausgehende Anteil an verbrauchtem Hypophosphit erscheint als elementarer Phosphor in der abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Legierung wieder, während in der Badlösung gleichzeitig 3 mol Phosphit als Oxidationsprodukt des Hypophosphits auftreten.

Chemisch-Nickel-Bäder der beschriebenen Art werden üblicherweise

so betrieben, daß die verbrauchten Stoffe Ni^{2+} und H_2PO_2^- immer dann (i. a. zusammen mit anderen Badkomponenten wie den Komplexbildnern) ergänzt werden, wenn die aktuelle Ni^{2+} -Konzentration auf ca. 80 bis 90 % ihres Anfangswerts abgesunken ist. Auf diese Weise lassen sich die Abscheidebedingungen während des Badbetriebs weitgehend konstant halten. Eine für Chemisch-Nickel-Bäder ausgelegte Prozessanalytik muß daher, wie schon in Abschnitt 1. ausgeführt, in jedem Fall die Schwermetallkonzentration z. B. durch photometrische in-line-Messung erfassen. Für eine optimale Badkontrolle bzw. Beurteilung der aktuellen Badzustandes sollten ferner neben Nickel auch die Gehalte an Hypophosphit (das jedoch bei Einhaltung der Vorschriften des Badherstellers bereits im richtigen stöchiometrischen Verhältnis zusammen mit dem Nickel ergänzt wird) sowie vor allem an Phosphit wegen seines direkten Einflusses auf die Badlebensdauer mit überwacht werden. Eine erste grobe Aussage über das Badalter ist grundsätzlich auch anhand der Konzentration des sich ebenfalls akkumulierenden Sulfats möglich. Jedoch läßt der Sulfatgehalt, der zudem prinzipiell auch direkt aus Stoffbilanzierungsüberlegungen hergeleitet werden kann, keinen zuverlässigen Schluß auf die aktuelle Phosphitkonzentration zu. Die Kenntnis der Konzentrationen sonstiger Badzusätze wie z. B. der organischen Säuren, die i. a. badstabilisierend wirken, sowie des pH-Werts ist schließlich in erster Linie für die Qualität der abgeschiedenen Schichten von Bedeutung und soll hier nicht näher betrachtet werden. In dieser Arbeit steht daher die prozeßanalytische Überwachung der beiden phosphorhaltigen Anionen sowie des Sulfats im Vordergrund des Interesses.

3. Problematik der Prozeßadaption von LRS und FTIR

Für remote-Anwendungen müssen die dafür vorgesehenen Meßgeräte in geeigneter Weise mit dem zu überwachenden Prozeß verbunden werden. Dies geschieht im Falle optisch-spektroskopischer Verfahren, die im VIS-oder NIR-Bereich arbeiten, zweckmäßig mit Lichtleitern auf der Basis von Quarz als Fasermaterial, das in diesen Spektralbereichen hohe Transparenz aufweist und damit die Überbrückung von bis zu mehreren hundert Metern zwischen Prozessstrom und Meßwert-

erfassung zuläßt [12]. Damit besitzt z. B. die LRS, die entweder Anregungsquellen im VIS-Bereich wie im Falle des in dieser Arbeit benutzten Spektrometers (Ar⁺-Laser; 514,5 nm) oder im NIR (Nd:YAG-Laser; 1064 nm) benutzt, grundsätzlich hohes Potential als remote-Analysentechnik.

Ein für remote-Anwendungen der LRS geeigneter Lichtleiter wurde z. B. von McCreery und Schwab [13,14] beschrieben. Bei diesem System ist die das Laserlicht transportierende Faser am probenseitigen Ende zur Erhöhung der Sammeleffektivität für das Raman-Streulicht von mehreren Sammelfasern umgeben, die spektrometerseitig in geeigneter Geometrie vor dem Eintrittsspalt angeordnet werden. Ein wesentlicher Nachteil dieses einfach aufgebauten Lichtleitertyps ist jedoch - neben den unvermeidlichen Lichtverlusten durch die Faserkopplung - das Auftreten des laserinduzierten Ramanspektrums des Fasermaterials (Quarz), dessen Intensität mit steigender Faserlänge zunimmt und das bei Vorliegen starker Lichtstreuung im Probenmedium das Spektrum des Analyten völlig maskieren kann, wie in eigenen Untersuchungen an solchen bis zu 50 m langen Lichtleitern gezeigt werden konnte; die Raman-Lichtausbeuten dieser Fasern betragen typischerweise ca. 25 % des unter idealen Meßbedingungen (Meßkammer des Spektrometers) gefundenen Wertes bei gleichzeitiger Verschlechterung des Signal-Untergrund-Verhältnisses um den Faktor 2 bis 2,5 [15].

Dieser Störeffekt läßt sich durch Verwendung von neuerdings verfügbaren hochwertigen Band-Rejection-Filtern ("Notch Filter"; vgl. z. B. [16]) zur effektiven Ausblendung von Laserlicht vor der Sammelfaser weitgehend unterdrücken. Die Anwendung solcher Filter bei remote-Ramanmessungen wurde bereits mehrfach beschrieben; so z. B. bei der Überwachung von Polymersynthesen [17] oder in Verbindung mit der Entwicklung kompakter Simultan-Raman-Spektrometer für die Prozeßkontrolle [18].

Ein auf dem gleichen Konzept beruhendes, von der Fa. Dilor ("Dilor Super Head") vertriebenes Lichtleitersystem wurde in dieser Arbeit auf seine Eignung für die in-line-Badüberwachung erprobt: Der eigentliche Sensorkopf enthält neben einem Interferenzfilter für die 514,5 nm-Ar⁺-Linie und einem holographischen "Notch Filter" zur Unterdrückung laserinduzierter Fremdspektren probenseitig eine Sammeloptik (f = 40 mm) und ist mit zwei je 5 m langen 40 µm-Fa-

sern zur Ankopplung von Laser bzw. Spektrometer ausgestattet; er kann vor beliebigen mit einem optischen Fenster versehenen Behältern installiert werden und ermöglicht damit grundsätzlich eine in situ-Prozeßüberwachung ohne materiellen Kontakt mit dem Prozeßmedium ("nichtinvasive" Prozeßkontrolle). Erste Tests dieser Anordnung mit Blick auf ihren geplanten Einsatz zur Badüberwachung ergaben, daß Störungen der oben beschriebenen Art nicht auftreten und daß - bei etwa halber Streulichtausbeute wie bei den früher eingesetzten Lichtleitern - auch durch die 6 mm dicke Plexiglaswandung des Reaktionsgefäßes der Vernickelungsanlage hindurch gemessen werden kann, ohne daß das Badspektrum durch das Spektrum des Wandungsmaterials erkennbar gestört wird [19].

Im Gegensatz zur LRS bereitet die remote-Messung mit FTIR gegenwärtig noch grundsätzliche Schwierigkeiten, weil die verfügbaren Fasermaterialien nur in Teilbereichen des gesamten MIR-Bereichs nutzbar sind und auch dort nur begrenzte Transparenz aufweisen. Als Lichtleiter für die FTIR-Überwachung von Chemisch-Nickel-Bädern müssen sie speziell für IR-Strahlung von 1800 bis 900 cm^{-1} (ca. $5,6$ bis $11\text{ }\mu\text{m}$) durchlässig sein, da in diesem Bereich die wichtigsten Banden der schwingungsspektroskopisch erfaßbaren Badbestandteile (einschließlich der 1600 cm^{-1} -Wasserbande) liegen [2]. Hierfür kommen von den heute verfügbaren MIR-Fasermaterialien nur Chalkogenidgläser (As-Se-Te-Glas mit Polyamid-Beschichtung) sowie Silberhalogenide (unbeschichtete, polykristalline AgBr:Cl-Faser mit variablen Br/Cl-Anteilen) in Betracht, die nach [20] in folgenden Wellenlängenbereichen nutzbar sind:

Chalkogenid-Glas: $3,0 - 10\text{ }\mu\text{m}$ ($3300 - 1000\text{ cm}^{-1}$) und
AgBr:AgCl : $3,3 - 15\text{ }\mu\text{m}$ ($3000 - 670\text{ cm}^{-1}$)

Typische Werte für die IR-Lichtschwächung in diesen Stoffen sind, ebenfalls nach [20], für Chalkogenidfasern ca. $0,5\text{ dB/m}$ ($6\text{ }\mu\text{m}$) und für Silberhalogenidfasern ca. $0,7\text{ dB/m}$ ($10,6\text{ }\mu\text{m}$); d. h. MIR-Licht der angegebenen Wellenlängen wird in Chalkogenidfasern auf etwa 94 % und in Silberhalogenidfasern auf etwa 92 % seines anfänglichen Wertes pro Meter Faserlänge geschwächt. Damit sind praktisch derzeit nur Strecken von wenigen Metern zu überbrücken. Eine ungefähre Vorstellung von der spektralen Abhängigkeit der Lichtschwächung der beiden Fasertypen vermittelt Abbildung 1, in der ihre in

dieser Arbeit gemessenen MIR-Einkanalspektren dargestellt sind. Obwohl diesen Spektren noch spektrometerspezifische Einflüsse wie spektrale Verteilung der MIR-Lichtquelle und Antwortfunktion des DTGS-Detektors überlagert sind, lassen sich aus dieser Abbildung die Lage der Absorptionsbanden sowie die nutzbaren Arbeitsbereiche der beiden Fasertypen gut erkennen.

Zusätzlich zu ihren im Vergleich zu Fasermaterialien für den VIS- oder NIR-Bereich unbefriedigenden optischen Eigenschaften treten sowohl bei Chalkogenid-als auch bei Silberhalogenidfasern weitere Probleme auf, die ihre Handhabung und Bearbeitung erschweren. Beispielsweise sind Silberhalogenidfasern so lichtempfindlich, daß bereits die Einwirkung von Tageslicht über mehrere Stunden zu erkennbarer Schwärzung und damit zur Verschlechterung ihrer Transmissionseigenschaften führt. Außerdem tritt, wie auch in der Literatur [21] erwähnt wird, im Kontakt mit Metallen nach eigener Erfahrung bereits nach wenigen Tagen ein Zerfall dieser polykristallin aufgebauten Fasern auf, was bei der Auswahl von Schutzschläuchen für die unbeschichteten Fasern oder bei der Fassung der Faserenden in Steckern bzw. Kopplungsstücken beachtet werden muß. Im Gegensatz zu den flexiblen Silberhalogenidfasern sind Chalkogenidglasfasern außerordentlich spröde, sodaß bei ihrer Bearbeitung - vor allem nach Entfernung ihres stabilisierenden Polyamid-Cladding - auch unter Beachtung aller Vorsichtsmaßnahmen immer die Gefahr des Faserbruchs besteht. Aus dem gleichen Grund dürfen frei bewegliche Faserstrecken mechanisch nur möglichst wenig belastet werden und sind gegen unbeabsichtigte Berührung oder Stoss zu schützen.

Als interessante Alternative zu den bisher für prozeßanalytische und sonstige in situ-Messungen mittels FTIR üblicherweise verwendeten ATR-Kristallen z. B. aus ZnSe [22] werden neuerdings für Durchfluß- oder Tauchmessungen vorgesehene Sonden beschrieben, die - in Analogie zu ähnlichen Systemen für den NIR-Bereich [23] - als eigentliches ATR-Element ein MIR-Faserstück enthalten: Diese typischerweise ca. 10 cm langen Fasersensoren werden entweder unbeschichtet zur Analyse ausreichend großer Stoffkonzentrationen z. B. in wässrigen Lösungen eingesetzt [24] oder sie erlauben - mit einer geeigneten Kunststoffbeschichtung versehen - den Nachweis von Spurenkonzentrationen z. B. halogenierter Kohlenwasserstoffe

in Wasserproben nach ihrer (reversiblen) Anreicherung in der die Faser umhüllenden Polymerschicht [21].

Die Verwendung von MIR-Fasern als ATR-Elemente hat u. a. den Vorteil, daß aufgrund der größeren Zahl an Lichtreflexionen an der Fasergrenzfläche im Vergleich zu typischen ATR-Kristallanordnungen [25] die Wechselwirkung der MIR-Strahlung mit dem angrenzenden Medium zunimmt und damit die Nachweisempfindlichkeit für die darin gelösten Stoffe ansteigen sollte. Soweit jedoch nicht mit spektrometerintern installierten Meßküvetten, sondern mit MIR-lichtleiteradaptierten Meßanordnungen für remote-Anwendungen gearbeitet wird, geht wegen der begrenzten Lichttransmission solcher Fasern - abhängig von ihrer Länge - und des daraus resultierenden niedrigen Meßsignals dieser Vorteil zum Teil wieder verloren. Die tatsächlich erreichbare Meßempfindlichkeit muß daher wegen ihrer komplexen Abhängigkeit von einer Vielzahl an Parametern (u. a. von der response-Funktion des verwendeten Detektors) für jede konkrete Versuchsanordnung experimentell ermittelt werden.

Für die Anwendung dieses Meßprinzips auf die Prozessanalytik der hier betrachteten Chemisch-Nickel-Bäder kommen nur Chalkogenidglasfasern infrage, da, wie entsprechende Voruntersuchungen ergaben, die Silberhalogenidfasern bereits durch die kalte Badlösung innerhalb weniger Stunden stark angegriffen werden und sich daher ihre optischen Eigenschaften in diesem Zeitraum merklich verändern. Dagegen bleiben Chalkogenidfasern unter den gleichen Bedingungen auch über Wochen hinweg unverändert. Für die in dieser Arbeit beschriebene on-line-FTIR-Badüberwachung wurde daher neben einer ATR-Durchflußküvette mit Ge-Kristall eine spezielle Meßzelle mit einer 10 cm langen, von ihrem Cladding befreiten Chalkogenidfaser angefertigt und über Lichtleiter der gleichen Art an das Spektrometer adaptiert.

4. Experimentelles

4.1 Geräte und Chemikalien

Die vom Industriepartner für die Instrumententests bereitgestellte kompakte Vernickelungsanlage besteht aus einer tischhohen Truhe, auf deren Deckfläche ein 1 L fassendes, zylindrisches Reaktionsge-

fäß aus Plexiglas angebracht ist. Dieses Gefäß wird über ein Pump- und Heizsystem wahlweise mit den jeweiligen Prozess- oder Spüllösungen versorgt, die sich in Vorratsbehältern (5 L-Kanistern) auf dem Truhenboden befinden. Der Versuchsbetrieb läuft programmgesteuert ab, wobei die Heiztemperatur sowie die Folge und Dauer der einzelnen Arbeitsschritte (Aktivieren der Testbleche mit verdünnter Schwefelsäure; Heizen, Umpumpen und Rühren der Prozesslösung sowie Spülvorgänge) über einen Rechner (NoteMaster 386S/25e Samsung) nach Bedarf programmiert werden können. Das Umwälzen der typischerweise auf ca. 90°C aufgeheizten Prozesslösung zwischen Reaktionsgefäß und ihrem Vorratsbehälter erfolgt während des Badbetriebs stetig mit einem Durchsatz von ca. 1 L/min. Dieser Vorratsbehälter ist zusätzlich mit einem über eine externe Schlauchpumpe betriebenen Kreislauf mit Dreiwegehahn ausgestattet, über den periodisch bei Bedarf entweder Badergänzungslösungen zugegeben oder Proben für zusätzliche off-line-Analysen entnommen werden können. Die bei den jeweiligen Experimenten im einzelnen vorgenommene Anpassung von LRS bzw. FTIR an diese Versuchsanlage ist in Abschnitt 4.2 beschrieben.

Das für die Ramanmessungen verwendete LRS ist ein Doppelmonochromator Typ U-1000 (Instruments SA) mit Rechnersteuerung und einem 3 W Ar⁺-Laser (Spectra Physics) als Anregungsquelle, das in [26] näher beschrieben ist; die FTIR-Messungen (sowohl off-line als auch on-line) wurden mit einem Bruker-Spektrometer Typ IFS 66 (nähere Beschreibung vgl. [2]) unter Verwendung von ATR-Kristallen sowie von Chalkogenidfasern als ATR-Elemente (siehe Abschnitt 4.2) durchgeführt; als Detektoren wurden für diese Messungen der Standard-DTGS-Detektor (DTGS = Deuteriertes TriGlycinSulfat) bzw. im Falle des MIR-Faserelements ein MCT-Detektor (MCT = Mercury-Cad-mium-Tellurid) verwendet, der im Vergleich zum DTGS-Detektor nahezu über den ganzen MIR-Bereich etwa um den Faktor 10 empfindlicher ist. Die Nickelgehalte der im Versuchsverlauf dem Bad entnommenen Proben wurden potentiometrisch mit einem Metrohm-Titriergerät Typ "Titrprocessor 636" durchgeführt, das auch für die pH-Messung dieser Proben verwendet wurde.

Zur Herstellung der für die Eichung von LRS und FTIR benötigten Standards wurden folgende in dem verwendeten Chemisch-Nickel-Bad vorhandenen Stoffe in Form von p.a.-Substanzen verwendet:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (beide Fluka);

$\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-deHaen);

H_3BO_3 ; Na_2SO_4 ; Adipinsäure; Apfelsäure; Milchsäure (alle Merck)

Die eigentlichen Eichlösungen wurden durch entsprechendes Aliquotieren von Stammlösungen dieser Substanzen in dest. Wasser und anschließende pH-Einstellung (pH 4,5) erhalten; bei Eichlösungen mit höheren Stoffkonzentrationen wurde ein Teil dieser Substanzen (Na-Phosphit; Na-Sulfat) direkt eingewogen. Speziell für die Aufstellung von Eichmodellen für die chemometrische Auswertung der FTIR- und (zum Teil auch) der LRS-Spektren (vgl. Abschnitt 4.3) wurden auf diesem Wege insgesamt 45 Eichlösungen mit den in Tabelle 1 aufgelisteten Konzentrationen der obengenannten Badbestandteile hergestellt.

Für die Vernickelungsexperimente wurde von jeweils 4 L einer Chemisch-Nickel-Badlösung des Typs Nimuden 852 (Degussa) mit einem anfänglichen Nickelgehalt von ca. 4,9 g Ni/L (0,084 M Ni) ausgegangen, die nach den Vorschriften des Badherstellers aus den Konzentrationen 852 MU und 852 R₁ mit entionisiertem Wasser angesetzt wurde. Während des Badbetriebs wurden dieser Lösung bei Bedarf (nach Abnahme der Ni²⁺-Konzentration um ca. 1 g Ni/L) gemäß Herstellervorschrift gleiche Aliquote der Ergänzungslösungen 852 R₁, R₂ und R₃ (je 11 mL pro L Badlösung) zugesetzt.

4.2 Versuchsablauf und Meßprogramme

4.2.1 "Nichtinvasive" in-line-Messung der anorganischen Anionen mittels lichtleitergekoppelter LRS

Bei diesem ca. 25 Std. dauernden Vernickelungsexperiment wurde die LRS zur nichtinvasiven in-line-Überwachung unter Verwendung des bereits in Abschnitt 3. beschriebenen Lichtleiters (Dilor "Super Head") eingesetzt. Dazu wurde der Laserstrahl (514,5 nm-Linie des Ar⁺-Lasers; nominale Leistung 500 mW) über eine in einer Mikrobank (Spindler&Hoyer) verschiebbar gehaltene, justierbare Sammeloptik von Dilor in die 5 m lange 40 µm-Laserfaser eingekoppelt, während das spektrometerseitige Ende der ebenfalls 5 m langen Sammelfaser gleichen Kerndurchmessers im Fokus der Sammeloptik in der Makrokammer des Spektrometers angebracht und auf Signalmaximum justiert

wurde. Die mit diesen Lichtleitern verbundene Dilor "Super Head"-Anordnung wurde zur Messung in ca 5 mm Abstand vor dem zylindrischen Plexiglas-Reaktionsgefäß aufgestellt. Diese Anordnung ist schematisch in Abbildung 2 wiedergegeben.

Vor Versuchsbeginn wurde ein entfettetes und für Bilanzierungszwecke gewogenes Testblech (5x9 cm) in die Reaktionskammer der Versuchsanlage eingehängt und für einen Versuchstag in der Badlösung belassen. Der Versuch selbst dauerte drei Tage; er wurde nach jeweils ca. 8 Betriebsstunden abgebrochen und am nächsten Tag nach Einhängen eines neuen Testblechs fortgesetzt. Über die frei programmierbare Steuereinheit der Anlage wurde folgender Versuchsablauf vorgegeben:

- Aktivieren des Testblechs mit ca. 3 M H_2SO_4 (kalt); Dauer 30 sec
- zweimaliges Spülen von Reaktionsgefäß/Testblech mit dest. Wasser
- Aufheizen der Badlösung auf 92 °C unter Rühren und Umpumpen; Dauer ca. 20 min
- Abscheidungsprozeß bei 92 °C unter Rühren und Umpumpen der Badlösung; Dauer ca. 8 Std.
- Zurückpumpen der Reaktionslösung in das Vorratsgefäß und Spülen von Reaktionsgefäß/Testblech mit dest. Wasser

An jedem Versuchstag wurde nach Erreichen der Betriebstemperatur und Einsetzen der Nickelabscheidung (erkennbar an der kräftigen Wasserstoffentwicklung am Testblech) mit dem Meßprogramm begonnen, das nach folgendem Schema ablief:

- sequentielle Aufnahme des Ramanspektrums der Badlösung im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} (enthält die prominenten Banden von Hypophosphit, Phosphit und Sulfat) in Inkrementen von 2 cm^{-1} und einer Integrationszeit von 3 sec (Dauer 10 min)
- 20 min Pause, danach Aufnahme des nächsten Spektrums; d. h. Aufnahme der Ramanspektren in 30 min-Intervallen

In den Pausenzeiten wurde sofort nach jeder Ramanmessung über den Dreiweghahn des externen Kreislaufs bei laufender Schlauchpumpe aus dem Vorratsbehälter der umgewälzten Prozeßlösung eine Probe (ca. 12 mL) für die zusätzliche off-line-FTIR-Messung der anionischen Badbestandteile sowie für die potentiometrische Nickel-Bestimmung entnommen, die zur rechtzeitigen Erkennung des Zeitpunkts

für eine Badergänzung sofort nach Probenahme durchgeführt wurde. Die FTIR-Spektren der Proben wurden mit dem Bruker-Spektrometer IFS 66 (DTGS-Detektor) unter Verwendung einer trogförmigen ATR-Anordnung mit Ge-Kristall (Referenz: leerer ATR-Trog) typischerweise im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} (100 Koadditionen; Auflösung 4 cm^{-1}) aufgenommen; ihre Auswertung (Bestimmung von Hypophosphit, Phosphit, Sulfat, Borsäure sowie der drei anwesenden organischen Säuren) wird in Abschnitt 4.3 beschrieben.

Die Zugabe der Ergänzungslösungen (ca. 135 mL pro Ergänzung) zur Badlösung im Vorratsbehälter erfolgte ebenfalls in den Meßpausen über den Dreiwegehahn im externen Kreislauf in gegenüber der Probenahme umgekehrter Flußrichtung der Schlauchpumpe. Insgesamt wurden bei diesem Experiment 7 Ergänzungen vorgenommen. Das zum Versuchsende vorhandene Badvolumen betrug etwa 3,8 L, sodaß - unter Berücksichtigung der insgesamt zugesetzten Menge an Ergänzungslösung (925 mL) sowie der während des Versuchs dem Bad entnommenen Analysenproben (600 mL) - die Verdampfungsverluste der im Vorratsbehälter noch knapp 90°C heißen Badlösung bei etwa 500 mL bzw. im Mittel bei 10 mL pro 30 min Badbetrieb lagen.

4.2.2 FTIR-on-line-Badüberwachung mit einem ATR-Kristall im Durchfluß

Bei diesem Vernickelungsexperiment, das über 5 Versuchstage insgesamt 40 Std. lang betrieben wurde, erfolgte die Badüberwachung durch on-line-FTIR-Messung mit einem für Durchflußmessungen umgebauten Germanium-ATR-Kristall als Sensorelement. Dazu wurde der Trog einer Horizontal-ATR-Einheit (Bruker Typ A 537) neben den beiden Enden des Germaniumkristalls für das Anbringen von Durchflußstutzen durchbohrt und mit einem abgedichteten Plexiglasdeckel versehen. Diese Anordnung wurde über Teflonschläuche (Innendurchmesser 1,5 mm) mit der Badlösung im Vorratsbehälter verbunden und für die Messung mit dem DTGS-Detektor wie üblich im Probenraum des Bruker-FTIR-Spektrometers plazierte. Dieser über eine Schlauchpumpe mit einem Durchfluß von ca. 1 mL/min betriebene Kreislauf enthielt zusätzlich einen Dreiwegehahn, über den wie bei dem oben beschriebenen Ramanexperiment periodische Probenahmen und die Zugabe von

Badergänzungen vorgenommen wurden. Die on-line-Adaption der ATR-Durchflußküvette mit FTIR-Spektrometer an die Versuchsanlage ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

Das über 5 Versuchstage laufende Vernickelungsexperiment wurde wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben durchgeführt. In dieser Zeit wurden insgesamt 25 Ergänzungen (jeweils ca. 135 mL) vorgenommen sowie halbstündlich Proben (je 10 mL) entnommen, die - neben der sofort durchgeführten Nickelgehaltsbestimmung - später zu Vergleichszwecken auch noch off-line mittels FTIR analysiert wurden. Das am Versuchsende vorhandene Badvolumen betrug ca. 5580 mL, sodaß bei einem Ausgangsvolumen von 4000 mL - wiederum unter Berücksichtigung der zugegebenen Ergänzungen (3170 mL) und des für Analysen entnommenen Volumens (800 mL) - im Verlauf dieses Versuchs Verdampfungsverluste von ca. 800 mL auftraten, die wie bei dem oben beschriebenen Ramanexperiment einer Verdampfungsrate von 10 mL pro 30 min Betriebszeit entsprechen.

Mit den on-line-FTIR-Messungen wurde täglich nach Erreichen der Badbetriebstemperatur (92°C) begonnen und dabei die Badlösung aus ihrem Vorratsbehälter mit einem Durchfluß von ca. 1 mL/min ständig durch die ATR-Küvette gepumpt. Wie im Falle des Ramanexperiments wurde alle 30 min eine Messung (je 100 Koadditionen im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} ; Referenz: leere ATR-Durchflußküvette) durchgeführt; die während des Versuchs entnommenen Proben wurden wie im Falle des Ramanexperiments off-line mittels FTIR gemessen (vgl. Abschnitt 4.2.1). Die Spektrenauswertung erfolgte wie unter 4.3 beschrieben.

