



Application Note AN-PAN-1064

Überwachung organischer Additive in galvanischen Bädern mit Inline-Raman-Spektroskopie

Zu den Hauptfunktionen galvanischer Prozessbäder gehören die Oberflächenveredelung von Werkstücken und die Einstellung physikalischer Eigenschaften. Zu diesem Zweck werden regelmäßig Badzusätze (u.a. organische Additive) in unterschiedlichen Mengen zugegeben. Da sich die Badzusammensetzung durch das Einbringen der Werkstücke ständig ändert und ein Verbrauch stattfindet, ist eine genaue Überwachung der Konzentration der Badzusätze und Nachdosierung

notwendig, um die Qualität des Endprodukts auf höchstem Niveau zu gewährleisten. Diese Process Application Note stellt eine Methode zur genauen Inline-Analyse von **organischen Additiven** in galvanischen Bädern mit dem **2060 Raman Analyzer** von Metrohm Process Analytics vor. Dies ermöglicht eine Badkontrolle in Echtzeit und damit eine Steigerung der Produktionseffizienz, Produktqualität und Prozesssicherheit.

EINFÜHRUNG

Bei der Oberflächenbehandlung in der galvanischen Industrie werden Werkstücke (z. B. bestehend aus Kupfer (Cu)) mit einer dünnen Metallschicht (z. B. Nickel (Ni), Zink (Zn)) überzogen, um gewisse physikalischen Eigenschaften zu optimieren.

Zink und seine Legierungen (z. B. Zn/Ni) gehören zu den wichtigsten Materialien, die zum Schutz vor Korrosion verwendet werden. In erster Linie werden Zn-Ni-Legierungen verwendet, weil sie fünf- bis sechsmal stärker gegen Korrosion wirken als reines Zn [1].

Organische Additive werden der Elektrolytlösung im Bad zugesetzt, um den Abscheidungsprozess und damit die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern [2].

Komplexbildner werden verwendet, da sie mit den Metallionen in der Elektrolytlösung Komplexe bilden. Diese Komplexe tragen dazu bei, Metallionen in Lösung zu halten und ihre vorzeitige Ausfällung oder unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern. Amine zum Beispiel können in alkalischen Zn/Ni-Bädern als Komplexbildner wirken. Sie bilden stabile Komplexe mit Metallionen (z.B. Zn^{2+} und Ni^{2+}) und verhindern, dass diese mit anderen Ionen reagieren. Dies trägt dazu bei, das Abscheidungspotenzial zu kontrollieren, die Leitfähigkeit zu verbessern und die Dendritenbildung zu unterdrücken [3].

Traditionell wird die Konzentration von

Komplexbildnern in Galvanikbädern manuell überwacht. Dies ist ein mühsamer Prozess, bei dem Badproben entnommen und zur Analyse in ein Labor transportiert werden müssen.

Ein zeitlicher Abstand zwischen Probenentnahme und Analyse kann dazu führen, dass Ergebnisse verzögert vorliegen und somit kein schnelles Eingreifen in den Prozess bzw. eine Prozessregelung möglich ist.

Der Einsatz des 2060 Raman Analyzer löst diese Herausforderungen. Die Inline-Überwachung organischer Komponenten ist nahezu in Echtzeit möglich. Im Gegensatz zu herkömmlichen nasschemischen Methoden erfordert die Spektroskopie keine Probenvorbereitung und kann nahtlos in die galvanischen Prozessbäder integriert werden. Dies ermöglicht minutengenaue Einblicke in den Zustand des Bades und erleichtert eine Regelung des Prozessbades, indem organische Komponenten exakt zudosiert werden. Dies erhöht nicht nur die Effizienz, sondern trägt auch zur Sicherheit und Zuverlässigkeit des Galvanisierungsprozesses bei.

Der **2060 Raman Analyzer** kann über Lichtwellenleiter und eine Durchflussszelle an das galvanische Bad angeschlossen werden (**Abbildung 1**). Um die Vorteile der Multiplexfähigkeit zu nutzen (d.h. mehrere Bäder im Wechsel mit einem einzigen Analysator zu analysieren) können entweder bis zu fünf Messstellen