4.2.3 FTIR-on-line-Badüberwachung mit einer ATR-Chalkogenid-Faser im Durchfluß

Zur Demonstration dieser Meßtechnik wurde ein insgesamt 12 Betriebsstunden dauerndes Vernickelungsexperiment unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie bereits beschrieben durchgeführt. Als Meßanordnung wurde eine zylindrische, 70 mm lange Durchflußküvette aus Edelstahl mit einem Innenvolumen von ca. 7 mL verwendet, durch die eine insgesamt 70 cm lange Chalkogenidfaser (Kerndurchmesser 700 μm) axial durchgeführt wurde. Der in der Küvette befindliche,

als eigentlicher ATR-Sensor dienende Faserteil (Länge ca. 70 mm) wurde dafür zuvor durch Ablösen des Kunststoff-Cladding entmantelt; die restliche, in einem Metall-Sicherheitsschlauch geführte Faser diente als Lichtleiter für die MIR-Strahlung, die auf diese Weise vom Spektrometer (nach Passieren des spektrometerinternen Interferometers) durch die Meßküvette zurück zum Detektor geführt wurde. Die spektrometerseitigen Ein- und Ausgänge für den Lichtleiter mit der zugehörigen Spiegeloptik wurden vom Spektrometerhersteller (Bruker) in einer an das Hauptgehäuse angeflanschten Box untergebracht, an die die beiden Faserenden über Standard-SMA-Lichtleiterstecker angeschlossen wurden. Diese Box enthielt außerdem den für diese Messungen verwendeten MCT-Detektor. Die Versorgung der Durchflußküvette mit der Galvanikbadlösung (Durchflußgeschwindigkeit ca. 1,5 mL/min) erfolgte in der gleichen Weise wie unter Abschnitt 4.2.2 für die ATR-Kristall-Durchflußanordnung beschrieben. Abbildung 4 zeigt schematisch den Aufbau und die Spektrometeradaption dieser Lichtleiter-ATR-Meßanordnung.

Das mit diesem ATR-Fasensensor überwachte Vernickelungsexperiment, das mit 4 L Badvolumen unter sonst gleichen Bedingungen wie die schon beschriebenen Versuche durchgeführt wurde, mußte wegen einer Betriebsstörung nach den ersten 4 Betriebsstunden unterbrochen werden und wurde dann nach einigen Tagen mit der ursprünglichen Badlösung nochmals weitere 8 Stunden fortgesetzt. In diesem Zeitraum wurden insgesamt 8 Ergänzungen (jeweils ca. 135 mL; vgl. Abschnitt 4.2.1) vorgenommen. Wie schon bei den vorherigen Experimenten wurde alle 30 min eine Messung durchgeführt (aus Intensitätsgründen je 250 Koadditionen; Auflösung: 4 cm^{-1} ; Referenz: leere Durchflußküvette); außerdem wurde parallel zu jeder on-line-Messung eine Probe gezogen und nach Beendigung des Vernickelungsexperiments off-line im ATR-Trog gemessen (vgl. 4.2.1).

4.3 Auswertung der Raman- und FTIR-Spektren

Die Auswertung der in-line gemessenen Ramanspektren erfolgte mit einer kommerziellen chemometrischen Software ("UNSCRAMBLER" [7]), mit der Eichung und Analyse entweder auf der Basis der "Partial Least Squares Regression" (PLS) oder der "Principal Component Re-

gression" (PCR) [27, 28] möglich sind. Dieses Programm bietet u. a. auch eine Korrekturmöglichkeit für zeitlich variierende Meßparameter wie z. B. Schwankungen der Laserleistung oder der optischen Probeneigenschaften, wie sie für Ramanmessungen typisch sind.

Für die Analyse der anorganischen Komponenten Hypophosphit, Phosphit und Sulfat in den in-line-gemessenen Ramanspektren wurde die PLS-Variante von "UNSCRAMBLER" verwendet, die vom Softwarehersteller bei Mehrkomponentensystemen empfohlen wird. Zur Erstellung eines Eichmodells wurden 45 Eichlösungen hergestellt, die zur optimalen Simulation der Badzusammensetzung neben den drei anorganischen Hauptbestandteilen auch Borsäure sowie die im Bad nachgewiesenen organischen Säuren (Äpfel-, Milch- und Adipinsäure) in den in Tabelle 1 aufgelisteten Konzentrationen enthielten. Da eine Messung dieser Proben unter exakt den gleichen Bedingungen wie bei der in-line-Badüberwachung (Meßlösungen im Reaktionsgefäß der Vornickelungsanlage) nicht möglich war, wurden sie zur Messung in einer 10 mm-Glasküvette im Fokus der Sammeloptik des Dilor-"Super Head" angebracht. Die so erhaltenen Standardspektren wurden ebenso wie die zu analysierenden Badspektren zunächst mittels eines eigenhergestellten Konversionsprogramms [29] für "UNSCRAMBLER" kompatibel gemacht. Dann wurden unter ausschließlicher Berücksichtigung des Spektralbereichs von 1200 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} (enthält die prominenten Banden von Hypophosphit, Phosphit und Sulfat) verschiedene Modellvarianten berechnet und für die Spektrenanalyse verwendet. Für die Auswertung der mit dem Bruker-Spektrometer aufgenommenen FTIR-Spektren wurde eine vom Gerätehersteller mitgelieferte chemometrische Auswertesoftware ("QFAKTOR") benutzt, die auf PCR beruht und speziell für die quantitative Analyse von FTIR-Spektren vorgesehen ist. Für die Auswertung sowohl der on-line-als auch der off-line-gemessenen Badspektren wurde unter Anwendung dieses Programms ein Eichmodell erstellt, mit dem neben den anorganischen Anionen (wie bei den Ramanspektren) auch Borsäure und die organischen Säuren bestimmt wurden. Wie bereits früher gezeigt wurde, lassen sich diese Badbestandteile mit dem "QFAKTOR"-Programm mit Genauigkeiten um 10 % bestimmen, wenn ihre Konzentrationen wenigstens 0,01 M betragen [4]. Zur Modellbildung wurden die FTIR-Spektren der unter gleichen Bedingungen wie die Badlösungen bzw. -Pro-

ben gemessenen 45 Eichlösungen verwendet, die auch für die chemometrische Analyse der Ramanspektren herangezogen wurden. Für die Eichmodellerstellung wurde der Spektralbereich von 1850 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} verwendet, in dem die prominentesten Banden der analysierten Badbestandteile (einschließlich der 1600 cm^{-1} -Wasserbande) liegen.

Für die Auswertung der mit der MIR-Faseranordnung gemessenen Spektren wurde ein Eichmodell auf der Basis von 30 zusätzlichen Eichproben aufgestellt, mit dem - unter Einbeziehung des Spektralbereichs von 1350 bis 950 cm^{-1} - ausschließlich Hypophosphit, Phosphit und Sulfat bestimmt wurden. Die bei diesem Versuch zu Vergleichszwecken aufgenommenen off-line-FTIR-Spektren wurden dagegen wie im vorangehenden Absatz beschrieben mit dem auf 45 Eichproben beruhenden Eichmodell (GCALIB35) analysiert.

4.4 Aufstellung von Stoffkorrelationen

Für die Aufstellung von Korrelationen zwischen den am Umsatz beteiligten Reaktionspartnern werden u. a. die Mengen an verbrauchtem Hypophosphit und Nickel sowie an gleichzeitig entstandenem Phosphit als Funktion der Zeit benötigt. Diese Werte lassen sich aus den Konzentrationen der einzelnen Stoffe unter gleichzeitiger Berücksichtigung der im Versuchsverlauf vorgenommenen Badergänzungen und Probeentnahmen sowie der dadurch und durch Verdampfungsverluste bedingten Volumenänderungen berechnen, wie bereits in [6] dargelegt wurde. Danach gelten die folgenden Beziehungen:

a) Berechnung der molaren Mengen an umgesetztem H_2PO_2^- und Ni^{2+} :

Die im Zeitintervall Δt (Zeit zwischen 2 Probenahmen t_1 und $t_{1+1} = 30\text{ min}$) verbrauchte Menge ΔM_1 an H_2PO_2^- bzw. Ni^{2+} ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$\Delta M_1 = V_1 \cdot C_1 - v_{1+1} \cdot C_{1+1} \quad (3) \quad \text{mit}$$

ΔM_1 = Menge [mol] an umgesetztem H_2PO_2^- bzw. Ni^{2+} im Zeitintervall Δt

V_1 = Reaktionsvolumen [mL] zum Zeitpunkt t_1

v_{1+1} = Reaktionsvolumen [mL] zum Zeitpunkt t_{1+1}

C_1 = Konzentration [M] an H_2PO_2^- bzw. Ni^{2+} zum Zeitpunkt t_1

c_{i+1} = aus den Werten C_{i-1} und C_i (linear) extrapolierte Konzentration [M] an $H_2PO_2^-$ und Ni^{2+} zum Zeitpunkt t_{i+1}

Für $v^{EG} = 0$ (s. u.) ist $c_{i+1} = C_{i+1}$

Für V_i bzw. v_{i+1} gelten folgende Gleichungen:

$$V_i = v_i - v^{En} + v^{EG} \quad (4) \quad \text{und}$$

$$v_{i+1} = V_i - v^D \quad (5) \quad \text{mit}$$

v^{En} = entnommene Reaktionsvolumina [mL] für Analysen

v^{EG} = Volumina [mL] an zugesetzten Lösungen (Materialergänzung)

v^D = Volumen [mL] an im Zeitintervall Δt verdampfter Reaktionslösung (keine Änderung der Stoffmengen)

Die zum Zeitpunkt t_i seit Reaktionsbeginn ($t_0 = 0$) umgesetzte Menge [mol] M^V_i an $H_2PO_2^-$ bzw. an Ni^{2+} ergibt sich daraus zu

$$M^V_i = \sum \Delta M_i \quad (6)$$

b) Berechnung der Menge an gebildetem Phosphit:

Die zum Zeitpunkt t_i seit Reaktionsbeginn entstandene molare Menge an $H_2PO_3^-$ ergibt sich zu

$$M^G_i = M^L_i + \sum M^E_i \quad (7) \quad \text{mit}$$

M^L_i = zum Zeitpunkt t_i in der vorhandenen Reaktionslösung vorliegende Menge [mol] an $H_2PO_3^-$

M^E_i = zum Zeitpunkt t_i der Reaktionslösung entnommene Menge [mol] an gebildetem $H_2PO_3^-$

M^L_i und M^E_i errechnen sich nach den Gleichungen

$$M^L_i = V_i * C_i \quad (8) \quad \text{und}$$

$$M^E_i = v^{En} * C_i \quad (9)$$

mit den unter a) erklärten Bedeutungen.

Unter Verwendung der berechneten Werte von M^V_i für $H_2PO_2^-$ (= M^V_{HP}) und Ni^{2+} (= M^V_{Ni}) sowie von M^G_i für Phosphit (= M^G_F) beschreiben dann die Verhältnisse

$$Q_1 = M^G_F / M^V_{HP} \quad (10) \quad \text{sowie}$$

$$Q_2 = M^V_{HP} / M^V_{Ni} \quad (11)$$

die zwischen den verbrauchten bzw. gebildeten molaren Mengen dieser Stoffe bestehenden Korrelationen.

5. Problematik der quantitativen Analyse von Chemisch-Nickelbädern mit schwingungsspektroskopischen Methoden

5.1 Bestimmung der anorganischen Anionen mittels LRS

Die bei der Auswertung der Ramanspektren von Chemisch-Nickel-Badlösungen auftretenden Schwierigkeiten sowie die bei den früheren Überwachungsexperimenten dazu angewandten Auswertetechniken sind ausführlich in [6] diskutiert worden; sie sollen daher im folgenden nur soweit für das weitere Verständnis erforderlich kurz zusammengefaßt werden.

Abbildung 5 zeigt zur Veranschaulichung der Problematik das Ramanpektrum einer typischen Chemisch-Nickel-Badprobe im Bereich von 1200 bis 850 cm^{-1} , in dem die für die Auswertung von Hypophosphit und Phosphit aus Intensitätsgründen am besten geeigneten Banden bei 1045 cm^{-1} (H_2PO_2^-) bzw. 1069 cm^{-1} (H_2PO_3^-) sowie von Sulfat (982 cm^{-1}) liegen. Außerdem enthält diese Abbildung das Ramanspektrum einer Lösung der drei organischen Badkomponenten, die in diesem Bereich kaum Bandenstruktur besitzen und somit deren Bestimmung praktisch nicht stören, aber aus diesem Grund mittels LRS zumindest mit einfachen Auswerteverfahren auch nicht analysiert werden können. Ähnliches gilt auch für die in diesem Bad ebenfalls enthaltene Borsäure, deren Hauptbande bei ca. 880 cm^{-1} in den Badpektren praktisch nicht in Erscheinung tritt.

Die Schwierigkeiten bei der Auswertung dieser im Prinzip gut ausgeprägten Spektren von Hypophosphit und Phosphit sind vor allem darin zu suchen, daß einerseits, wie Abbildung 5 zeigt, einfache Auswertemethoden wie z. B. die Ausmessung der Bandenhöhen ohne weitere Korrekturen für die starke Überlagerung ihrer prominenten Banden mit erheblichen systematischen Fehlern behaftet sind. Andererseits wird die Auswertung dadurch erschwert, daß das Ramanspektrum von Phosphit (das gleiche gilt auch für sein IR-Spektrum) als zweibasische Säure starke pH-Abhängigkeit aufweist, wobei in dem für saure Chemisch-Nickelbäder typischen pH-Bereich (etwa 4,5) das H_2PO_3^- -Ion überwiegt [2]. Außerdem weist dieses Anion neben seiner prominentesten Bande bei 1069 cm^{-1} noch weitere weniger intensive, sowohl die 1045 cm^{-1} -Hypophosphitbande als auch die 982 cm^{-1} -Sulfatbande überlagernde Banden auf, deren auf die 1069 cm^{-1} -Bande bezogene Intensitätsverhältnisse wegen der erwähnten pH-abhängigen

Gleichgewichte bei annähernd konstantem pH-Wert (Badbedingungen) somit auch konzentrationsabhängig sind. Diese komplexen spektralen Zusammenhänge wurden bei den in [6] beschriebenen Untersuchungen nach anfänglichen, jedoch nicht zu befriedigenden Ergebnissen führenden Auswerterversuchen mit einem kommerziellen Peakentfaltungsprogramm ("PeakFit"; [30]) durch Verwendung spezieller, anhand von Standardmessungen ermittelter Korrekturfaktoren in Verbindung mit einer einfachen Bandenhöhenbestimmung berücksichtigt. Außerdem wurde bei diesem Verfahren die prominente 982 cm^{-1} -Bande des Sulfats als interner Standard herangezogen, sodaß gleichzeitig für eventuelle Signalschwankungen korrigiert werden konnte, die auf Veränderungen wichtiger Meßparameter wie z. B. der Laserleistung oder der optischen Eigenschaften der Prozeßlösung (Dichte, Farbintensität) zurückzuführen sind und wegen des "Einstrahlcharakters" der LRS nicht (wie z. B. im Falle der FTIR) durch periodische Referenzmessung ausgeglichen werden können. Die zugehörigen Sulfatkonzentrationen wurden dabei durch Stoffbilanzierung erhalten und zusätzlich durch FTIR-Messung der periodisch entnommenen Badproben bestimmt. Mit dieser zunächst anhand von Badsimulatproben getesteten Auswertetechnik konnten bei den früheren Experimenten [6] die Gehalte von Hypophosphit und Phosphit in dem untersuchten Bad mit Genauigkeiten von wenigstens 10 % bestimmt werden. Da jedoch keine Software für eine entsprechende Aufbereitung und Verarbeitung der Ramanspektren direkt nach ihrer on-line-Messung zur Verfügung stand und eine Implementierung eines dafür geeigneten Programms in das menuegesteuerte Datenerfassungsprogramm des Spektrometerherstellers (Instruments SA) nicht möglich war, konnte ihre Auswertung erst nach Beendigung des jeweiligen Vernickelungs-experiments bzw. der begleitenden on-line-Datenerfassung vorgenommen werden; d. h. eine "real-time"-Information über die aktuelle Badzusammensetzung war auf diesem Weg nicht zu erhalten.

Um dieser für die prozeßanalytische Praxis unumgänglichen Anforderung an ein Überwachungssystem zu entsprechen, wurde in dieser Arbeit die Möglichkeit der Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit mit der in Abschnitt 4.3 kurz beschriebenen "UNSCRAMBLER"-Chemometriesoftware untersucht, die grundsätzlich in der Lage ist, die bei der in-line-Überwachung im 30 min-Rhythmus anfallenden Ramanspektren nach entsprechender Formatwandlung (Programme dafür

sind vorhanden) auf der Basis eines zuvor erstellten PLS-Eichmodells ausreichend schnell (z. B. in den Pausenzeiten des Meßprogramms) auszuwerten. Da jedoch mit "UNSCRAMBLER" noch keine eigenen Erfahrungen vorlagen und außerdem die verschiedenen Möglichkeiten der Eichung und Analyse mit diesem Programm untersucht werden sollten, wurden die in-line-Ramanspektren erst nach Beendigung des Versuchs ausgewertet. Dabei wurde auf die Verwendung von Sulfat als interner Standard verzichtet und dieses vielmehr als weitere Badkomponente neben den P-haltigen Spezies analysiert; stattdessen wurde im Rahmen dieser Programmtests untersucht, inwieweit programmintern vorhandene Normierungsverfahren ("Multiplicative Scatter Correction"; MSC) anstelle einer internen Standardisierung für die Korrektur von Störeinflüssen genutzt werden können.

5.2 Badanalyse mittels FTIR

Wie in [6] am Beispiel von geeichten Badsimulatproben und von realistischen Chemisch-Nickelbadproben gezeigt werden konnte, lassen sich durch FTIR-ATR-Messung und unter Anwendung der zum FTIR-Spektrometer gehörigen PCR-Chemometriesoftware in solchen Badlösungen neben Sulfat und den P-haltigen Anionen auch die anwesenden organischen Säuren sowie Borsäure mit Fehlern unter 10 % bestimmen. Damit können mit dieser Methode - außer dem Schwermetall - praktisch alle wichtigen Badbestandteile analysiert werden. Als hierfür am günstigsten hat sich nach [6] der Spektralbereich von 1850 bis 850 cm^{-1} erwiesen, der auch in dieser Arbeit zur Auswertung herangezogen wurde. In diesem Bereich liegen neben der breiten 1650 cm^{-1} -Wasserbande die intensivsten, allerdings sich teilweise stark überlagernden Banden sowohl der anorganischen als auch der organischen Badbestandteile, deren FTIR-Spektren (sowie dem von reinem Wasser) in den Abbildungen 6 a bis 6 h dargestellt sind. Abbildung 6 i zeigt außerdem ein typisches Badspektrum nach ca. eintägigem Badbetrieb.

Nach den in [6] und in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen bleiben die Versuchsbedingungen bei diesen ATR-FTIR-Messungen so stabil, daß eine erneute Referenzmessung i. a. erst nach mehreren Tagen erforderlich ist und damit auch auf eine interne Standardisierung

verzichtet werden kann. Allerdings ist, wie aus den Abbildungen 6 bis 10 hervorgeht, in den ATR-Spektren der Badlösungen das Wasserspektrum auch in dem untersuchten Spektralbereich so ausgeprägt, daß die gelösten Analyten einen im Vergleich zum Wasser nur geringen Beitrag zur Gesamtabsorption leisten und somit ihre Nachweisempfindlichkeit beschränkt ist. So hat sich bei den in [6] beschriebenen Untersuchungen gezeigt, daß - ähnlich wie im Falle der LRS - die Konzentrationen der einzelnen Badkomponenten wenigstens 10^{-2} M betragen sollten, da sie sonst nicht mehr zuverlässig bzw. nur mit deutlich über 10 % liegenden Fehlern bestimmt werden können. Diese Bedingung ist aber für praktisch alle hier betrachteten Badbestandteile (mit Ausnahme des Phosphits zu Beginn des Badbetriebs) erfüllt, sodaß eine für prozeßanalytische Zwecke ausreichend genaue Badanalyse auf diesem Wege grundsätzlich möglich ist. Außerdem ist die ATR-Methode die einzige für die Untersuchung von wässrigen Proben geeignete IR-Meßtechnik, die sich, wie in dieser Arbeit demonstriert werden konnte, in Verbindung mit Durchflußeinrichtungen, die Kristalle oder MIR-Fasern als ATR-Elemente enthalten, auch für remote-Überwachungszwecke einsetzen läßt. Zur Erstellung der Eichmodelle für die PCR-Auswertung der beiden in dieser Arbeit durchgeführten FTIR-Überwachungsexperimente wurden Standardserien der gleichen Zusammensetzung (vgl. Tabelle 1) und unter Beibehaltung aller sonstigen Randbedingungen bei der Eichung wie in [6] verwendet; eine zusätzliche Eichung mit neuen Eichproben wurde für die Auswertung der Messungen mit der MIR-Chalkogenidfaser-sonde durchgeführt.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 "Nichtinvasive" in-line-Raman-Überwachung

Ziel dieses Experiments war es - neben der Demonstration der Machbarkeit der "real time"-Badüberwachung mittels LRS - vor allem zu prüfen, ob die chemometrische Auswertung der durch in-line-Messung erhaltenen Ramanspektren mit der "UNSCRAMBLER"-Software grundsätzlich möglich ist und welche Genauigkeiten dabei im Vergleich zur der in [6] beschriebenen einfachen Methode erreicht werden können. Außer in der Art der angewandten Auswerteverfahren unterscheidet

sich dieses Ramanexperiment von den früheren auch in den Meßbedingungen und damit in der Qualität der resultierenden Ramanspektren: So wurde bei den in [6] beschriebenen on-line-Ramanmessungen die Durchflußküvette direkt in der Makrokammer des Spektrometers angeordnet. Unter diesen Bedingungen läßt sich im Vergleich zu der hier gewählten faseroptischen Ankopplung von Laser und Spektrometer an das Reaktionsgefäß der Vernickelungsanlage mit dem Dilor-Lichtleiter bei sonst gleichen Meßparametern eine um nahezu den Faktor 10 höhere Ramanintensität und ein um ca. 70 % höheres Signal-Untergrund-Verhältnis erreichen [19]. In Abbildung 7 sind zwei mit den beiden Meßanordnungen erhaltene Badspektren zum Vergleich einander gegenübergestellt. Danach weist das mit dem Lichtleiter gemessene Spektrum wegen seiner geringeren Intensität gegenüber dem Küvettenpektrum auch die größere statistische Streuung auf, sodaß bei der Auswertung der mit Lichtleiter aufgenommenen Spektren größere Fehler zu erwarten sind. Der Effekt der niedrigen Intensität wurde bei dem hier beschriebenen Experiment zum Teil (Faktor 2) durch Verdoppelung der Integrationszeit (3 sec statt 1,5 sec) ausgeglichen; zugleich wurde aber die Schrittweite verdoppelt (2 cm^{-1} anstelle von 1 cm^{-1}), um die Spektren den Anforderungen der Prozeßanalytik entsprechend ebenfalls innerhalb von 10 min aufnehmen zu können.

Da im "UNSCRAMBLER"-Programm eine interne Standardisierung nur indirekt über die MSC-Option (Normierung auf der Basis z. B. eines bandenfreien Spektrenbereichs oder einer durch die Analyten unbeeinflussten Lösungsmittelbande) vorgesehen ist, wurde zunächst anhand der standardisierten, für die Eichmodellerstellung verwendeten 45 Badsimulatproben (vgl. Tabelle 1) geprüft, welche typischen zeitlichen Schwankungen der Meßbedingungen (z. B. durch Laserinstabilitäten etc.) zu erwarten sind. Als Indikator wurde die 982 cm^{-1} -Sulfatbande gewählt, die in diesen Spektren praktisch ungestört ist und sich daher ohne merkliche systematische Fehler durch einfache Bestimmung von Bandenhöhe oder -Fläche bei linearer Untergrundkorrektur quantitativ auswerten läßt. Die Standardproben wurden mit der Dilor-"Super Head"-Anordnung in Küvetten gemessen; die für die Intensität der Sulfatbande nach Normierung auf gleiche Konzentration erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Danach werden für die normierte Sulfat-Bandenintensität I_n

der 45 Standardproben ein Mittelwert und eine Standardabweichung (1 σ) von

$$I_n = 9970 \pm 485 (\pm 4,9 \%) \text{ Imp./mol Sulfat}$$

gefunden, wobei die Einzelwerte bis zu 13 % von diesem Mittelwert abwichen.

Um eine Vorstellung über die Größe dieses Effekts unter den realistischen Bedingungen der Badüberwachung zu erhalten, wurde nach Beendigung des Vernickelungsexperiments der gleiche Test auch an 14 der insgesamt 50 während des Versuchs registrierten in-line-Ramanspektren durchgeführt. Die dabei erhaltenen normierten Intensitäten I_n der Sulfatbande sind in Tabelle 3 zusammengestellt; die zur Normierung benötigten Sulfatkonzentrationen wurden durch offline-FTIR-Messung der parallel zur in-line-Überwachung dem Bad entnommenen Analysenproben ermittelt. Als Mittelwert und zugehörige Standardabweichung (maximale Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert ca. 12 %) wurden erhalten:

$$I_n = 4803 \pm 285 (\pm 5,9 \%) \text{ Imp./Mol Sulfat}$$

Aufgrund der sowohl für die Standardproben als auch für die echte Badlösung gefundenen ähnlich großen Streuung der normierten Intensitäten I_n von 5 bis 6 % läßt sich abschätzen, daß Intensitätsschwankungen, die auf zeitliche Veränderungen der Meßbedingungen zurückzuführen sind, ebenfalls bei maximal 5 bis 6 % liegen sollten und damit im Hinblick auf eine für Überwachungszwecke i. a. ausreichende Genauigkeit von etwa 10 % die Qualität der in-line-Analyse nicht wesentlich verschlechtern dürften.

Gravierender sind hingegen die Auswirkungen der unterschiedlichen Meßbedingungen zwischen den Standardmessungen (Küvette) und der Badüberwachung (Reaktionsgefäß) auf das Meßsignal: Wie man anhand der beiden für I_n gefundenen Mittelwerte von 9970 (Standards) und 4803 (Badlösung) ersehen kann, ist die Nachweisempfindlichkeit für die 982 cm^{-1} -Sulfatbande (entsprechend auch für Banden in anderen Spektralbereichen) bei der eigentlichen in-line-Messung, vermutlich bedingt durch Signalabschwächung in der 5mm dicken Plexiglaswandung des Reaktionsgefäßes, etwa um den Faktor 2 geringer als bei der Messung der Standardproben in Normalküvetten.

Bei der chemometrischen Spektrenauswertung wurde daher insbesondere geprüft, ob die "UNSCRAMBLER"-Software unter Anwendung der MSC-Option eine Korrektur für diese stark unterschiedlichen Meßbedin-

gungen erlaubt. Dazu wurden mit den Spektren der in Tabelle 1 aufgelisteten Eichproben unter variierten Randbedingungen (Zahl der Faktoren, Art der MSC-Korrektur usw.) mehrere PLS-Eichmodelle aufgestellt und diese zunächst anhand der gleichen Standardspektren getestet. Während diese Tests zu befriedigenden Resultaten führten, hat die anschließende Analyse der - je nach Eichmodell entsprechend MSC-korrigierten - Badspektren ergeben, daß eine zuverlässige Badkontrolle auf der Basis der aufgestellten Eichmodelle nicht möglich ist. Im folgenden werden die mit einem dieser Modelle (MOD5/g) erhaltenen Ergebnisse für Testproben und Badlösungen als typisches Beispiel vorgestellt und diskutiert. Die wichtigsten Parameter (mit der in [7] benutzten Nomenklatur) für das ausgewählte Modell sind:

Vorbehandlung der Daten: MSC-Korrektur des Gesamtspektrums für
offset-und Verstärkungseffekte

Eich-Algorithmus : PLS2
Zahl der Eichproben : 44
Model Center : Mean
Wichtung der Meßwerte : $1/S$ (S = Standardabweichung)
Zahl der Faktoren : 12 (optimal: 7)
Validation : Leverage Correction

Die mit diesem Modell für die 44 Eichproben (eine Probe entfiel wegen Meßfehlers) gefundenen Konzentrationen von Hypophosphit, Phosphit und Sulfat sind in den Tabellen 4 bis 6 zusammen mit ihren Sollwerten aufgelistet. Außerdem sind die entsprechenden prozentualen Abweichungen angegeben, die in der Mehrzahl der Fälle (mit den stärksten Schwankungen bei Phosphit und Sulfat) unter 10 % liegen. Die darüber hinausgehenden, zum Teil beträchtlichen Abweichungen (bis ca. 50 %) der errechneten Werte von ihren Sollwerten deuten daraufhin, daß die durch variierende Meßparameter bedingten Schwankungen durch die mittels MSC vorgenommene Signalnormierung nicht ausgeglichen werden. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die mit einem Modell ohne MSC-Korrektur errechneten Analysenwerte (hier nicht im einzelnen aufgeführt) vergleichbare Streubreiten ergeben haben. Insgesamt können jedoch die für die Standardtests erhaltenen Analyseergebnisse als noch tolerabel für

prozeßanalytische Anwendungen angesehen werden.

In den Tabellen 7 bis 9 sind nun die mit dem gleichen Modell berechneten Konzentrationen für die drei anorganischen Anionen sowie die aus den FTIR-Spektren der Badproben durch PCR-Analyse erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen. Tabelle 7 enthält außerdem neben den Werten für Hypophosphit auch die zugehörigen Nickelkonzentrationen, die bei diesem Versuch jedoch nur in den Proben vor und nach jeder der 6 Badergänzungen sowie zu Beginn und Ende des Vernickelungsexperiments potentiometrisch bestimmt wurden. Wegen der ungleich größeren Streuung der Ramandaten sind in den Tabellen deren Abweichungen von den FTIR-Werten angegeben, die sich nach allen bisherigen Erfahrungen (z. B. [5]) als zumindest innerhalb von 10 % als richtig erwiesen hatten. Die Ergebnisse der FTIR-Messung sind außerdem zusammen mit den Nickelkonzentrationen in Abbildung 8 graphisch dargestellt; die mit FTIR und aus den in-line-Ramanspektren für die drei anorganischen Anionen erhaltenen Konzentrationen sind ferner in den Abbildungen 9 bis 11 miteinander verglichen.

Wie aus Abbildung 8 ersichtlich ist, geben die mittels FTIR für die Einzelproben gefundenen Konzentrationswerte die anfängliche Badzusammensetzung und den eigentlichen Versuchsablauf sehr gut wieder: So sind die molaren Anfangskonzentrationen von Nickel und Sulfat (ca. 0,083 M) praktisch gleich (der Badansatz erfolgt mit Nickelsulfat!); der anfängliche Gehalt an Hypophosphit entspricht gemäß der Badstöchiometrie mit 0,24 M etwa dem dreifachen Nickelgehalt, und beide Konzentrationen nehmen mit annähernd ähnlichem Verhältnis mit der Zeit ab. Ferner sind die Zeitpunkte der insgesamt 6 Badergänzungen speziell aus dem Verlauf der Kurven für Hypophosphit und Sulfat (sowie aus den Nickelwerten) an den entsprechenden Sprungstellen (Konzentrationszunahme) eindeutig zu erkennen; der im Bild bei 8,5 Std. Betriebsdauer auftretende Konzentrationssprung ist auf eine ca. 2,5 Std. dauernde Störung des Meßprogramms (Ausfall des Meßsystems bei aufgeheiztem Bad) zurückzuführen. Dagegen weist der Verlauf der Phosphitkonzentration bei zum Teil unplausiblen Werten größere Streuungen auf: So sind die in den ersten Stunden gefundenen Werte sicher zu hoch (anfangs ist kein Phosphit vorhanden); ferner gibt es für die bei 17 Betriebsstunden auftretende Diskontinuität (Konzentrationsabnahme um ca.

10 %) vom Versuchsablauf her gesehen keine Erklärung. Dennoch geben die mittels FTIR erhaltenen Ergebnisse den Konzentrationsverlauf auch im Falle von Phosphit (zumindest für Konzentrationen oberhalb ca. 0,1 M) mit einer für die Prozessüberwachung ausreichenden Genauigkeit wieder.

Dagegen streuen, wie aus den Abbildungen 9 bis 11 ersichtlich ist, die aus den in-line-Badspektren errechneten Stoffkonzentrationen so stark (Abweichungen von den off-line-FTIR-Werten bis zu 100 %), daß sie für eine zuverlässige Badüberwachung nicht geeignet sind (so sind z. B. die Zeitpunkte der einzelnen Badergänzungen in keinem Fall sicher zu erkennen). Die anderen getesteten Eichmodelle (hier nicht näher aufgeführt) liefern keine besseren Ergebnisse; so wurden im Extremfall (Modellbildung ohne MSC-Korrektur) auch im Bereich höherer Konzentrationen bis um den Faktor 5 von den FTIR-Werten abweichende Resultate erhalten.

Aus diesem unbefriedigenden Ergebnis kann geschlossen werden, daß die für die Analyse getesteten Eichmodelle - vermutlich in erster Linie wegen der unterschiedlichen Meßbedingungen für Eich- und Badmessungen - die Zusammensetzung der Prozeßlösung nur unzureichend beschreiben können. Eine für die Praxis der Prozeßkontrolle ausreichende Verfahrensverbesserung ist somit nur zu erwarten, wenn die Eichung auch für den Prozeß repräsentativ ist. Eine Angleichung der jeweiligen Meßbedingungen könnte z. B. dadurch erreicht werden, daß (in dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr untersucht) die Eichproben in geeignet dimensionierten Küvetten zur Messung direkt hinter der Plexiglaswand im Reaktionsbehälter positioniert werden. Zur Steigerung der Analysenqualität sollte ferner auch geprüft werden, ob die Effektivität der MSC-Korrektur durch Einbeziehung größerer, von Banden der Badkomponenten möglichst freier Bereiche des Ramanspektrums (z. B. auch der Wasserbanden) nicht noch erhöht werden kann. Auch darauf wurde bei den hier beschriebenen Untersuchungen verzichtet, da sich mit dieser Maßnahme die Meßdauer wegen der sequentiellen Meßtechnik im Sinne einer prompten Badüberwachung störend erhöht hätte. Entsprechende Untersuchungen sollten zweckmäßig mit einem speziell für prozessanalytische Anwendungen ausgelegten Simultanspektrometer (derzeit im IRCH nicht verfügbar) vorgenommen werden, mit dem zudem durch Spektren-Koaddition (wie z. B. bei FTIR-Geräten) die statistische

Qualität der Ramanspektren und damit auch die der chemometrischen Auswertung wesentlich verbessert werden könnte.

6.2 FTIR-on-line-Badüberwachung mit einem ATR-Kristall im Durchfluß

Bei diesem über 40 Betriebsstunden laufenden Vernickelungsexperiment wurde ausschließlich die FTIR-Methode zur Badüberwachung eingesetzt, wobei parallel zur on-line-Prozeßkontrolle mit der ATR-Durchflußküvette auch Einzelproben entnommen und mit der selben Meßtechnik analysiert wurden. Sowohl die on-line-als auch die off-line-gemessenen Spektren wurden mit der zum Spektrometer gehörigen PCR-Software ausgewertet; geeignete Eichmodelle wurden auf der Basis der auch beim Ramanexperiment verwendeten Eichproben (vgl. Tabelle 1) erstellt, die dazu jeweils unter gleichen Bedingungen wie die on-line-bzw. off-line-Badproben gemessen wurden. Mit beiden Modellen wurden neben Hypophosphit, Phosphit und Sulfat auch die im Bad vorhandenen organischen Säuren sowie Borsäure bestimmt. Im folgenden werden zunächst die für die drei anorganischen Anionen erhaltenen Ergebnisse diskutiert, die - neben Nickel - für eine Badüberwachung in erster Linie von Interesse sind.

Die mit beiden Meßmethoden für Hypophosphit, Phosphit und Sulfat gefundenen Konzentrationen sind zusammen mit ihren relativen Abweichungen (Bezug: off-line-Daten) in den Tabellen 10 bis 12 zusammengestellt. Danach stimmen die Werte für Hypophosphit innerhalb ca. +/- 6 % überein; dagegen werden für Sulfat und vor allem für Phosphit im Konzentrationsbereich unter 0,1 M größere Abweichungen gefunden, die zudem systematischen Charakter aufweisen: So sind die aus den on-line-Messungen ermittelten Phosphit-Werte im Bereich oberhalb ca. 0,2 M (ab ca. 14 Betriebsstunden) im Mittel um ca. 5 % niedriger als die entsprechenden off-line-Werte, während die negativen Abweichungen in Richtung kleinerer Konzentrationen zunehmend größer werden (ca. 20 % um 0,1 M und bis zu 50 % innerhalb der ersten 2 Betriebsstunden). Im Falle von Sulfat betragen die Abweichungen während der ersten 5 Betriebsstunden (Konzentrationsbereich von 0,08 M bis ca. 0,1 M) bis zu 20 % (on-line-Meßwerte höher); danach bewegen sie sich zwischen +/- 10 %, wobei

- entsprechend der schon angedeuteten Systematik - die on-line-Werte bis etwa 20 Betriebsstunden höher und danach niedriger sind als die off-line-Ergebnisse.

In Abbildung 12 ist der Verlauf der Konzentrationen von Hypophosphit und Phosphit (aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die off-line-Werte) sowie der potentiometrisch ermittelten Ni^{2+} -Konzentrationen als Funktion der Versuchsdauer aufgetragen; Abbildung 13 zeigt ferner (ebenfalls nur off-line-Werte) den zeitlichen Verlauf der Sulfatkonzentration sowie nochmals der Nickelkonzentration. In beiden Abbildungen sind auf der Zeitachse die Zeitpunkte für die Zugabe der Ergänzungslösungen angegeben. Die mit zunehmender Betriebsdauer dichter werdende Folge der Ergänzungen sowie der offensichtlich nichtlineare Anstieg der Phosphitkonzentration deuten auf einen mit der Zeit beschleunigten Reaktionsablauf und damit auf Abweichungen vom Idealverhalten derartiger Chemisch-Nickelbäder hin, deren Ursachen jedoch im Rahmen dieser ausschließlich auf analytische Aspekte der Badüberwachung ausgerichteten Arbeit nicht näher untersucht werden konnten.

Beispielhaft für die in dieser Arbeit beschriebenen Vernickelungsexperimente wurden außerdem aus den für Nickel, Hypophosphit und Phosphit gefundenen, in den Tabellen 10 bis 12 angegebenen Konzentrationen (nur off-line-Werte) die zwischen diesen Reaktanden bestehenden Stoffkorrelationen unter Anwendung der in Abschnitt 4.4 angegebenen Gleichungen ermittelt. Dazu wurden zunächst die umgesetzten molaren Mengen M^{\vee}_1 an Hypophosphit und Nickel gemäß Gleichung (6) sowie die molare Menge M^{σ}_1 an gebildetem Phosphit nach Gleichung (7) berechnet. Diese Werte sind in Tabelle 13 zusammengestellt und in Abbildung 14 als Funktion der Zeit graphisch aufgetragen. Diese Kurven verlaufen nicht linear, d. h. der molare Umsatz bleibt nicht konstant, sondern nimmt mit der Betriebsdauer zu, wie schon aufgrund des zeitlichen Verhaltens der Phosphitkonzentration zu erwarten war.

Die aus diesen molaren Umsätzen M^{\vee}_{Ni} , M^{\vee}_{HP} und M^{σ}_{P} nach den Gleichungen (10) und (11) berechneten Korrelationen Q_1 und Q_2 sind ebenfalls in Tabelle 13 aufgelistet und zusätzlich in Abbildung 15 graphisch dargestellt. Ihre Mittelwerte von 0,833 (Q_1) sowie von 3,14 (Q_2) entsprechen in guter Näherung (ca. +/- 10 %) der für saure Chemisch-Nickelbäder postulierten Stöchiometrie (vgl. Ab-

schnitt 2.), wenn berücksichtigt wird, daß die abgeschiedenen Nikkelschichten typischerweise etwa 10 bis 15 Gewichts-% Phosphor enthalten. Die Schwankungen dieser beiden Quotienten während der ersten 10 Betriebsstunden sind im wesentlichen auf Analysenfehler zu Beginn des Badbetriebs bzw. auf deren Auswirkungen auf die nach den Gleichungen (6) und (7) berechneten molaren Umsätze zurückzuführen. Ob die auch bei weiter fortgeschrittenem Badbetrieb noch auftretenden Schwankungen von Q_1 und Q_2 realistisch und - prozessbedingt - auf eventuelle zeitliche Veränderungen der Badstöchiometrie zurückzuführen sind, läßt sich wegen der diesen Schwankungen entsprechenden Fehlerbreite der beiden Quotienten nicht beantworten.

Bei der PCR-Auswertung der on-line-und off-line-Spektren fallen neben den für eine Prozeßanalytik besonders wichtigen Konzentrationen von Hypophosphit, Phosphit und Sulfat auch die Konzentrationen der anderen Badbestandteile (Äpfelsäure, Adipinsäure, Milchsäure und Borsäure) an, da die den verwendeten Eichmodellen zugrundeliegenden Standardproben aus Gründen einer möglichst großen Ähnlichkeit ihrer Spektren mit den realistischen Badspektren diese Stoffe ebenfalls enthalten. Eine Vorstellung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen dieser vier Substanzen vermittelt Tabelle 14, in der die durch off-line-FTIR-Messung erhaltenen Werte zusammengestellt sind. Danach steigen die Konzentrationen dieser vor allem als Komplexbildner und pH-Puffer wirkenden Badzusätze generell mit der Zeit an, da sie - neben Nickel und Hypophosphit - in den während des Badbetriebs zugesetzten Ergänzungslösungen ebenfalls enthalten sind und speziell die organischen Säuren im Verlauf der Badstandzeit keine merkliche Veränderung durch Abbaureaktionen udgl. erfahren, wie anhand systematischer Badanalysen mittels Ionenchromatographie nachgewiesen werden konnte [31]. Allerdings weichen die entsprechenden (hier nicht angegebenen) on-line-Werte von den off-line-Ergebnissen in Tabelle 14 in deutlich stärkerem Maße (z. T. bis zu 40 % auch bei Konzentrationen über 0,1 M) voneinander ab als dies für Hypophosphit, Phosphit und Sulfat (Tabellen 10 bis 12) gefunden wurde. Ursache für die schlechtere Analysenqualität dürfte die nur schwach ausgeprägte und sich zudem stark überlagernde Bandenstruktur dieser Substanzen in den FTIR-Badspektren sein.

6.3 FTIR-on-line-Badüberwachung mit einer ATR-Chalkogenid-faser im Durchfluß

Ziel dieses Experiments war es, erstmalig die Machbarkeit einer Badüberwachung unter Verwendung einer MIR-Faser als ATR-Sensor zu demonstrieren. Aus diesem Grund wurde dieser in dieser Hinsicht erfolgreiche Vernickelungsversuch, der nach 4 Stunden wegen einer Störung in der ATR-Meßanordnung zunächst unterbrochen und nach weiteren 8 Betriebsstunden wegen plötzlich eintretender Badinstabilität (spontane Nickelabscheidung in der Badlösung) abgebrochen werden mußte, nicht wiederholt. Wegen des abnormen Badverhaltens mußte zudem der 30 min-Rhythmus der Messung bzw. der Badergänzung im Bereich oberhalb 9 Betriebsstunden geändert werden. Parallel zu den eigentlichen on-line-Messungen mit der ATR-Faseranordnung wurden auch hier wie bei den übrigen Experimenten Proben entnommen und durch off-line-FTIR-Messung analysiert. Die für Hypophosphit, Phosphit und Sulfat mit beiden Meßtechniken erhaltenen Konzentrationen sind in Tabelle 15 zusammen mit ihren auf die off-line-Werte bezogenen Abweichungen aufgelistet und in den Abbildungen 16 bis 18 graphisch wiedergegeben.

Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, weichen die durch on-line-Messung gefundenen Stoffkonzentrationen von den entsprechenden off-line-Werten typischerweise um bis zu +/- 20 % und weisen gleichzeitig merkliche Streuung auf. Hauptursache für diese im Vergleich zur on-line-Messung mit der ATR-Durchflußküvette (Abschnitt 6.2) größere Fehlerbreite ist vermutlich die gegenüber dem dort verwendeten ATR-Kristall um etwa den Faktor 5 geringere Signalintensität der Faseranordnung und das daraus resultierende ungünstigere Signal-Rausch-Verhältnis, das die Qualität der chemometrischen Analyse verschlechtert. Eine Steigerung der Lichtintensität dieser Faseranordnung wäre jedoch grundsätzlich noch durch effektivere Einkopplung der MIR-Strahlung in die ATR-Faser (z. B. durch Verwendung von Linsen aus ZnSe an den Faserenden) möglich.

7. Schlußbetrachtung

Wie in Abschnitt 2. ausgeführt wurde, sollte eine umfassende Prozeßanalytik für saure Chemisch-Nickelbäder neben Nickel zumindest noch die Konzentrationen von Hypophosphit und Phosphit und evtl. auch von Sulfat erfassen. Mit den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten konnte die grundsätzliche Eignung schwingungsspektroskopischer Methoden (LRS und FTIR) zur prozeßanalytischen Bestimmung dieser anionischen Badbestandteile erfolgreich demonstriert werden. Im folgenden werden die beiden Meßverfahren unter Berücksichtigung der im einzelnen erhaltenen Ergebnisse im Hinblick auf ihre mögliche Verwendung zur Badüberwachung in der Praxis zusammenfassend kurz bewertet.

a) Laser-Raman-Spektroskopie (LRS)

Da die LRS zur Anregung Laser im VIS-oder NIR-Bereich verwendet, läßt sie sich mit Lichtleitern problemlos auch über längere Strecken (> 10 m) an eine Meßstelle adaptieren und ist somit für prozeßanalytische Zwecke grundsätzlich gut geeignet. Im Falle von Chemisch-Nickelbädern können mit dieser Methode, wie bereits früher [2] gezeigt wurde, speziell die phosphorhaltigen Anionen sowie Sulfat mit einer Genauigkeit von 5 bis 10 % bestimmt werden, wenn ihre Konzentrationen wenigstens 10^{-2} M betragen. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß wichtige, das Meßsignal beeinflussende Geräteparameter wie Laserleistung, Probengeometrie oder Spektrometer-Response während des Überwachungszeitraums ausreichend konstant gehalten werden können oder daß für deren Schwankungen durch geeignete Methoden (z. B. durch interne Standardisierung) korrigiert werden kann. Das gleiche gilt für die Geräteeichung (Erstellung von Eichmodellen für die chemometrische Auswertung), die zudem unter den gleichen Meßbedingungen erfolgen sollte wie die eigentliche Prozeßüberwachung.

Da speziell diese Bedingung bei dem in Abschnitt 6.1 diskutierten Raman-in-line-Experiment aus technischen Gründen nicht eingehalten werden konnte und die Voraussetzungen für eine effektive interne Standardisierung als Korrekturmöglichkeit ebenfalls nicht gegeben waren (Meßbereich ohne geeignete Referenzbande), führte die in-line-Ramanmessung bei diesem Versuch zu Resultaten, die wegen ih-

rer starken Streuung eine für prozeßanalytische Zwecke ausreichend zuverlässige Interpretation des Konzentrationsverlaufs der drei erfaßten anorganischen Spezies nicht zuließen.

An dieser Stelle soll jedoch nochmals darauf hingewiesen werden, daß diese Versuche mit einem sequentiell arbeitenden, im Prinzip ausschließlich für Forschungszwecke ausgelegten Ramanspektrometer durchgeführt wurden, das sowohl wegen seines aufwendigen Aufbaus als auch wegen des großen Meßzeitbedarfs für eine praxisnahe inline-Überwachung nicht geeignet ist. Inzwischen werden auf dem Markt jedoch auch schon kompakte, simultan messende Ramanspektrometer in Verbindung z. B. mit kleinen und preiswerten Diodenlasern angeboten, die speziell für prozeßanalytische Zwecke ausgelegt sind und auch von den Kosten her gesehen für potentielle industrielle Anwender attraktiv sein dürften. Mit derartigen Simultanspektrometern lassen sich dann bei im Vergleich zu Sequenzgeräten wesentlich kürzeren Meßzeiten (10 sec-Bereich) und gleichzeitig besserer Zählstatistik (Spektren-Koaddition) auch größere spektrale Bereiche erfassen und auswerten, sodaß - wie im Falle wässriger Prozeßlösungen - durch Verwendung z. B. der Wasserbanden als Referenzbanden zur Korrektur für eventuelle Schwankungen der Meßbedingungen die Qualität der chemometrischen Analyse noch in einem für prozeßanalytische Anforderungen ausreichendem Maße verbessert werden kann.

b) FTIR-Spektroskopie mit ATR-Elementen (FTIR-ATR)

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Überwachungsexperimente haben gezeigt, daß mittels FTIR-ATR unter prozeßanalytischen Bedingungen und unter Anwendung chemometrischer Auswerteverfahren sowohl die anorganischen als auch die organischen Bestandteile von Chemisch-Nickelbädern nachgewiesen und mit Genauigkeiten um 10 % (zumindest Hypophosphit, Phosphit und Sulfat) bestimmt werden können, wenn ihre Konzentrationen wenigstens 10^{-2} M betragen. Aufgrund der quasi-simultanen Spektrenerfassung über ihre Interferogramme ist die FT-Meßtechnik zudem für prozeßanalytische Anwendungen ideal geeignet.

Die Prozeßadaption dieser Meßmethode bereitet derzeit allerdings noch Probleme, wenn dabei Spektrometer und Prozeß über größere Strecken getrennt sein müssen, da mit den heute verfügbaren MIR-

Lichtleitern wegen ihrer mangelhaften Transparenz bestenfalls Strecken bis etwa 5 m überbrückt werden können. Hinzu kommen noch die in Abschnitt 3. diskutierten Schwierigkeiten mit der Handhabbarkeit dieser Fasern. Aus diesem Grund läßt sich die FTIR bis jetzt nur mit Einschränkungen - Möglichkeit der Aufstellung des Meßgeräts vorort im Betrieb - für Überwachungszwecke einsetzen. Eine entscheidende Ausweitung der Anwendungsmöglichkeiten dieser leistungsfähigen Meßmethode ist daher erst bei Verfügbarkeit verbesserter MIR-Lichtleiter zu erwarten.

Die Autoren danken der Firma Gramm-Technik/Ditzingen für die freundliche Überlassung der kompakten Vernickelungsanlage und der zugehörigen Betriebsstoffe.

8. Literatur

- [1] J. Bürck, E. Gantner, H. J. Ache,
Fresenius J. Anal. Chem. 346 (1993), 671/675
- [2] B. Böß, E. Gantner, H. G. Müller, D. Steinert, H. J. Ache,
KfK 4970 (Dez. 1991), 16 S.
- [3] A. L. Smith, Applied Infrared Spectroscopy, S. 84 ff.,
Wiley-Interscience, New York, 1979
- [4] M. Beck, E. Gantner, W. König, H. G. Müller, D. Steinert,
H. J. Ache, unveröffentlichter Bericht, 1993
- [5] E. Gantner, M. Beck, B. Böß, J. Bürck, H. G. Müller,
D. Steinert, H. J. Ache, in Instrumentalized Analytical
Chemistry and Computer Technology, InCom '93, W. Günther,
D. Kneucker und G. Wulff (Herausg.), S. 196, Vogel Verlag,
Würzburg (1993)
- [6] E. Gantner, M. Beck, H. G. Müller, D. Steinert, H. J. Ache,
J. Raman Spectrosc. 25 (1994), 31/41
- [7] UNSCRAMBLER II/Version 3.5 Users Guide (1991),
CAMO A/S, Trondheim, Norwegen
- [8] W. Riedel, Funktionelle Chemische Vernickelung,
Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1989
- [9] G. G. Gawrilow, Chemische (Stromlose) Vernickelung,
Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1974, S. 43 ff.
- [10] *ibid.*, S. 33
- [11] H. Wiegand, G. Heinke, K. Schwitzgebel,
Metalloberfläche 22 (1968), 304/311

- [12] D. Heiman, X. L. Zheng, S. Sprunt, B. B. Goldberg,
E. D. Isaacs, SPIE Vol. 1055 (1989), 96/104
- [13] S. D. Schwab, R. L. McCreery, Anal. Chem. 56 (1984), 2199/2204
- [14] S. D. Schwab, R. L. McCreery, Anal. Chem. 58 (1986), 2486/2492
- [15] E. Gantner, D. Steinert,
Fresenius J. Anal. Chem. 338 (199), 2/8
- [16] B. Yang, M. D. Morris, H. Owen,
Appl. Spectrosc. 45 (1991), 1533/1536
- [17] Chan Kong Chong e. a., Vibrat. Spectrosc. 3 (1992), 35/45
- [18] R. L. McCreery, SPIE Vol. 1637 (1992), 208/215
- [19] E. Gantner, D. Steinert, unveröffentlicher Bericht, 1993
- [20] M. A. Druy, P. J. Glatkowski, W. A. Stevenson,
SPIE Vol. 1637 (1992), 174/179
- [21] R. Krska, K. Taga, R. Kellner,
Appl. Spectrosc. 47 (1993), 1484/1487
- [22] W. R. Moser e. a., Appl. Spectrosc. 46 (1992), 1105/1112
- [23] J. P. Contzen, J. Bürck, H. J. Ache,
Appl. Spectrosc. 47 (1993), 753/763
- [24] S. Simhony, E. M. Kosower, A. Katzir,
Appl. Phys. Lett. 49 (1986), 253/254
- [25] W. M. Doyle, Process Control Quality 2 (1992), 11/41
- [26] E. Gantner, D. Steinert, M. Freudenberger, H. J. Ache,
KfK 3852 (Dezember 1984)

- [27] E. R. Malinowski, D. G. Howery, Factor Analysis in Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 1980

- [28] H. Martens, T. Naes, Multivariate Calibration, John Wiley&Sons, Chichester, 1989

- [29] H. G. Müller, unveröffentlicher Bericht, 1993

- [30] PeakFit Peak Analysis Software, Reference Manual, Version 2, Jandel Scientific, Corte Madera, CA (USA), 1990

- [31] M. Beck, E. Gantner, W. König, H. G. Müller, H. J. Ache, unveröffentlicher Bericht, 1992

Tabelle 1: Zusammenstellung der für das FTIR-Eichmodell CALIB35 verwendeten Proben und ihre Stoffkonzentrationen [M]

Eichprobe	Hypo-phosphit	Phosphit	Sulfat	Bor-säure	Milch-säure	Adipin-säure	Äpfel-säure
EICH01	0,100	0,050	0,075	0,020	0,050	0,030	0,015
EICH02	0,120	0,050	0,075	0,020	0,050	0,030	0,015
EICH03	0,140	0,050	0,075	0,020	0,050	0,030	0,015
EICH04	0,160	0,050	0,075	0,020	0,050	0,030	0,015
EICH05	0,180	0,050	0,075	0,020	0,050	0,030	0,015
EICH06	0,160	0,250	0,200	0,060	0,125	0,050	0,045
EICH07	0,180	0,250	0,200	0,060	0,125	0,050	0,045
EICH08	0,200	0,250	0,200	0,060	0,125	0,050	0,045
EICH09	0,220	0,250	0,200	0,060	0,125	0,050	0,045
EICH10	0,240	0,250	0,200	0,060	0,125	0,050	0,045
EICH11	0,220	0,500	0,350	0,100	0,200	0,100	0,075
EICH12	0,240	0,500	0,350	0,100	0,200	0,100	0,075
EICH13	0,260	0,500	0,350	0,100	0,200	0,100	0,075
EICH14	0,280	0,500	0,350	0,100	0,200	0,100	0,075
EICH15	0,300	0,500	0,350	0,100	0,200	0,100	0,075
EICH16	0,200	0,000	0,075	0,020	0,050	0,030	0,015
EICH17	0,200	0,050	0,075	0,020	0,050	0,030	0,015
EICH18	0,200	0,100	0,075	0,020	0,050	0,030	0,015
EICH19	0,200	0,150	0,075	0,020	0,050	0,030	0,015
EICH20	0,200	0,200	0,075	0,020	0,050	0,030	0,015
EICH21	0,250	0,150	0,200	0,060	0,125	0,050	0,045
EICH22	0,250	0,200	0,200	0,060	0,125	0,050	0,045
EICH23	0,250	0,250	0,200	0,060	0,125	0,050	0,045
EICH24	0,250	0,300	0,200	0,060	0,125	0,050	0,045
EICH25	0,250	0,350	0,200	0,020	0,125	0,050	0,045
EICH26	0,300	0,300	0,350	0,100	0,200	0,100	0,075
EICH27	0,300	0,350	0,350	0,100	0,200	0,100	0,075
EICH28	0,300	0,400	0,350	0,100	0,200	0,100	0,075
EICH29	0,300	0,450	0,350	0,100	0,200	0,100	0,075
EICH30	0,300	0,500	0,350	0,100	0,200	0,100	0,075
EICH31	0,100	0,150	0,070	0,040	0,080	0,040	0,030
EICH32	0,100	0,150	0,090	0,040	0,080	0,040	0,030
EICH33	0,100	0,150	0,110	0,040	0,080	0,040	0,030
EICH34	0,100	0,150	0,130	0,040	0,080	0,040	0,030
EICH35	0,100	0,150	0,150	0,040	0,080	0,040	0,030
EICH36	0,150	0,300	0,170	0,080	0,160	0,070	0,060
EICH37	0,150	0,300	0,190	0,080	0,160	0,070	0,060
EICH38	0,150	0,300	0,210	0,080	0,160	0,070	0,060
EICH39	0,150	0,300	0,230	0,080	0,160	0,070	0,060
EICH40	0,150	0,300	0,250	0,080	0,160	0,070	0,060
EICH41	0,225	0,400	0,270	0,090	0,180	0,090	0,080
EICH42	0,225	0,400	0,290	0,090	0,180	0,090	0,080
EICH43	0,225	0,400	0,310	0,090	0,180	0,090	0,080
EICH44	0,225	0,400	0,330	0,090	0,180	0,090	0,080
EICH45	0,225	0,400	0,350	0,090	0,180	0,090	0,080

Tabelle 2: Test auf Konstanz der normierten Sulfat-Bandenintensität der Eichproben (Ramanmessung mit dem Dilor-Lichtleiter)

Standard Nr.	c_s [M]	I_s [Imp.]	$Q = I_s/c_s$
R 01	0,075	816	10880
RR 02	0,075	732	9760
RR 03	0,075	728	9707
RR 04	0,075	844	11253
RR 05	0,075	715	9533
RR 06	0,200	1847	9235
RR 07	0,200	2068	10340
RR 08	0,200	2021	10105
RR 09	0,200	1755	8775
RR 10	0,200	2047	10235
RR 11	0,350	3462	9891
RR 12	0,350	3573	10209
RR 13	0,350	3525	10357
RR 14	0,350	3646	10417
RR 15	0,350	3617	10334
RR 16	0,075	781	10413
RR 17	0,075	746	9947
RR 18	0,075	806	10747
RR 19	0,075	771	10280
RR 20	0,075	795	10600
RR 21	0,200	1913	9565
RR 22	0,200	1932	9660
RR 23	0,200	1973	9865
RR 24	0,200	1897	9485
RR 25	0,200	1965	9825
RR 26	0,350	3496	9989
RR 27	0,350	3489	9969
RR 28	0,350	3678	10509
RR 29	0,350	3610	10314
RR 30	0,350	3698	10566
RR 31	0,070	705	10071
RR 32	0,090	877	9744
RR 33	0,110	1108	10073
RR 34	0,130	1348	10369
RR 35	0,150	1479	9860
RR 36	0,170	1628	9576
RR 37	0,190	1755	9237
RR 38	0,210	2093	9967
RR 39	0,230	2164	9409
RR 40	0,250	2379	9516
RR 41	0,270	2527	9359
RR 42	0,290	2792	9628
RR 43	0,310	3041	9810
RR 44	0,330	3125	9470
R 45	0,350	3433	9809

$$Q = 9970 \pm 485$$

$$(\pm 4,9 \%)$$

Tabelle 3: Test auf Konstanz der normierten Sulfat-Bandenintensität an 14 Badspektren (in-line-Ramanmessung mit dem Dilor-Lichtleiter)

Spektrum Nr.	c_s [M]	I_s [M]	$Q = I_s/c_s$
F 17	0,094	425	4518
F 19	0,096	441	4593
F 22	0,095	457	4810
F 25	0,107	537	5019
F 28	0,124	600	4838
F 30	0,125	525	4194
F 34	0,135	664	4918
F 35	0,132	593	4495
F 37	0,132	680	5151
F 40	0,146	712	4879
F 41	0,149	686	4604
F 43	0,149	742	4979
F 45	0,149	773	5188
F 47	0,162	818	5051

$$\bar{Q} = 4803 \pm 285$$

($\pm 6 \%$)

Tabelle 4: PLS-Auswertung der Eichproben für Hypophosphit
(Ramanmessung mit dem Dilor-Lichtleiter)

Standard Nr.	Hypophosphit [M]		
	gefunden	Soll	Abweichung [%]
R 01	0,096	0,100	- 4,0
R 02	0,121	0,120	0,8
R 03	0,120	0,140	- 14,3
R 04	0,168	0,160	5,0
R 05	0,196	0,180	8,9
R 06	0,172	0,160	7,5
R 07	0,173	0,180	3,9
R 08	0,198	0,200	- 1,0
R 09	0,214	0,220	- 2,7
R 10	0,237	0,240	- 1,2
R 11	0,221	0,220	0,5
R 12	0,246	0,240	2,5
R 13	0,253	0,260	- 2,7
R 14	0,278	0,280	- 0,7
R 15	0,287	0,300	- 4,3
R 16	0,203	0,200	1,5
R 17	0,199	0,200	- 0,5
R 18	0,205	0,200	2,5
R 19	0,183	0,200	- 8,5
R 20	0,204	0,200	2,0
R 21	0,255	0,250	2,0
R 22	0,247	0,250	- 1,2
R 23	0,252	0,250	0,8
R 24	0,253	0,250	1,2
R 25	0,244	0,250	- 2,4
R 26	0,284	0,300	- 5,3
R 27	0,295	0,300	- 1,7
R 28	0,284	0,300	- 5,3
R 29	0,303	0,300	1,0
R 30	0,300	0,300	0,0
R 31	0,104	0,100	4,0
R 32	0,093	0,100	- 7,0
R 33	0,090	0,100	- 10,0
R 34	0,100	0,100	0,0
R 35	0,159	0,150	6,0
R 36	0,159	0,150	6,0
R 37	0,149	0,150	- 0,7
R 38	0,169	0,150	12,7
R 39	0,140	0,150	- 6,7
R 40	0,228	0,225	1,3
R 41	0,239	0,225	6,2
R 42	0,226	0,225	0,4
R 43	0,234	0,225	4,0
R 44	0,244	0,225	8,4

Tabelle 5: PLS-Auswertung der Eichproben für Phosphit
(Ramanmessung mit dem Dilor-Lichtleiter)

Standard Nr.	Phosphit [M]		
	gefunden	Soll	Abweichung [%]
R 01	0,021	0,050	- 58
R 02	0,050	0,050	0,0
R 03	0,048	0,050	- 4,0
R 04	0,055	0,050	10,0
R 05	0,025	0,050	- 50
R 06	0,259	0,250	3,6
R 07	0,251	0,250	0,4
R 08	0,250	0,250	0,0
R 09	0,246	0,250	- 1,6
R 10	0,270	0,250	8,0
R 11	0,494	0,500	- 1,2
R 12	0,521	0,500	4,2
R 13	0,498	0,500	- 0,4
R 14	0,471	0,500	- 5,8
R 15	0,497	0,500	- 0,6
R 16	0,007	0,000	
R 17	0,032	0,050	- 36
R 18	0,073	0,100	- 27
R 19	0,184	0,150	22,7
R 20	0,227	0,200	13,5
R 21	0,167	0,150	11,3
R 22	0,220	0,200	10,0
R 23	0,235	0,250	- 6,0
R 24	0,317	0,300	5,7
R 25	0,350	0,350	0,0
R 26	0,335	0,300	11,7
R 27	0,382	0,350	9,1
R 28	0,396	0,400	- 1,0
R 29	0,440	0,450	- 2,2
R 30	0,466	0,500	- 6,8
R 31	0,162	0,150	8,0
R 32	0,159	0,150	6,0
R 33	0,167	0,150	11,3
R 34	0,171	0,150	14,3
R 35	0,266	0,300	- 11,3
R 36	0,286	0,300	- 4,7
R 37	0,284	0,300	- 5,3
R 38	0,310	0,300	3,3
R 39	0,295	0,300	- 1,7
R 40	0,395	0,400	- 1,2
R 41	0,360	0,400	- 10
R 42	0,396	0,400	- 1,0
R 43	0,390	0,400	- 2,5
R 44	0,423	0,400	5,8

Tabelle 6: PLS-Auswertung der Eichproben für Sulfat
(Ramanmessung mit dem Dilor-Lichtleiter)

Standard Nr.	Sulfat [M]		Abweichung [%]
	gefunden	Soll	
R 01	0,071	0,075	- 5,3
R 02	0,080	0,075	- 6,7
R 03	0,078	0,075	- 4,0
R 04	0,086	0,075	- 14,7
R 05	0,069	0,075	- 8,0
R 06	0,200	0,200	0,0
R 07	0,196	0,200	- 2,0
R 08	0,199	0,200	- 0,5
R 09	0,194	0,200	- 3,0
R 10	0,213	0,200	6,5
R 11	0,348	0,350	- 0,6
R 12	0,361	0,350	- 3,1
R 13	0,351	0,350	- 0,3
R 14	0,348	0,350	- 0,6
R 15	0,358	0,350	- 2,3
R 16	0,092	0,075	22,7
R 17	0,058	0,075	- 22,7
R 18	0,059	0,075	- 22,0
R 19	0,068	0,075	- 9,4
R 20	0,072	0,075	- 4,0
R 21	0,212	0,200	6,0
R 22	0,210	0,200	5,0
R 23	0,197	0,200	- 1,5
R 24	0,230	0,200	15,0
R 25	0,222	0,200	11,0
R 26	0,323	0,350	- 7,7
R 27	0,340	0,350	- 2,9
R 28	0,334	0,350	- 4,6
R 29	0,357	0,350	- 2,0
R 30	0,351	0,350	- 0,3
R 31	0,087	0,090	- 3,7
R 32	0,102	0,110	- 7,3
R 33	0,139	0,130	6,9
R 34	0,170	0,150	13,3
R 35	0,157	0,170	- 7,6
R 36	0,188	0,190	- 1,1
R 37	0,211	0,210	0,5
R 38	0,234	0,230	1,7
R 39	0,231	0,250	- 7,6
R 40	0,278	0,270	3,0
R 41	0,290	0,290	0,0
R 42	0,315	0,310	1,6
R 43	0,306	0,330	- 7,3
R 44	0,346	0,350	- 1,1

Tabelle 7: In-line-Ramanexperiment - LRS-Werte (PLS-Auswertung) und FTIR-Werte (PCR-Auswertung) für Hypophosphit mit Abweichungen (Bezug: FTIR-Werte) sowie Ni-Konzentrationen (nur vor und nach Badergänzungen). #: Badergänzung; *: Versuchsunterbrechung

Zeit [h]	Hypophosphit [M]			Nickel [M]
	FTIR	LRS	Abweichung [%]	
0	0,235			0,083
0,5	0,227	0,274	20	
1,0	0,227	0,231	1,8	
1,5	0,226	0,219	- 3,1	
2,0	0,223	0,219	- 1,8	
2,5	0,221	0,215	- 2,7	
3,0	0,218	0,275	26	
3,5	0,222	0,255	15	
4,0	0,220	0,286	30	
4,5	0,198	0,224	13	0,081
5,0	0,259	0,268	3,5	0,095
5,5	0,261	0,251	- 3,8	
6,0	0,254	0,242	- 4,7	
6,5	0,248	0,305	23	
7,0	0,240	0,267	11,3	
7,5	0,233	0,232	- 0,5	
8,0	0,229	0,253	10,5	
8,5	0,169	0,168	- 0,6	
9,0	0,166	0,191	15,7	
9,5	0,162	0,181	11,7	
10,0	0,155	0,169	9,0	
10,5	0,151	0,171	13,2	
11,0	0,147	0,164	11,6	0,063
11,5	0,196	0,233	18,9	0,076
12,0	0,190	0,222	16,8	
12,5	0,182	0,269	48	
13,0	0,172	0,193	12,2	
13,5	0,165	0,146	- 11,5	0,065
14,0	0,206	0,221	7,3	0,077
14,5	0,198	0,199	0,5	
15,0	0,188	0,198	5,3	
15,5	0,181	0,195	7,7	
16,0	0,174	0,245	41	0,064
16,5	0,215	0,204	- 5,1	0,075
17,0	0,225	0,270	20	
17,5	0,217	0,219	0	
18,0	0,210	0,190	- 9,5	
18,5	0,199	0,220	10,6	
19,0	0,191	0,193	- 1,0	
19,5	0,185	0,158	- 14,6	0,061
20,0	0,226	0,211	- 6,6	0,073
20,5	0,218	0,190	- 12,8	
21,0	0,211	0,225	6,6	
21,5	0,202	0,207	2,5	
22,0	0,193	0,233	20,7	
22,5	0,188	0,200	6,4	0,059
23,0	0,227	0,219	- 3,5	0,070
23,5	0,218	0,240	10,1	
24,0	0,210	0,218	3,8	
24,5	0,202	0,207	2,5	0,061

Tabelle 8: In-line-Ramanexperiment - LRS-Werte (PLS-Auswertung) und FTIR-Werte (PCR-Auswertung) für Phosphit mit Abweichungen (Bezug: FTIR-Werte). #: Badergängung; *: Versuchsunterbrechung

Zeit [h]	Phosphit [M]		
	FTIR	LRS	Abweichung [%]
0	0,017		
0	0,019		
1	0,021		
1	0,023		
2	0,023		
2	0,021		
3	0,027		
3	0,027		
4	0,027	0,019	- 30
4	0,046	0,053	- 96
5	0,030	0,031	- 33
5	0,033	0,029	- 33,3
5	0,035	0,039	18
6	0,046	0,042	20
7	0,052	0,013	72
7	0,059	0,021	66
8	0,062	0,009	85
8	0,100	0,097	56
9	0,100	0,017	83
9	0,106	0,085	15
10	0,109	0,055	48
10	0,114	0,112	2,8
11	0,118	0,093	18,4
11	0,125	0,089	25
12	0,127	0,082	34
12	0,137	0,069	46
13	0,146	0,115	16
13	0,152	0,121	17,1
14	0,161	0,131	14
14	0,171	0,148	- 8,1
15	0,178	0,154	10
15	0,187	0,122	31,5
16	0,193	0,171	- 8,6
16	0,197	0,203	5,2
17	0,180	0,200	1,5
17	0,183	0,241	34
18	0,192	0,148	19,1
18	0,187	0,154	19,8
19	0,192	0,182	- 2,7
19	0,199	0,212	10,4
20	0,206	0,204	2,5
20	0,215	0,232	12,6
21	0,221	0,253	17,7
22	0,234	0,243	10,0
22	0,236	0,234	0,0
22	0,244	0,266	12,7
23	0,247	0,248	1,6
23	0,254	0,269	8,9
24	0,261	0,300	18
24	0,270	0,294	12,6
24		0,287	6,3

Tabelle 9: In-line-Ramanexperiment - LRS-Werte (PLS-Auswertung) und FTIR-Werte (PCR-Auswertung) für Sulfat mit Abweichungen (Bezug: FTIR-Werte). #: Badergänzung; *: Versuchsunterbrechung

Zeit [h]	Sulfat [M]		
	FTIR	LRS	Abweichung [%]
0	0,085		
00	0,083		
1	0,083	0,077	- 7,2
11	0,084	0,087	4,8
2	0,083	0,046	- 45,8
22	0,083	0,064	- 23
25	0,082	0,058	- 29
3	0,083	0,074	- 10,8
33	0,085	0,100	17,6
4	0,084	0,122	45,7
44	0,085	0,089	4,7
5	0,098	0,070	- 29,7
55	0,099	0,076	- 23
6	0,098	0,138	41
66	0,099	0,108	9,0
7	0,100	0,084	- 16,6
77	0,100	0,067	- 33
8	0,100	0,155	55
88	0,094	0,070	- 26
9	0,096	0,085	- 9,6
99	0,094	0,082	- 14,6
100	0,093	0,081	- 12,9
110	0,095	0,078	- 17,9
111	0,095	0,084	- 11,6
12	0,109	0,100	- 8,3
122	0,106	0,081	- 24
13	0,107	0,126	17,8
133	0,109	0,080	- 26
14	0,108	0,096	- 11,1
144	0,124	0,109	- 12,1
15	0,125	0,091	- 27
155	0,125	0,096	- 23
16	0,126	0,115	- 8,7
166	0,125	0,174	39,5
17	0,139	0,148	6,5
177	0,135	0,159	17,8
18	0,132	0,126	- 4,5
188	0,132	0,111	- 15,1
19	0,132	0,134	1,1
199	0,132	0,139	5,3
200	0,146	0,124	- 6,1
21	0,149	0,147	0,7
22	0,149	0,161	8,1
221	0,148	0,166	12,2
222	0,149	0,148	0,7
223	0,149	0,176	18,9
23	0,161	0,159	- 6,7
233	0,161	0,170	6,6
24	0,162	0,186	14,8
244	0,162	0,175	8,0
245	0,161	0,169	5,0

Tabelle 10: On-line-FTIR-Experiment mit ATR-Ge-Kristall im Durchfluß - Vergleich der on-line-und off-line-FTIR-Werte für Hypophosphit mit Abweichungen (Bezug: off-line-Werte). #: Badergänzung

Zeit [h]	Hypophosphit [M]		
	off-line	on-line	Abweichung [%]
0	0,238	0,223	- 6,3
0,1	0,233	0,218	- 6,4
0,2	0,226	0,212	- 6,2
0,3	0,218	0,207	- 6,0
0,4	0,215	0,202	- 6,0
0,5	0,205	0,193	- 5,9
1,0	0,248	0,237	- 4,4
1,5	0,239	0,227	- 5,0
2,0	0,230	0,217	- 5,7
2,5	0,220	0,207	- 5,9
3,0	0,212	0,201	- 5,2
3,5	0,245	0,238	- 2,9
4,0	0,239	0,228	- 4,6
4,5	0,227	0,218	- 4,0
5,0	0,219	0,208	- 5,0
5,5	0,206	0,198	- 3,9
6,0	0,198	0,196	- 0,0
6,5	0,259	0,261	0,8
7,0	0,241	0,240	- 0,5
7,5	0,229	0,228	- 0,4
8,0	0,219	0,219	0,0
8,5	0,212	0,211	- 0,5
9,0	0,203	0,202	- 0,5
9,5	0,240	0,243	1,3
10,0	0,234	0,233	- 0,4
10,5	0,226	0,221	- 2,2
11,0	0,212	0,211	- 0,5
11,5	0,206	0,205	- 0,5
12,0	0,237	0,240	1,3
12,5	0,234	0,229	- 2,1
13,0	0,221	0,218	- 1,4
13,5	0,212	0,208	- 1,9
14,0	0,246	0,244	- 0,8
14,5	0,231	0,233	0,9
15,0	0,223	0,223	0,0
15,5	0,213	0,213	0,0
16,0	0,204	0,203	- 0,5
16,5	0,239	0,243	1,7
17,0	0,231	0,229	- 0,9
17,5	0,221	0,219	- 0,9
18,0	0,211	0,211	0,0

Tabelle 10 - Fortsetzung

Zeit [h]	Hypophosphit [M]		
	off-line	on-line	Abweichung [%]
# 20,5	0,200	0,198	- 1,0
# 21,5	0,231	0,234	1,3
# 21,5	0,219	0,222	0,4
# 22,5	0,208	0,209	0,5
# 22,5	0,243	0,240	- 1,2
# 23,5	0,229	0,227	- 0,9
# 23,5	0,213	0,212	- 0,5
# 24,5	0,240	0,242	0,8
# 24,5	0,202	0,223	10,4
# 25,5	0,206	0,213	3,4
# 25,5	0,195	0,203	4,1
# 26,5	0,225	0,230	2,2
# 26,5	0,209	0,213	1,9
# 27,5	0,195	0,203	4,1
# 27,5	0,226	0,230	1,8
# 28,5	0,211	0,214	1,4
# 28,5	0,194	0,201	3,6
# 29,5	0,182	0,187	2,7
# 29,5	0,208	0,217	4,3
# 30,5	0,195	0,199	2,1
# 31,5	0,215	0,220	2,3
# 31,5	0,204	0,207	1,5
# 32,5	0,182	0,187	2,7
# 32,5	0,193	0,198	2,6
# 33,5	0,216	0,221	2,3
# 33,5	0,199	0,202	1,5
# 34,5	0,211	0,223	5,7
# 34,5	0,195	0,202	3,6
# 35,5	0,209	0,216	3,3
# 35,5	0,222	0,228	2,7
# 36,5	0,202	0,209	3,5
# 36,5	0,203	0,223	9,9
# 37,5	0,196	0,199	1,5
# 37,5	0,205	0,215	4,9
# 38,5	0,184	0,193	4,9
# 38,5	0,197	0,205	4,1
# 39,5	0,203	0,220	8,4
# 39,5	0,187	0,195	4,3
# 40,5	0,194	0,208	7,2

Tabelle 11: On-line-FTIR-Experiment mit ATR-Ge-Kristall im Durchfluß - Vergleich der on-line-und off-line-FTIR-Werte für Phosphit mit Abweichungen (Bezug: off-line-Werte). #: Badergängung

Zeit [h]	Phosphit [M]		
	off-line	on-line	Abweichung [%]
0,0	0,006	0,009	50
0,5	0,009	0,013	44
1,0	0,016	0,007	- 56
1,5	0,021	0,011	- 48
2,0	0,025	0,035	40
2,5	0,030	0,028	- 6,7
3,0	0,042	0,033	- 21
3,5	0,054	0,039	- 28
4,0	0,063	0,048	- 24
4,5	0,078	0,046	- 41
5,0	0,085	0,070	- 18
5,5	0,080	0,072	- 10
6,0	0,095	0,069	- 27
6,5	0,102	0,084	- 18
7,0	0,112	0,090	- 20
7,5	0,121	0,088	- 27
8,0	0,130	0,098	- 25
8,5	0,132	0,112	- 15
9,0	0,136	0,119	- 12,5
9,5	0,143	0,122	- 14,7
10,0	0,155	0,134	- 13,6
10,5	0,161	0,141	- 12,4
11,0	0,170	0,152	- 10,6
11,5	0,176	0,159	- 9,7
12,0	0,186	0,164	- 11,8
12,5	0,196	0,183	- 6,6
13,0	0,200	0,193	- 3,8
13,5	0,216	0,200	- 7,7
14,0	0,222	0,207	- 5,9
14,5	0,232	0,220	- 5,2
15,0	0,240	0,228	- 5,0
15,5	0,252	0,244	- 3,2
16,0	0,253	0,263	8,1
16,5	0,286	0,275	- 4,5
17,0	0,288	0,283	- 1,5
17,5	0,295	0,288	- 2,3
18,0	0,300	0,296	- 0,3
18,5	0,311	0,307	- 0,5
19,0	0,318	0,320	0,5
19,5	0,326	0,315	- 4,4
20,0	0,332	0,322	- 3,0

Tabelle 11 - Fortsetzung

Zeit [h]	Phosphit [M]		
	off-line	on-line	Abweichung [%]
# 20,5	0,339	0,331	- 2,4
# 21,0	0,344	0,329	- 4,4
# 21,5	0,352	0,335	- 4,8
# 22,0	0,366	0,352	- 3,8
# 22,5	0,370	0,355	- 4,1
# 23,0	0,382	0,363	- 5,0
# 23,5	0,393	0,377	- 4,1
# 24,0	0,396	0,377	- 4,8
# 24,5	0,382	0,370	- 3,1
# 25,0	0,411	0,385	- 6,3
# 25,5	0,424	0,389	- 8,3
# 26,0	0,429	0,392	- 8,6
# 26,5	0,444	0,411	- 7,4
# 27,0	0,456	0,420	- 7,9
# 27,5	0,455	0,427	- 6,2
# 28,0	0,470	0,437	- 6,2
# 28,5	0,482	0,452	- 6,2
# 29,0	0,494	0,471	- 4,7
# 29,5	0,492	0,463	- 5,9
# 30,0	0,506	0,489	- 3,4
# 30,5	0,508	0,487	- 4,1
# 31,0	0,532	0,502	- 5,6
# 31,5	0,534	0,514	- 3,8
# 32,0	0,555	0,533	- 3,0
# 32,5	0,552	0,534	- 3,3
# 33,0	0,570	0,550	- 3,3
# 33,5	0,577	0,549	- 4,4
# 34,0	0,593	0,565	- 4,4
# 34,5	0,596	0,572	- 4,0
# 35,0	0,602	0,581	- 3,3
# 35,5	0,618	0,597	- 4,4
# 36,0	0,627	0,598	- 4,6
# 37,0	0,640	0,616	- 3,7
# 37,5	0,645	0,619	- 4,0
# 38,0	0,660	0,639	- 3,2
# 38,5	0,663	0,644	- 2,9
# 39,0	0,671	0,640	- 4,6
# 39,5	0,680	0,662	- 2,2
# 39,9	0,687	0,670	- 2,5

Tabelle 12: On-line-FTIR-Experiment mit ATR-Ge-Kristall im Durchfluß - Vergleich der on-line-und off-line-FTIR-Werte für Sulfat mit Abweichungen (Bezug: off-line-Werte). #: Badergängung

Zeit [h]	Sulfat [M]		
	off-line	on-line	Abweichung [%]
0,0	0,084	0,096	14,3
0,5	0,082	0,096	17,1
1,1	0,083	0,098	18,1
1,5	0,083	0,097	16,9
2,2	0,083	0,099	19,3
2,5	0,082	0,101	23,2
3,3	0,095	0,109	14,7
4,4	0,098	0,111	13,3
4,5	0,098	0,110	12,2
5,5	0,100	0,112	12,0
5,5	0,100	0,113	13,0
6,6	0,112	0,121	8,0
6,6	0,114	0,123	7,9
7,7	0,114	0,122	7,0
7,7	0,114	0,122	7,0
8,8	0,115	0,123	6,7
8,8	0,121	0,129	6,6
9,9	0,122	0,133	8,6
10,0	0,122	0,133	8,6
11,1	0,130	0,138	6,2
11,1	0,130	0,138	6,2
12,2	0,142	0,148	4,4
12,2	0,144	0,150	4,4
13,3	0,144	0,151	4,4
14,4	0,144	0,152	5,6
14,4	0,151	0,161	6,6
15,5	0,158	0,163	3,3
15,5	0,157	0,163	3,3
16,6	0,158	0,170	2,2
16,6	0,166	0,172	2,4
17,7	0,168	0,172	2,4
17,7	0,167	0,173	3,6
18,8	0,169	0,173	3,4
18,8	0,179	0,182	1,7
19,9	0,181	0,188	0,6
19,9	0,179	0,184	0,8
20,0	0,182	0,188	0,0

Tabelle 12 - Fortsetzung

Zeit [h]	Sulfat [M]		
	off-line	on-line	Abweichung [%]
# 20,5	0,181	0,183	1,1
# 21,0	0,193	0,191	-1,0
# 21,5	0,191	0,195	2,1
# 22,0	0,192	0,201	5,0
# 22,5	0,204	0,202	-0,5
# 23,0	0,203	0,199	-1,0
# 23,5	0,201	0,207	2,8
# 24,0	0,213	0,205	-4,4
# 24,5	0,196	0,208	6,6
# 25,0	0,209	0,210	0,5
# 25,5	0,208	0,214	3,3
# 26,0	0,219	0,213	-2,7
# 26,5	0,218	0,215	-1,4
# 27,0	0,229	0,220	-3,9
# 27,5	0,229	0,221	-3,5
# 28,0	0,226	0,222	-1,8
# 28,5	0,228	0,221	-3,1
# 29,0	0,237	0,231	-2,5
# 29,5	0,236	0,227	-3,8
# 30,0	0,246	0,233	-5,3
# 30,5	0,245	0,234	-4,5
# 31,0	0,243	0,233	-4,1
# 31,5	0,250	0,238	-4,8
# 32,0	0,258	0,245	-5,0
# 32,5	0,258	0,243	-5,8
# 33,0	0,267	0,250	-6,4
# 33,5	0,267	0,249	-6,7
# 34,0	0,273	0,254	-7,0
# 34,5	0,281	0,258	-8,2
# 35,0	0,279	0,260	-6,8
# 35,5	0,282	0,264	-6,4
# 36,0	0,286	0,262	-8,4
# 36,5	0,293	0,269	-8,2
# 37,0	0,289	0,268	-7,3
# 37,5	0,297	0,271	-8,3
# 38,0	0,305	0,279	-8,5
# 38,5	0,301	0,276	-8,3
# 39,0	0,306	0,280	-8,8

Tabelle 13 - Fortsetzung

	Zeit [h]	M_{HF}^v [Mol]	$M_{N_1}^v$ [Mol]	M_P^g [Mol]	Q_1	Q_2
#	20,5	1,679	0,490	1,426	0,849	3,43
#	21,5	1,727	0,507	1,487	0,861	3,40
#	22,5	1,782	0,526	1,515	0,850	3,39
#	23,5	1,831	0,546	1,568	0,856	3,35
#	24,5	1,881	0,570	1,629	0,866	3,30
#	25,5	1,945	0,594	1,674	0,866	3,27
#	26,5	2,016	0,616	1,714	0,850	3,27
#	27,5	2,087	0,637	1,774	0,850	3,28
#	28,5	2,253	0,658	1,710	0,759	3,43
#	29,5	2,299	0,679	1,827	0,816	3,30
#	30,5	2,341	0,697	1,877	0,819	3,29
#	31,5	2,415	0,720	1,949	0,833	3,25
#	32,5	2,479	0,743	2,007	0,831	3,25
#	33,5	2,543	0,789	2,053	0,828	3,23
#	34,5	2,613	0,816	2,103	0,827	3,22
#	35,5	2,699	0,833	2,162	0,827	3,20
#	36,5	2,746	0,853	2,209	0,821	3,23
#	37,5	2,802	0,875	2,254	0,821	3,22
#	38,5	2,866	0,900	2,304	0,822	3,20
#	39,5	2,929	0,924	2,359	0,824	3,16
#	40,5	2,999	0,957	2,429	0,830	3,16
#	41,5	3,088	0,999	2,529	0,849	3,11
#	42,5	3,183	1,047	2,632	0,822	3,15
#	43,5	3,289	1,099	2,691	0,845	3,19
#	44,5	3,366	1,153	2,744	0,835	3,20
#	45,5	3,455	1,208	2,820	0,837	3,20
#	46,5	3,533	1,261	2,921	0,846	3,19
#	47,5	3,611	1,314	2,990	0,847	3,21
#	48,5	3,699	1,364	3,075	0,851	3,21
#	49,5	3,799	1,413	3,176	0,860	3,18
#	50,5	3,899	1,464	3,247	0,855	3,15
#	51,5	3,999	1,511	3,367	0,864	3,22
#	52,5	4,099	1,558	3,424	0,869	3,18
#	53,5	4,201	1,603	3,526	0,886	3,12
#	54,5	4,312	1,646	3,594	0,879	3,16
#	55,5	4,401	1,689	3,689	0,878	3,19
#	56,5	4,489	1,722	3,810	0,884	3,20
#	57,5	4,489	1,741	3,969	0,884	3,21
#	58,5	4,489	1,741	3,969	0,884	3,18

Mittelwerte (ab 1,5 Std. Betriebsdauer): 0,833 3,14

Tabelle 14: On-line-FTIR-Experiment mit ATR-Ge-Kristall im Durchfluß -
Badkonzentrationen der Borsäure und der drei organischen
Säuren (nur off-line-Werte). #: Badergänzung

Zeit [h]	Borsre.[M]	Äpfelsre.[M]	Adipinsre.[M]	Milchsre.[M]
0,0	0,011	0,016	0,044	0,052
0,5	0,012	0,012	0,038	0,053
1,0	0,012	0,012	0,045	0,053
1,5	0,014	0,008	0,032	0,053
2,0	0,014	0,009	0,031	0,053
2,5	0,015	0,012	0,044	0,054
# 3,0	0,017	0,013	0,045	0,061
3,5	0,019	0,016	0,042	0,063
4,0	0,021	0,020	0,044	0,064
4,5	0,025	0,018	0,043	0,065
# 5,0	0,027	0,019	0,042	0,067
5,5	0,019	0,013	0,048	0,071
6,0	0,023	0,019	0,049	0,074
6,5	0,024	0,021	0,048	0,074
7,0	0,025	0,022	0,048	0,075
7,5	0,027	0,025	0,055	0,075
# 8,0	0,028	0,023	0,052	0,076
8,5	0,028	0,028	0,056	0,080
9,0	0,030	0,026	0,054	0,083
9,5	0,031	0,027	0,053	0,084
10,0	0,032	0,028	0,053	0,084
11,0	0,034	0,029	0,054	0,086
# 11,5	0,036	0,034	0,051	0,086
12,0	0,038	0,035	0,062	0,092
12,5	0,040	0,036	0,064	0,094
13,0	0,042	0,038	0,058	0,095
# 13,5	0,044	0,035	0,063	0,095
14,0	0,044	0,042	0,061	0,096
14,5	0,047	0,044	0,061	0,100
15,0	0,047	0,040	0,063	0,104
# 15,5	0,051	0,046	0,059	0,103
16,0	0,050	0,043	0,065	0,106
# 16,5	0,063	0,046	0,065	0,109
17,0	0,063	0,046	0,063	0,113
17,5	0,063	0,053	0,065	0,114
18,0	0,064	0,050	0,063	0,113
# 18,5	0,067	0,057	0,063	0,115
19,0	0,065	0,054	0,066	0,120
19,5	0,068	0,060	0,067	0,122
20,0	0,069	0,056	0,067	0,122
20,5	0,066	0,064	0,070	0,122

Tabelle 14 - Fortsetzung

Zeit [h]	Borsre.[M]	Äpfelsre.[M]	Adipinsre.[M]	Milchsre.[M]
# 20,5	0,067	0,065	0,068	0,123
# 21,0	0,068	0,064	0,071	0,128
# 21,5	0,070	0,066	0,072	0,129
# 22,0	0,072	0,066	0,073	0,129
# 22,5	0,076	0,063	0,072	0,135
# 23,0	0,077	0,065	0,072	0,138
# 23,5	0,077	0,066	0,074	0,137
# 24,0	0,080	0,070	0,080	0,142
# 24,5	0,075	0,068	0,076	0,132
# 25,0	0,079	0,068	0,078	0,141
# 25,5	0,081	0,068	0,083	0,141
# 26,0	0,083	0,073	0,079	0,148
# 26,5	0,086	0,074	0,088	0,148
# 27,0	0,088	0,079	0,083	0,149
# 27,5	0,088	0,074	0,086	0,154
# 28,0	0,091	0,075	0,082	0,156
# 28,5	0,091	0,075	0,087	0,155
# 29,0	0,094	0,081	0,083	0,156
# 29,5	0,093	0,075	0,085	0,160
# 30,0	0,096	0,078	0,087	0,161
# 30,5	0,097	0,077	0,088	0,165
# 31,0	0,105	0,088	0,090	0,168
# 31,5	0,100	0,087	0,094	0,166
# 32,0	0,108	0,092	0,092	0,171
# 32,5	0,108	0,099	0,097	0,175
# 33,0	0,111	0,096	0,097	0,177
# 33,5	0,119	0,096	0,095	0,180
# 34,0	0,120	0,099	0,093	0,181
# 34,5	0,121	0,099	0,096	0,185
# 35,0	0,122	0,100	0,098	0,189
# 35,5	0,123	0,107	0,105	0,188
# 36,0	0,125	0,106	0,104	0,191
# 36,5	0,127	0,111	0,106	0,194
# 37,0	0,129	0,109	0,105	0,197
# 37,5	0,131	0,112	0,110	0,198
# 38,0	0,131	0,111	0,109	0,200
# 38,5	0,135	0,116	0,111	0,204
# 39,0	0,132	0,109	0,109	0,203
# 39,5	0,136	0,113	0,104	0,206

Tabelle 15: On-line-FTIR-Experiment mit ATR-Chalkogenidfaser im Durchfluß -
 Vergleich der on-line-und off-line-FTIR-Werte für Hypophosphit, Phosphit und Sulfat
 mit Abweichungen (Bezug: off-line-Werte). #: Badergänzung; *: Störung der on-line-Messung

Zeit [h]	Hypophosphit [M]			Phosphit [M]			Sulfat [M]		
	off-line	on-line	Abw. [%]	off-line	on-line	Abw. [%]	off-line	on-line	Abw. [%]
0,0	0,222	0,225	1,4	0,024	0,020	- 17	0,082	0,091	11,0
1,0	0,210	0,213	1,4	0,027	0,020	- 36	0,080	0,089	11,3
2,0	0,197	0,204	3,6	0,037	0,032	- 14	0,080	0,090	12,5
* 3,0	0,187			0,049			0,081		
* 4,0	0,178			0,058			0,082		
# 4,5	0,171	0,180	5,3	0,096	0,089	- 7,3	0,076	0,092	21
# 5,0	0,226	0,229	1,3	0,085	0,085	0,0	0,104	0,110	5,8
6,0	0,198	0,195	- 1,5	0,124	0,114	- 8,1	0,104	0,109	4,8
6,5	0,219	0,204	- 6,8	0,145	0,124	- 14,5	0,118	0,131	11,0
# 7,5	0,167	0,158	- 5,4	0,201	0,172	- 14,5	0,117	0,129	10,3
# 8,0	0,186	0,201	8,1	0,220	0,191	- 13,2	0,134	0,151	12,7
# 9,0	0,135	0,150	11,1	0,272	0,259	- 4,8	0,133	0,149	12,0
# 9,4	0,172	0,176	2,3	0,290	0,268	- 7,6	0,151	0,180	19
# 9,8	0,188	0,178	- 5,3	0,316	0,305	- 3,5	0,163	0,199	22
# 10,3	0,161	0,166	3,1	0,340	0,315	- 7,4	0,164	0,194	18
# 10,6	0,192	0,181	- 5,7	0,366	0,355	- 3,0	0,186	0,211	13,4
# 11,0	0,165	0,159	- 3,6	0,390	0,384	- 1,5	0,185	0,207	11,9
# 11,3	0,197	0,181	- 8,1	0,406	0,399	- 1,7	0,200	0,206	3,0
# 12,0	0,158	0,143	- 9,5	0,444	0,423	- 4,7	0,202	0,219	8,4
# 12,3	0,194	0,161	- 17	0,457	0,448	- 2,0	0,212	0,226	6,6

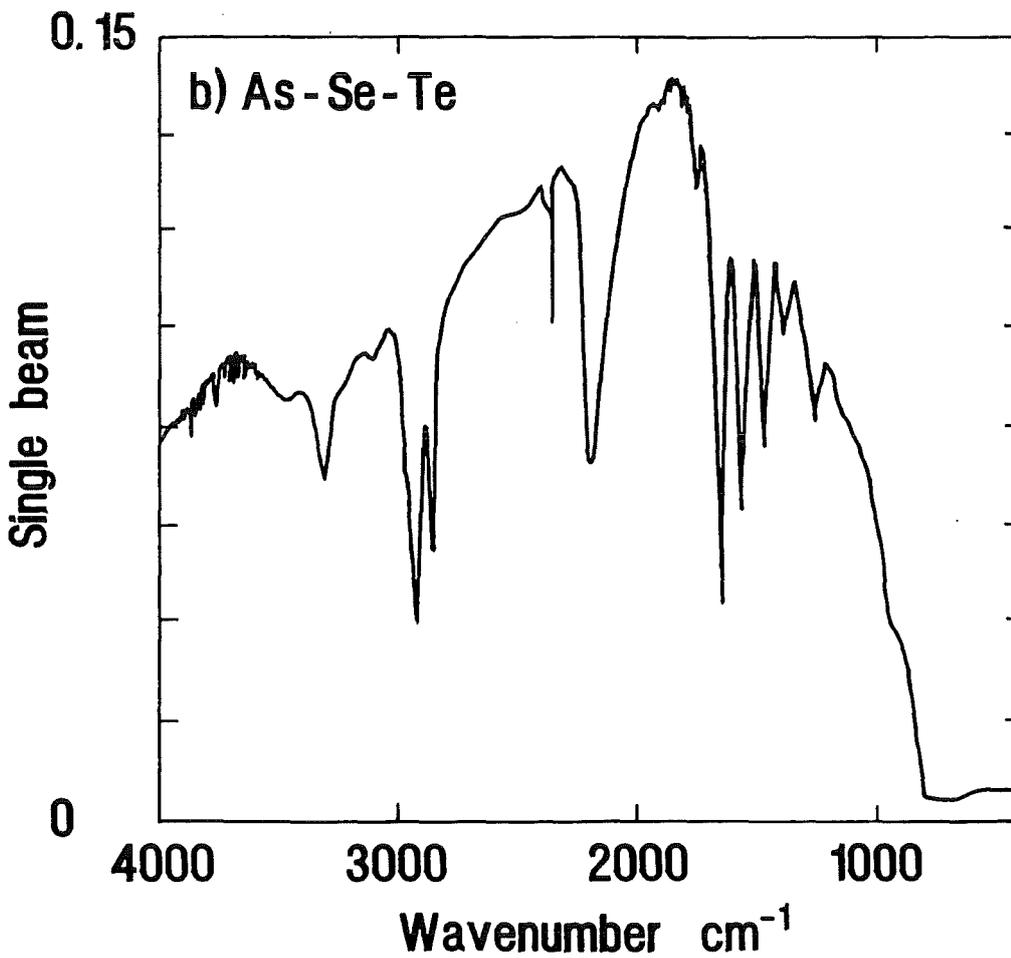
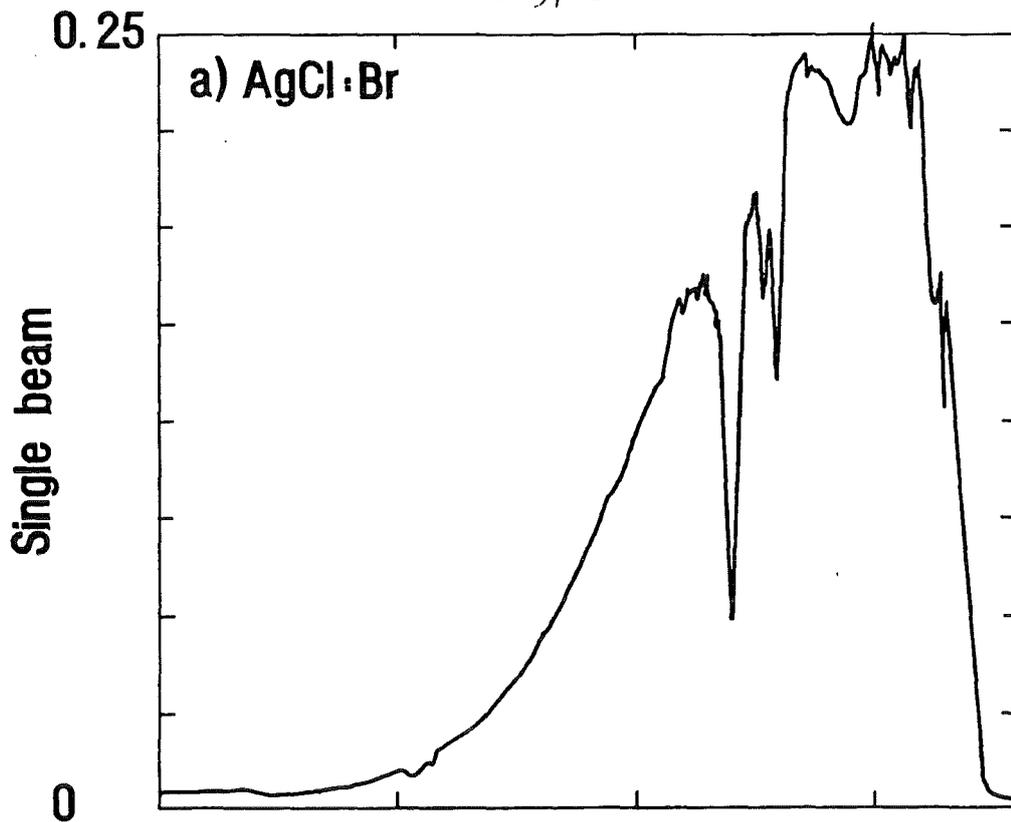


Abbildung 1: Einkanalspektren der beiden MIR-Fasertypen.
a) AgCl:Br-Faser; b) Chalkogenid-Faser

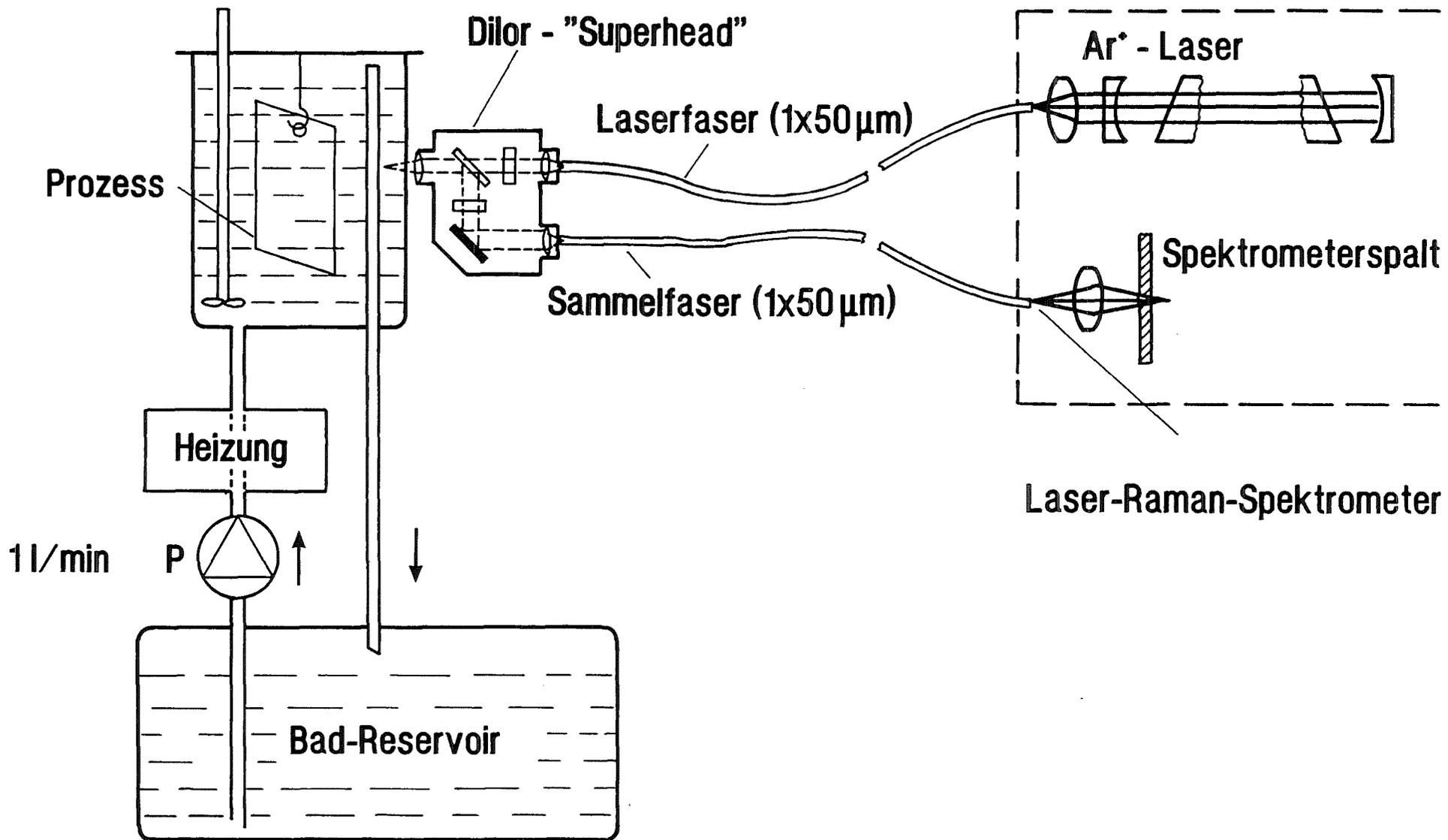


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Meßanordnung für die "nichtinvasive" in-line-Ramanmessung

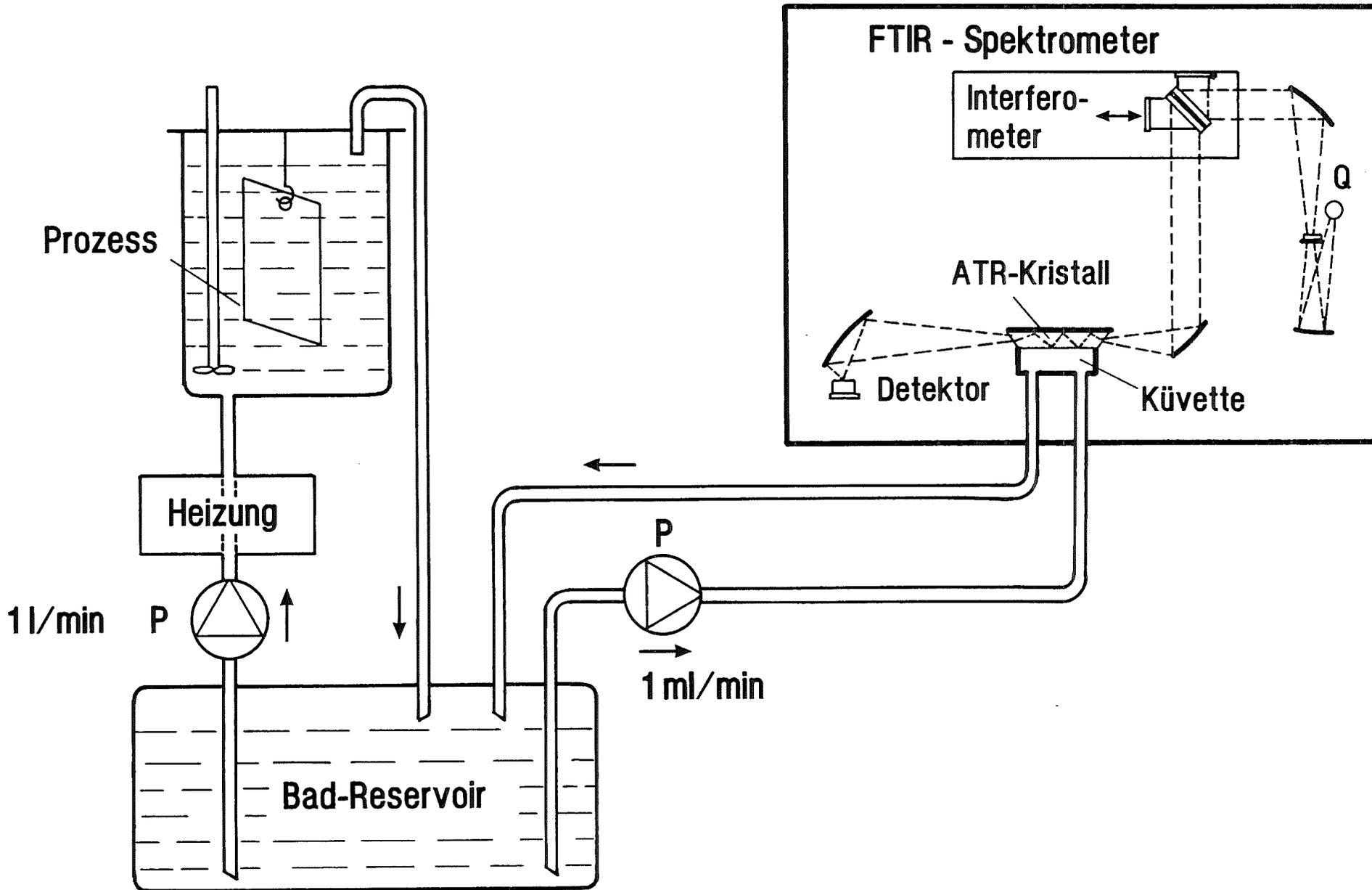


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Meßanordnung für die on-line-FTIR-Messung mit Ge-ATR-Kristall

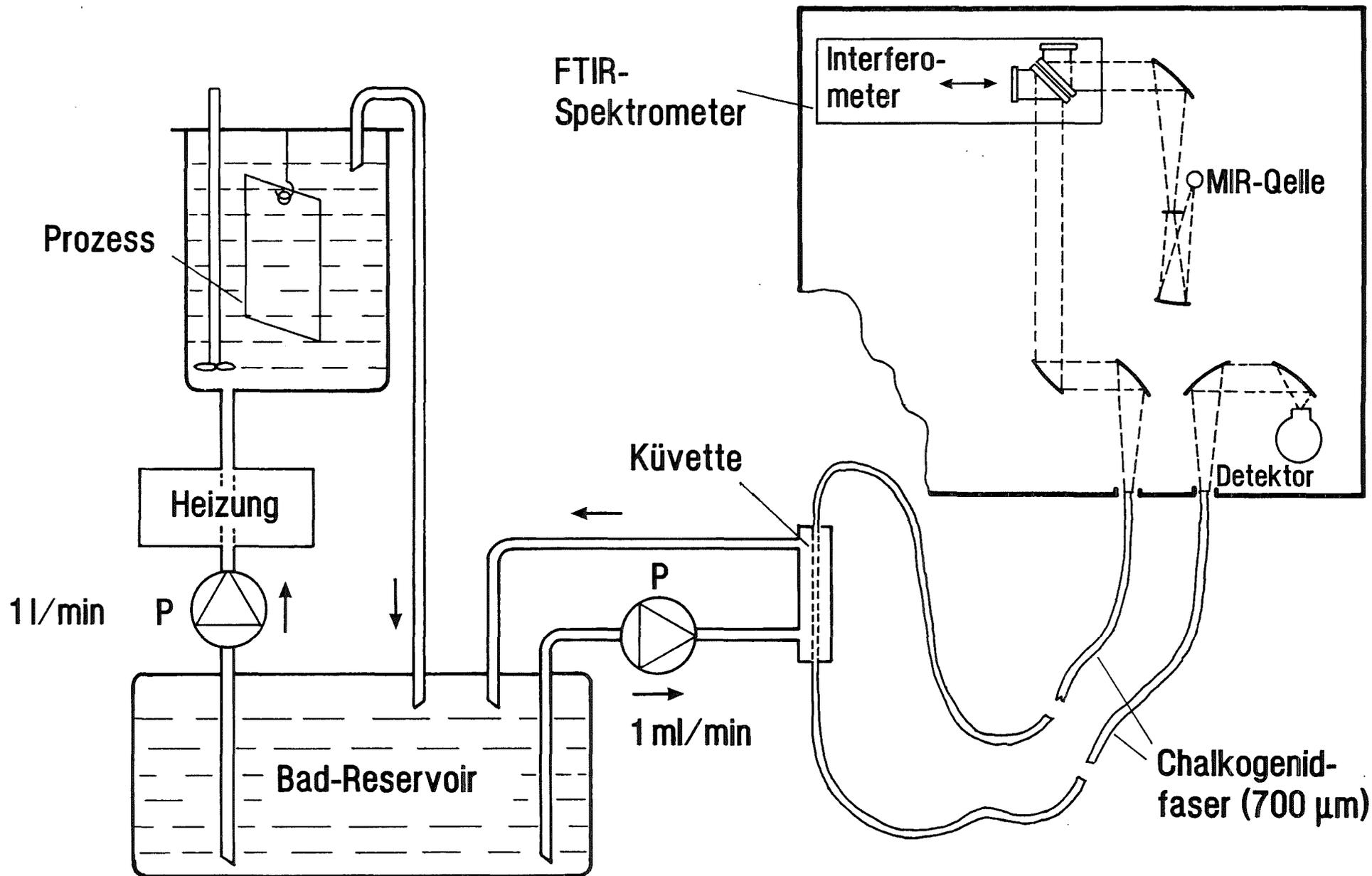


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Meßanordnung für die on-line-FTIR-Messung mit Chalkogenidfaser

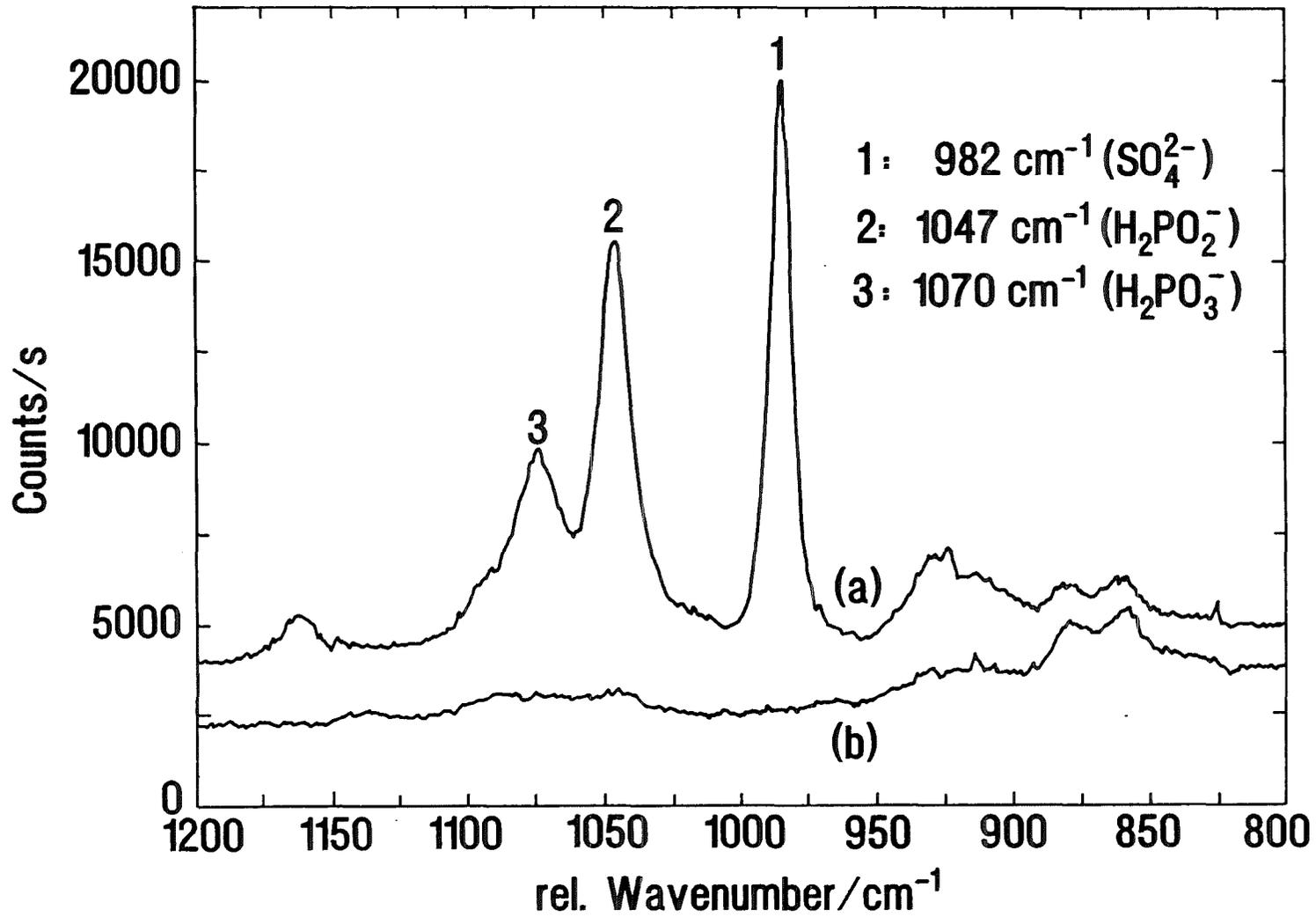


Abbildung 5: Ramanspektrum einer Chemisch-Nickel-Badprobe (a) und Ramanspektrum einer Lösung der drei organischen Badkomponenten (b)

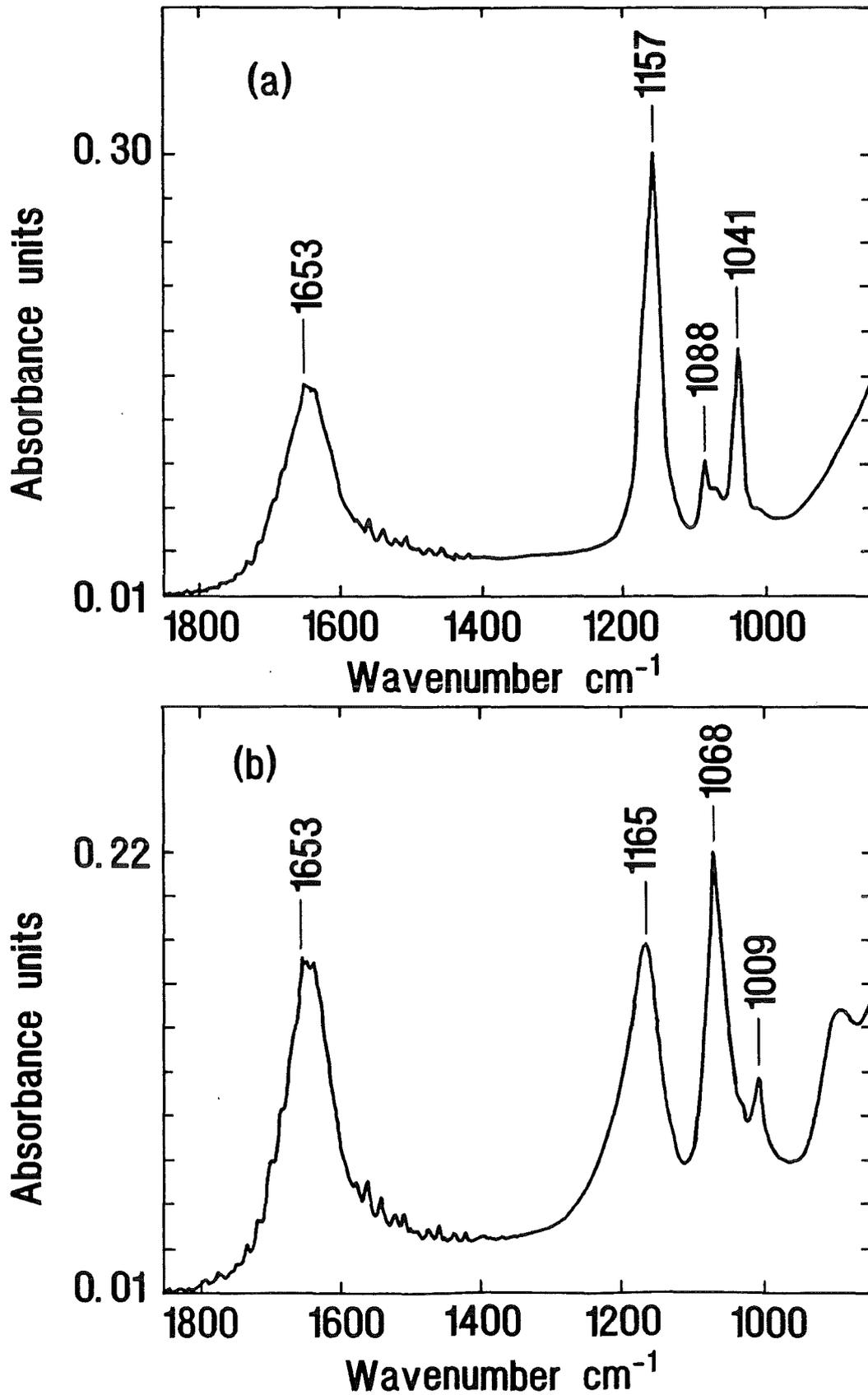


Abbildung 6 a - b: FTIR-ATR-Spektren einmolarer Lösungen von Hypophosphit (a) und Phosphit (b) bei pH 4,5

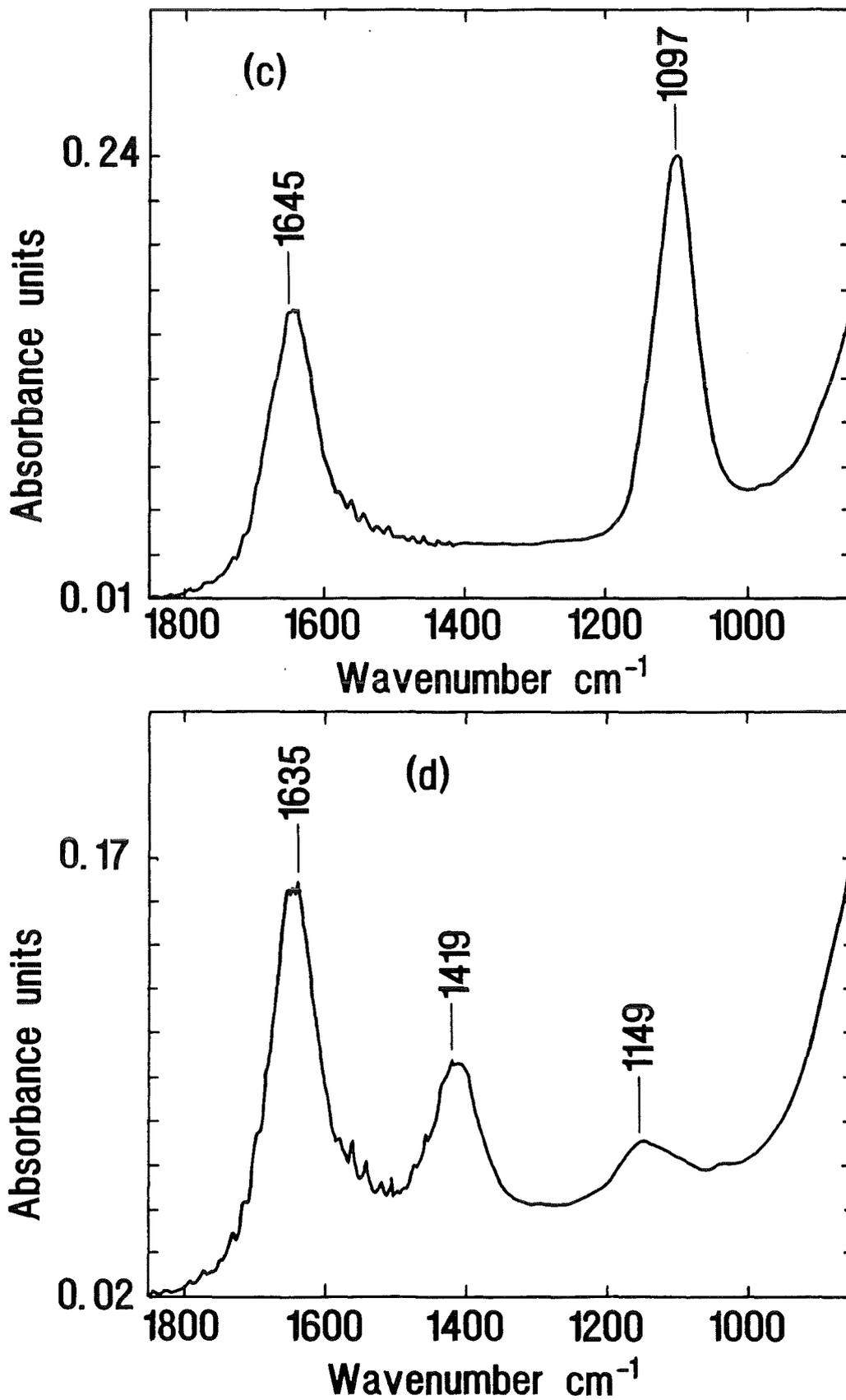


Abbildung 6 c - d: FTIR-ATR-Spektren einmolarer Lösungen von Sulfat (c) und Borsäure (d) bei pH 4,5

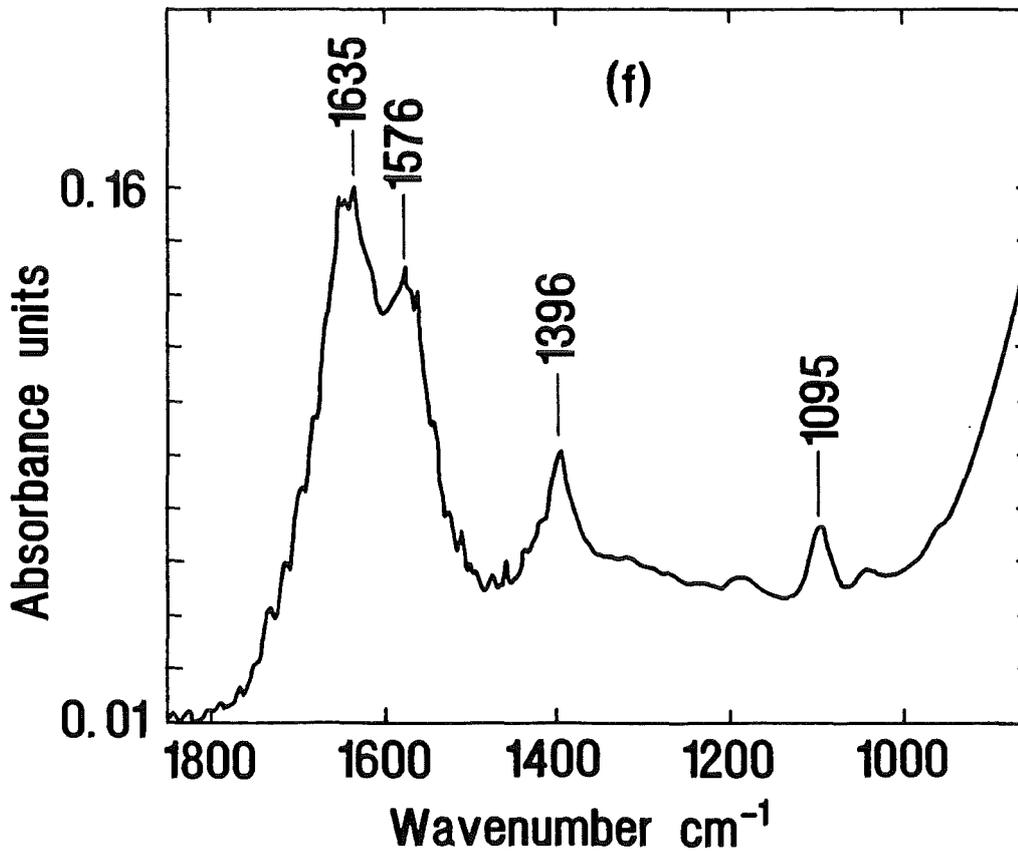
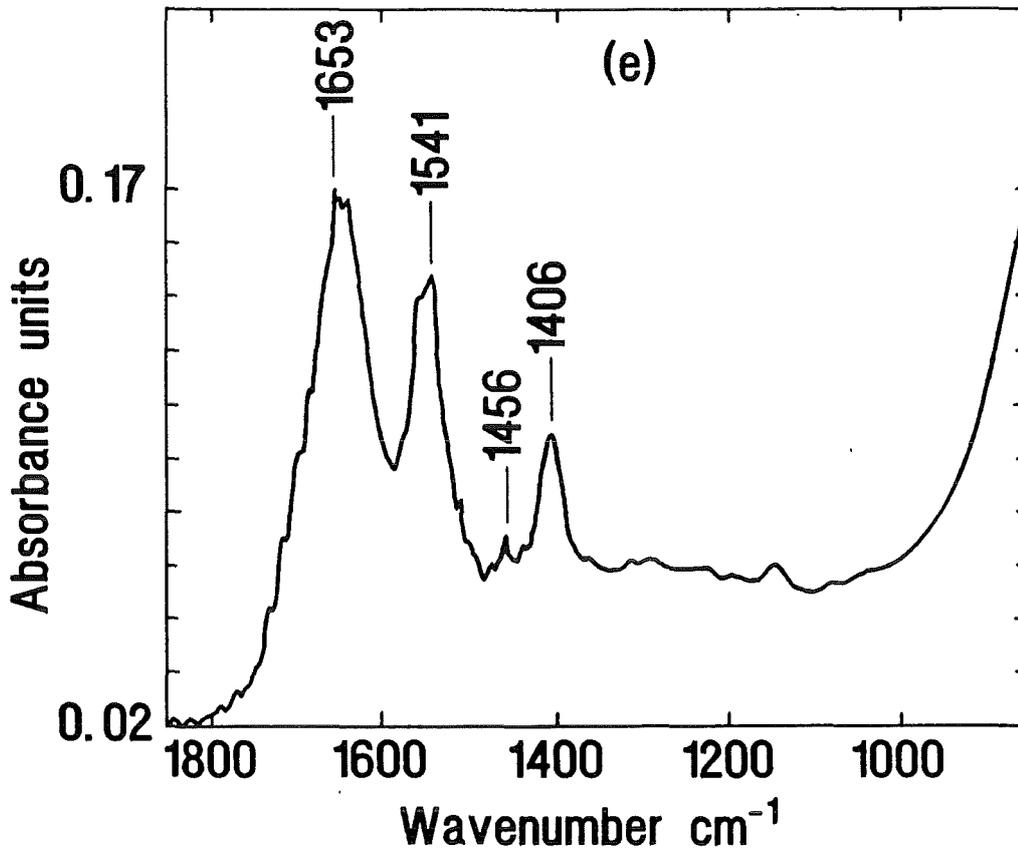


Abbildung 6 e - f: FTIR-ATR-Spektren einmolarer Lösungen von Adipinsäure (e) und Äpfelsäure (f) bei pH 4,5

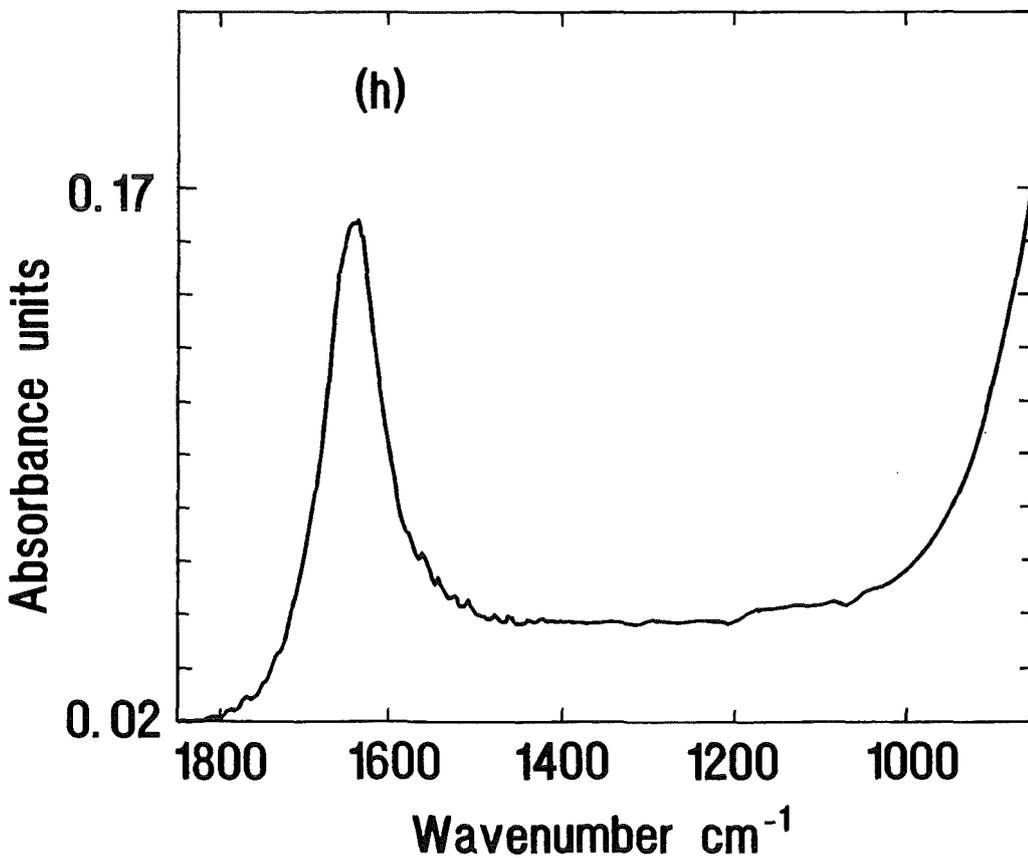
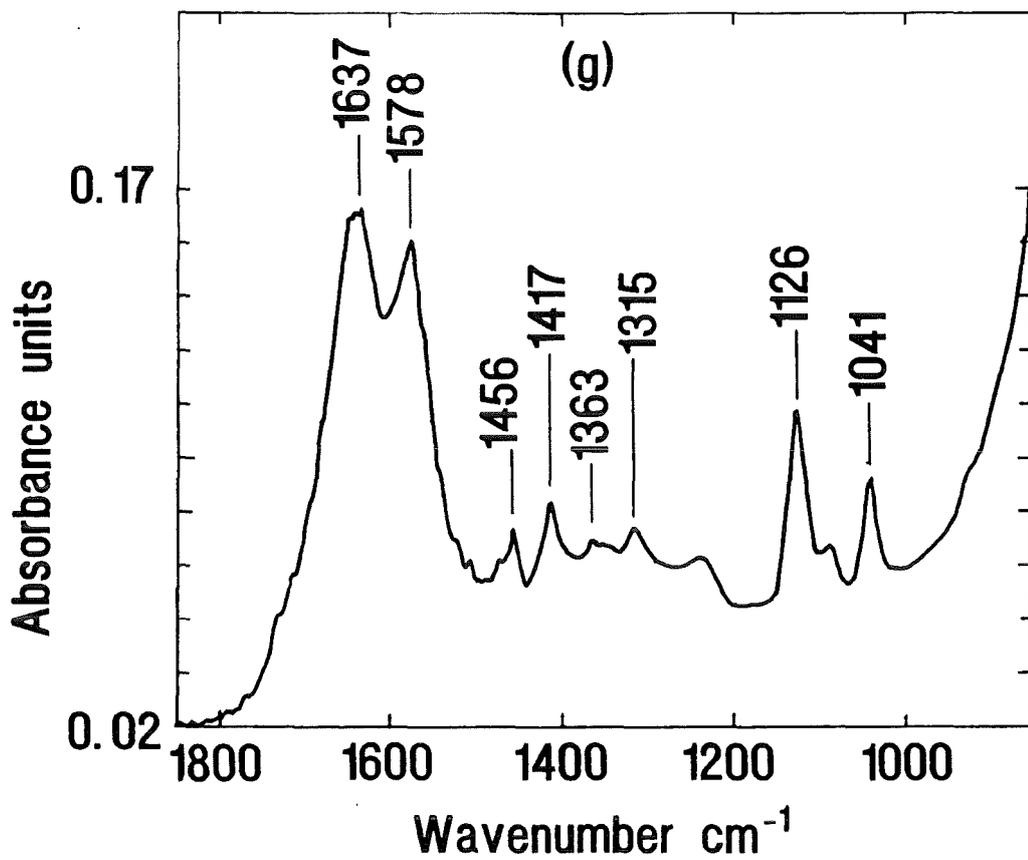


Abbildung 6 g - h: FTIR-ATR-Spektren einer einmolaren Lösung von Milchsäure bei pH 4,5 und von Wasser

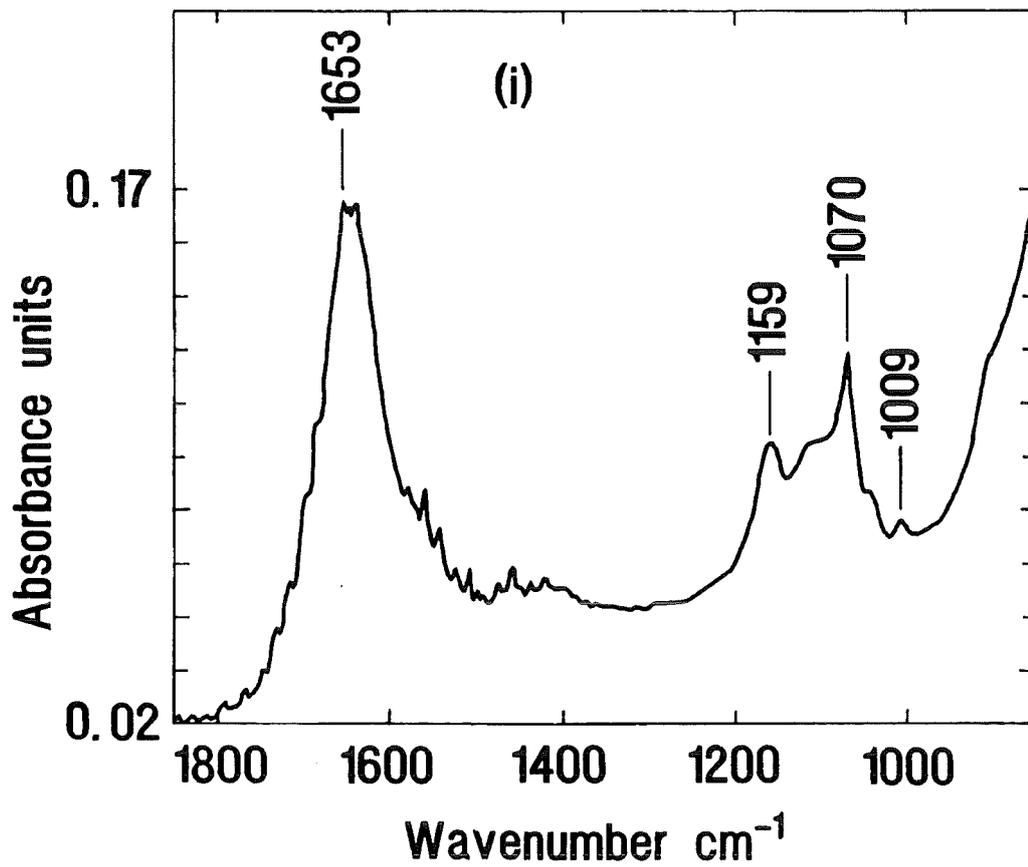


Abbildung 6 i: FTIR-ATR-Spektrum einer Chemisch-Nickel-Badprobe (pH 4,5) nach eintägigem Badbetrieb

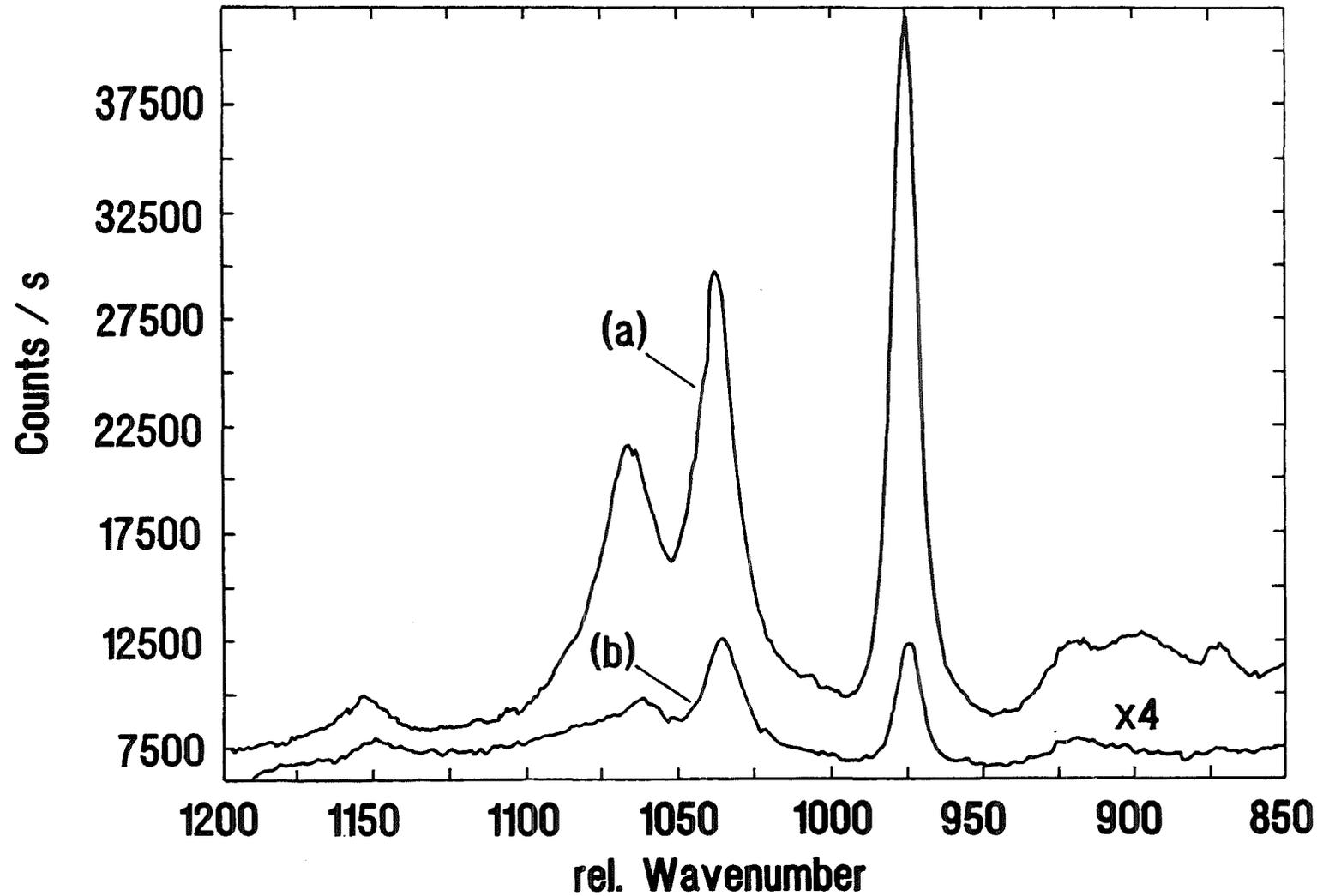


Abbildung 7: Ramanspektren von Chemisch-Nickel-Badlösungen, gemessen im Durchfluß in der Makrokammer des Spektrometers (a), und mit dem Dilor-Lichtleiter am Reaktionsgefäß der Versuchsanlage (b)

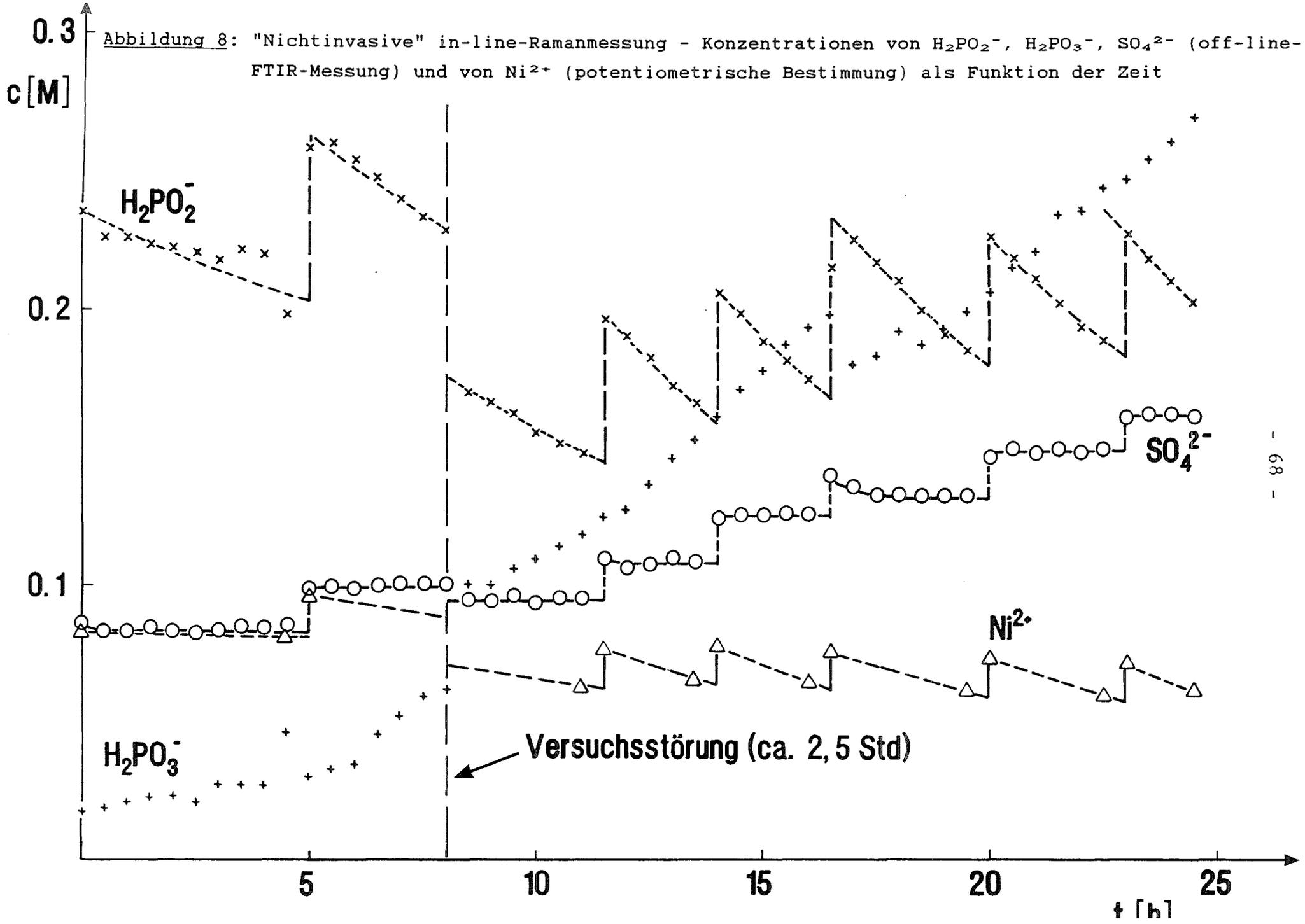


Abbildung 9: "Nichtinvasive" in-line-Ramanmessung - durch in-line-Ramanmessung und off-line-FTIR-Messung gefundene Konzentrationen von H_2PO_2^- als Funktion der Zeit

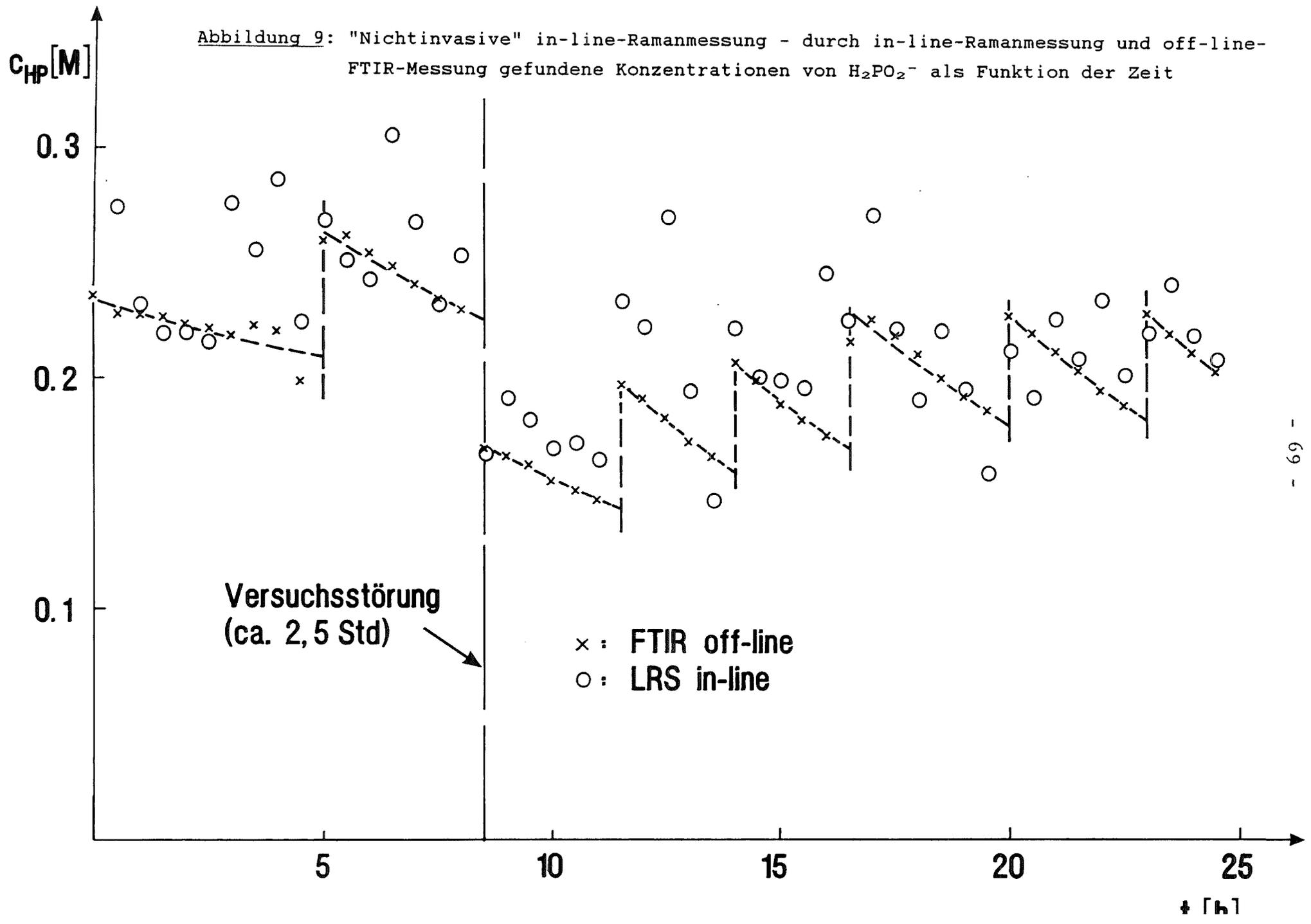


Abbildung 10: "Nichtinvasive" in-line-Ramanmessung - durch in-line-Ramanmessung und off-line-FTIR-Messung gefundene Konzentrationen von H_2PO_3^- als Funktion der Zeit

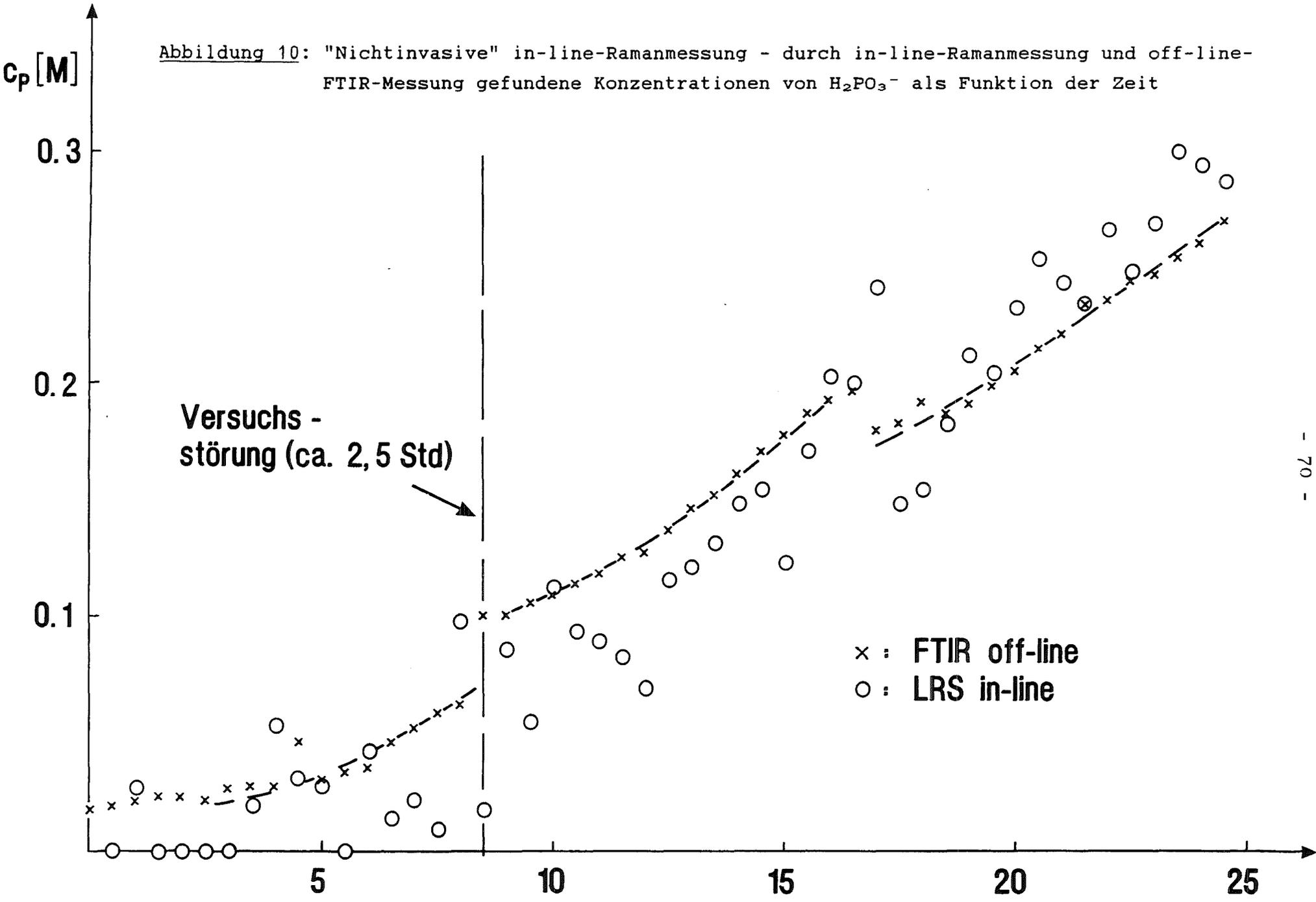


Abbildung 11: "Nichtinvasive" in-line-Ramanmessung - durch in-line-Ramanmessung und off-line-FTIR-Messung gefundene Konzentrationen von SO_4^{2-} als Funktion der Zeit

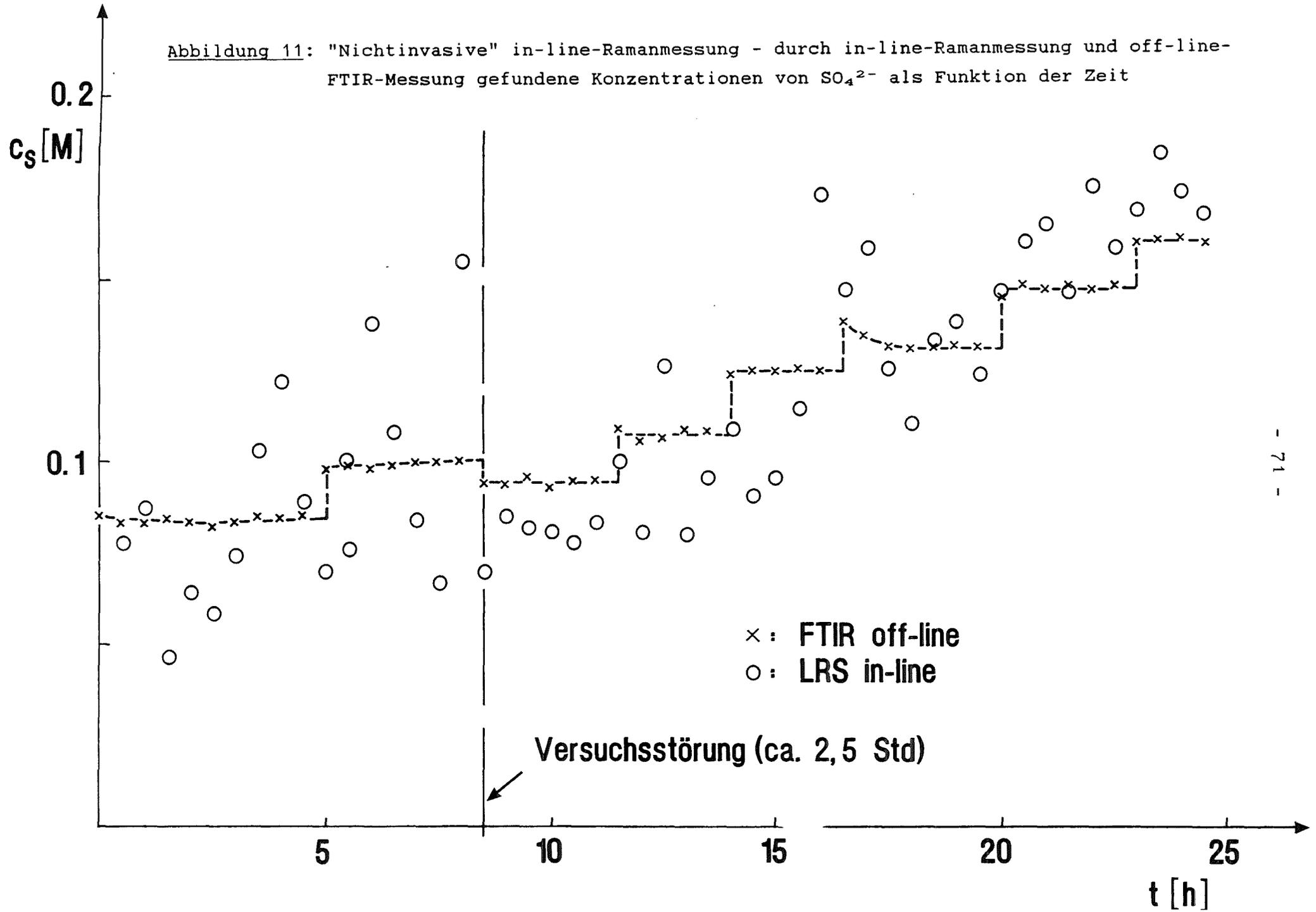


Abbildung 12: On-line-FTIR-Messung mit Ge-ATR-Kristall - Konzentrationen von H_2PO_2^- , H_2PO_3^- (off-line-FTIR-Messung) und von Ni^{2+} (potentiometrische Bestimmung) als Funktion der Zeit

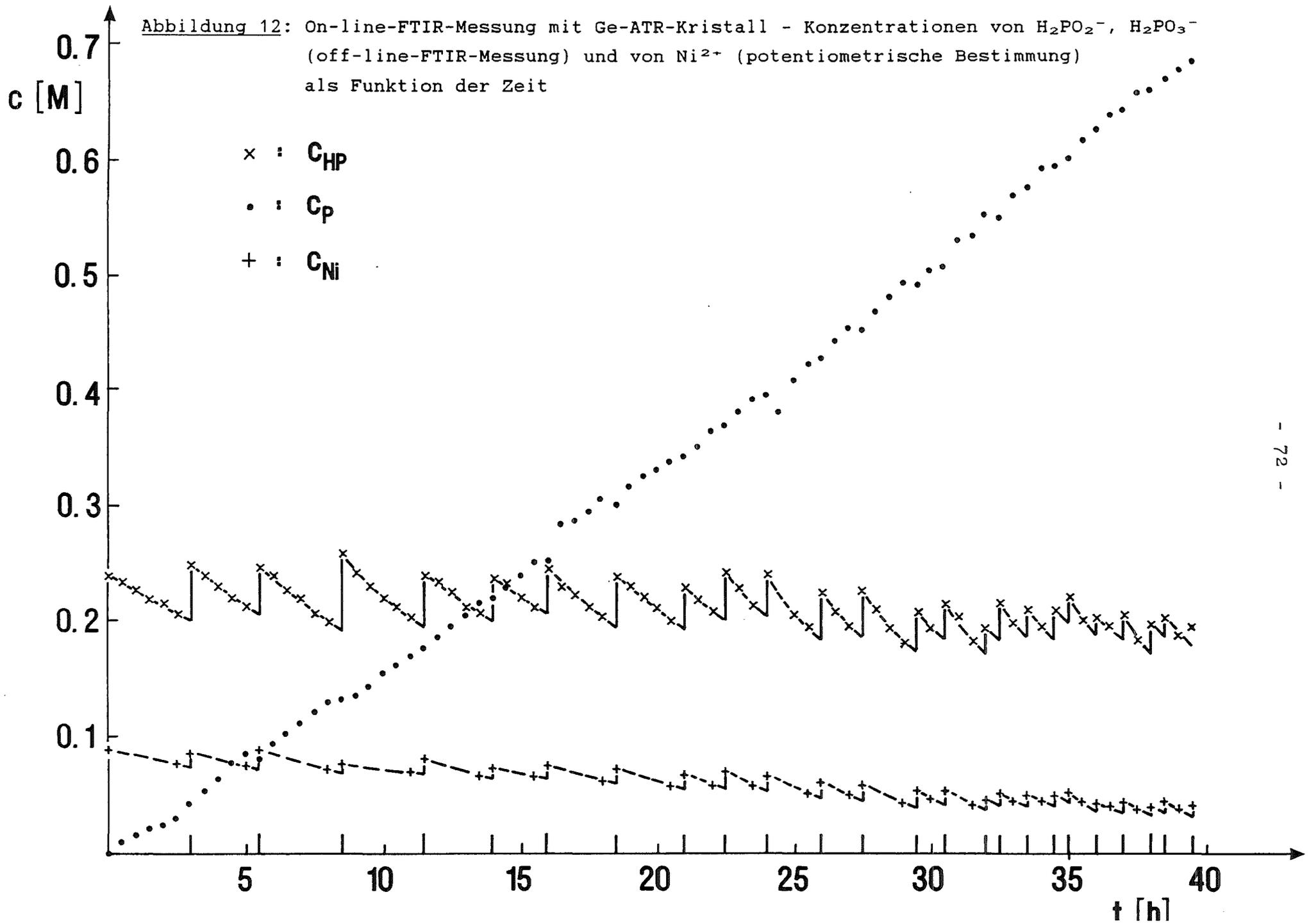


Abbildung 13: On-line-FTIR-Messung mit Ge-ATR-Kristall - Konzentrationen von SO_4^{2-} (off-line-FTIR-Messung) und von Ni^{2+} (potentiometrische Bestimmung) als Funktion der Zeit

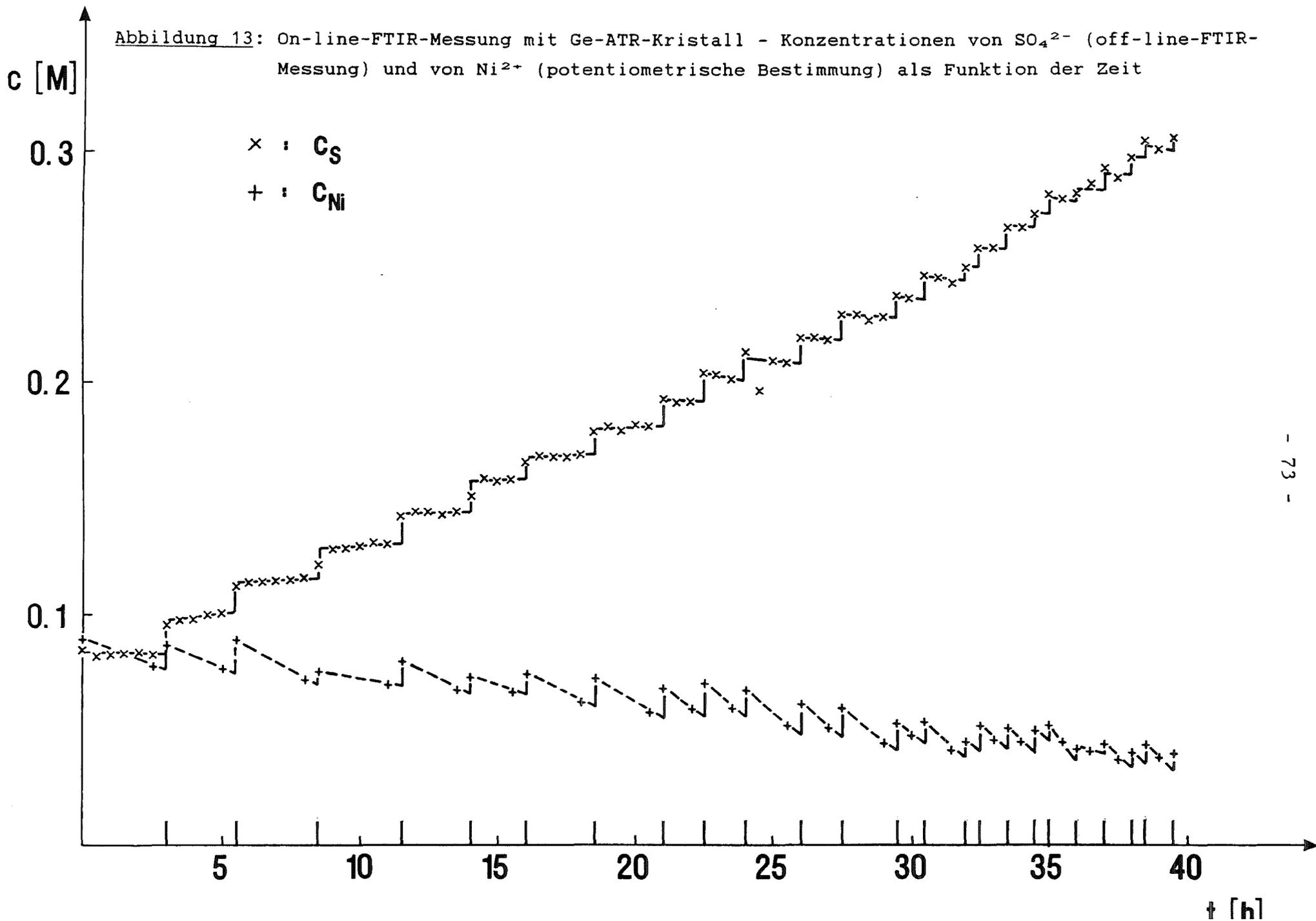


Abbildung 14: On-line-FTIR-Messung mit Ge-ATR-Kristall - molare Mengen an umgesetztem H_2PO_2^- (M_{HP}^{V}), Ni^{2+} (M_{Ni}^{V}) und an gebildetem H_2PO_3^- (M_{P}^{G}) als Funktion der Zeit

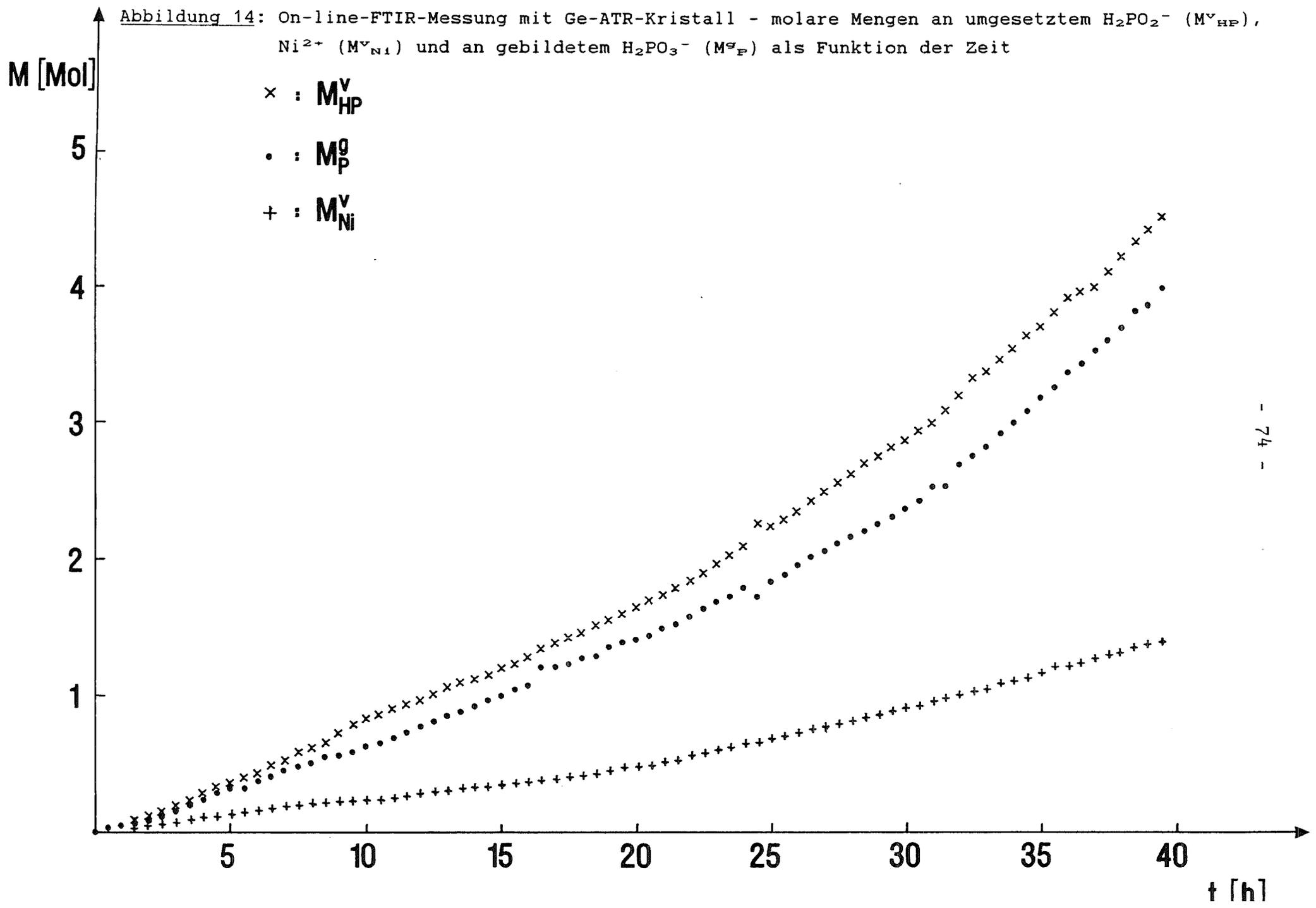


Abbildung 15: On-line-FTIR-Messung mit Ge-ATR-Kristall - Stoffkorrelationen $Q_1 = M_P^g / M_{HP}^v$ und $Q_2 = M_{HP}^v / M_{Ni}^v$ als Funktion der Zeit

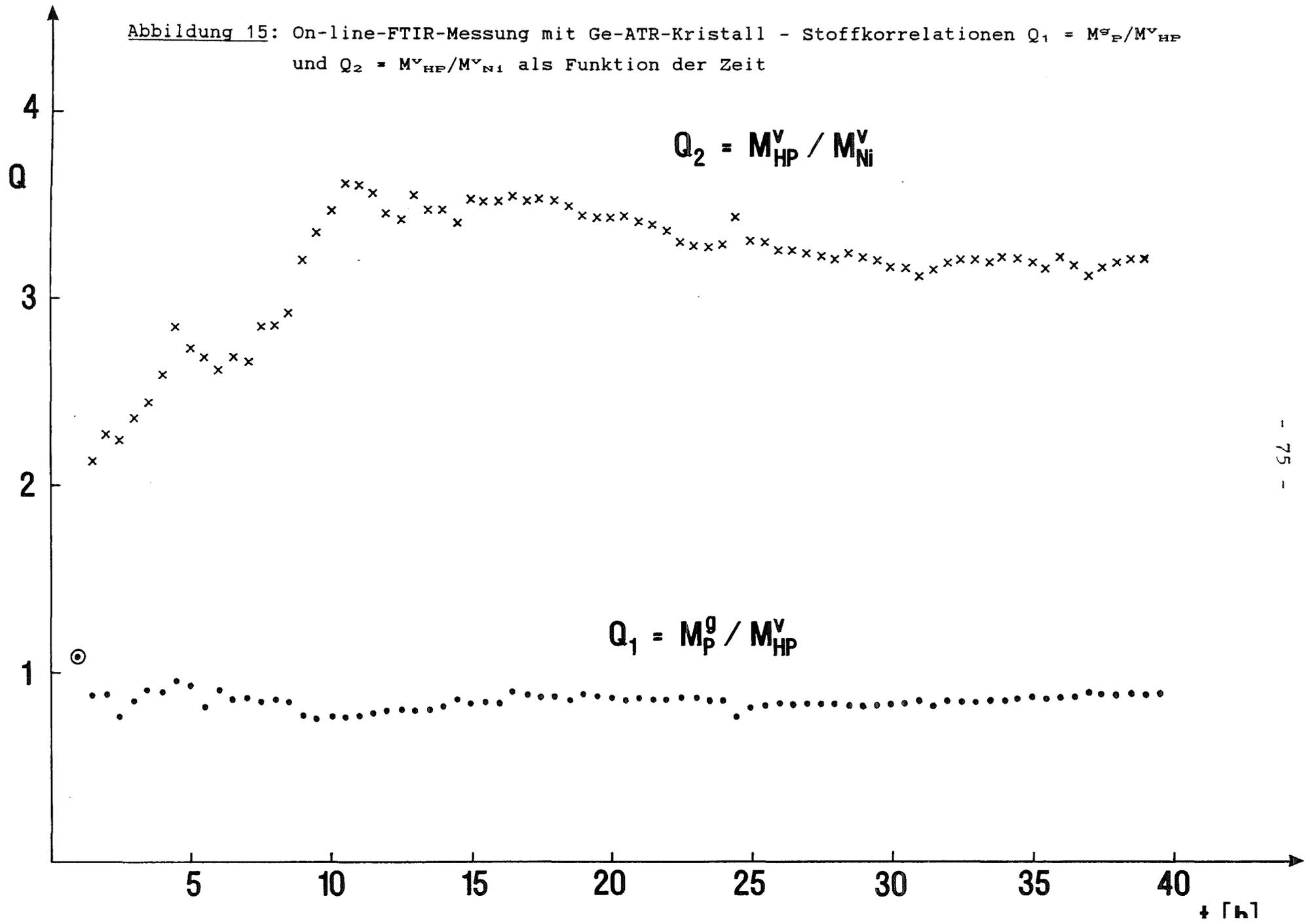


Abbildung 16: On-line-FTIR-Messung mit Chalkogenidfaser - durch on-line-und off-line-FTIR-Messung gefundene Konzentrationen von H_2PO_2^- als Funktion der Zeit

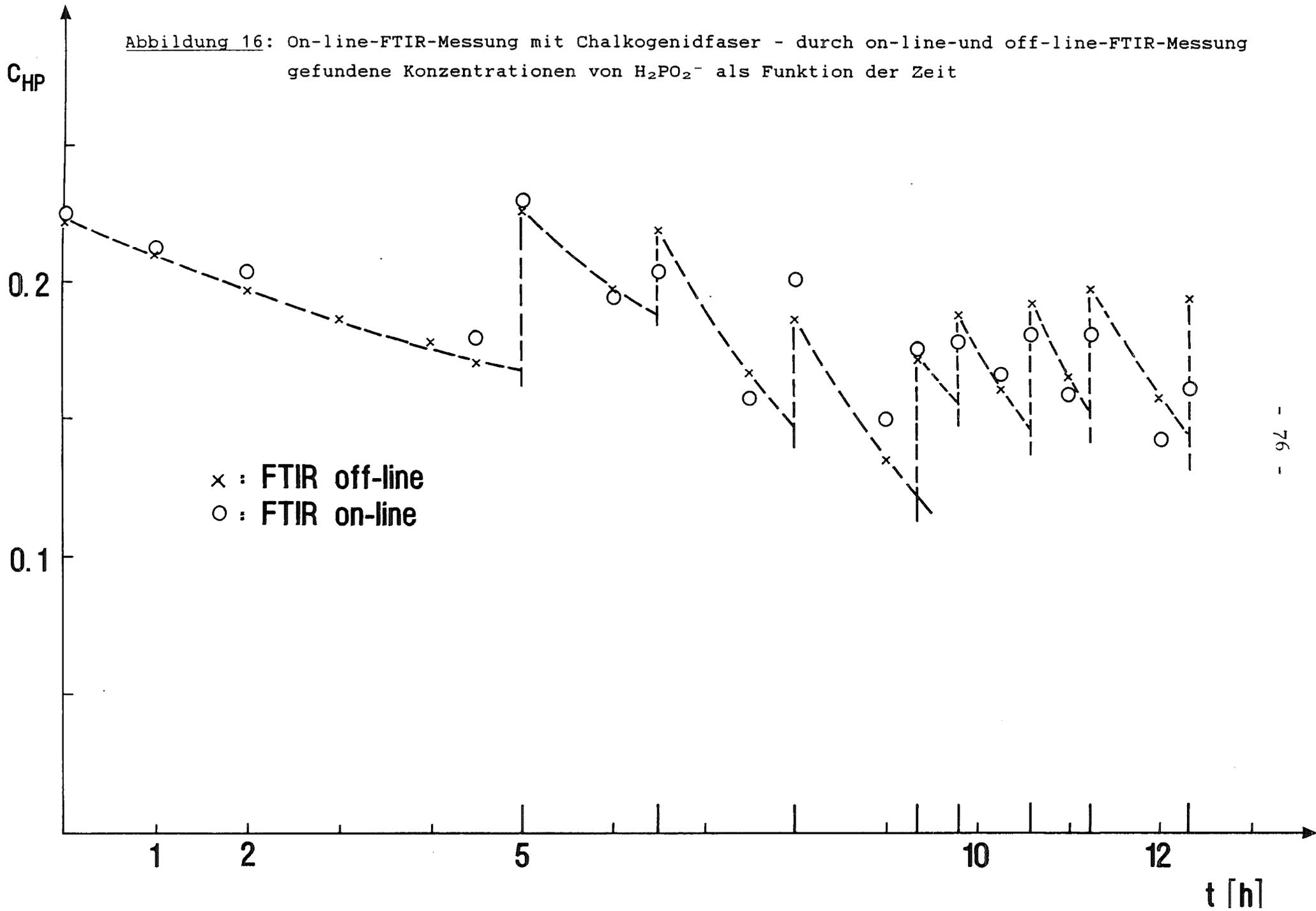


Abbildung 17: On-line-FTIR-Messung mit Chalkogenidfaser - durch on-line- und off-line-FTIR-Messung gefundene Konzentrationen von H_2PO_3^- als Funktion der Zeit

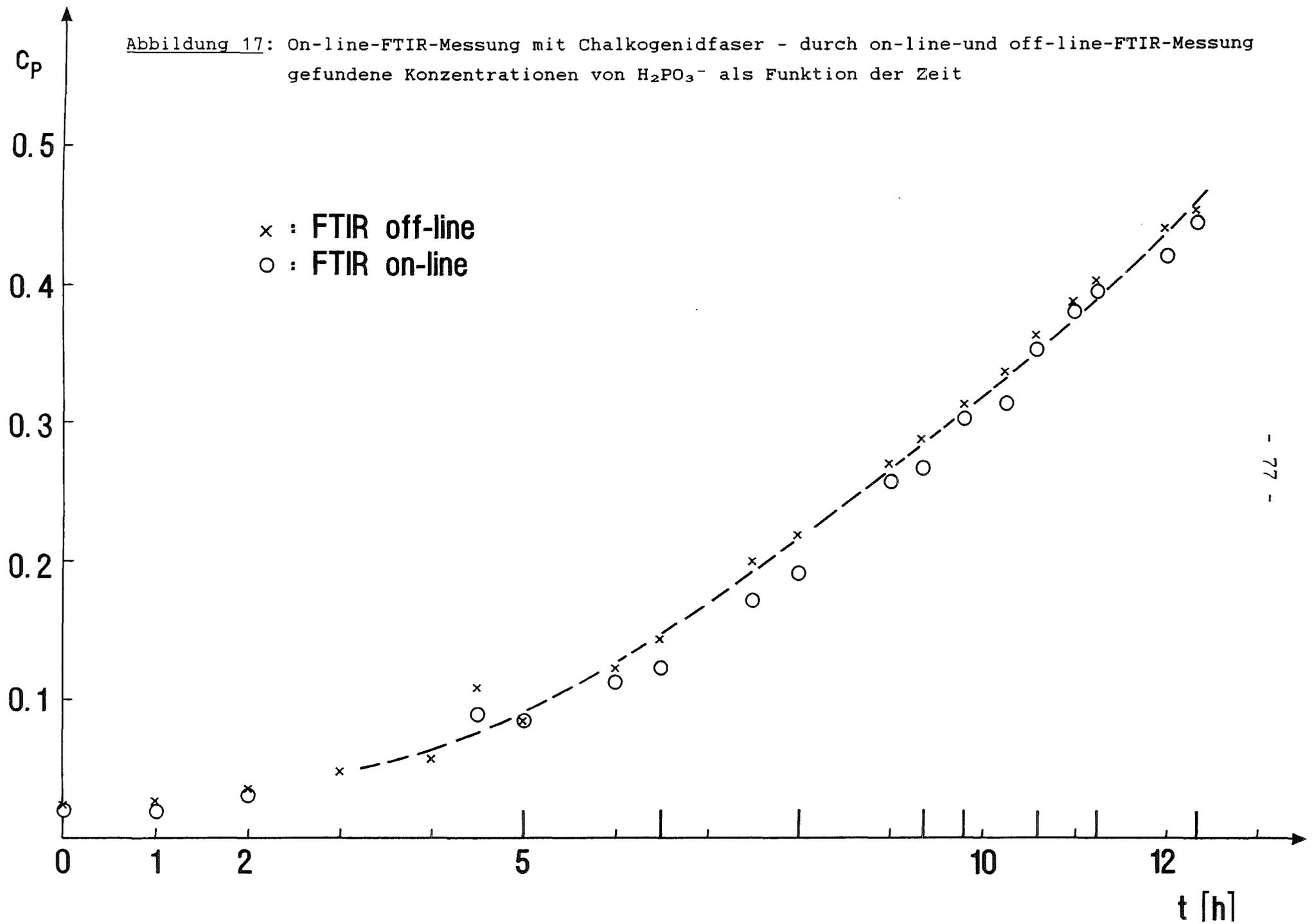


Abbildung 18: On-line-FTIR-Messung mit Chalkogenidfaser - durch on-line- und off-line-FTIR-Messung gefundene Konzentrationen von SO_4^{2-} als Funktion der Zeit

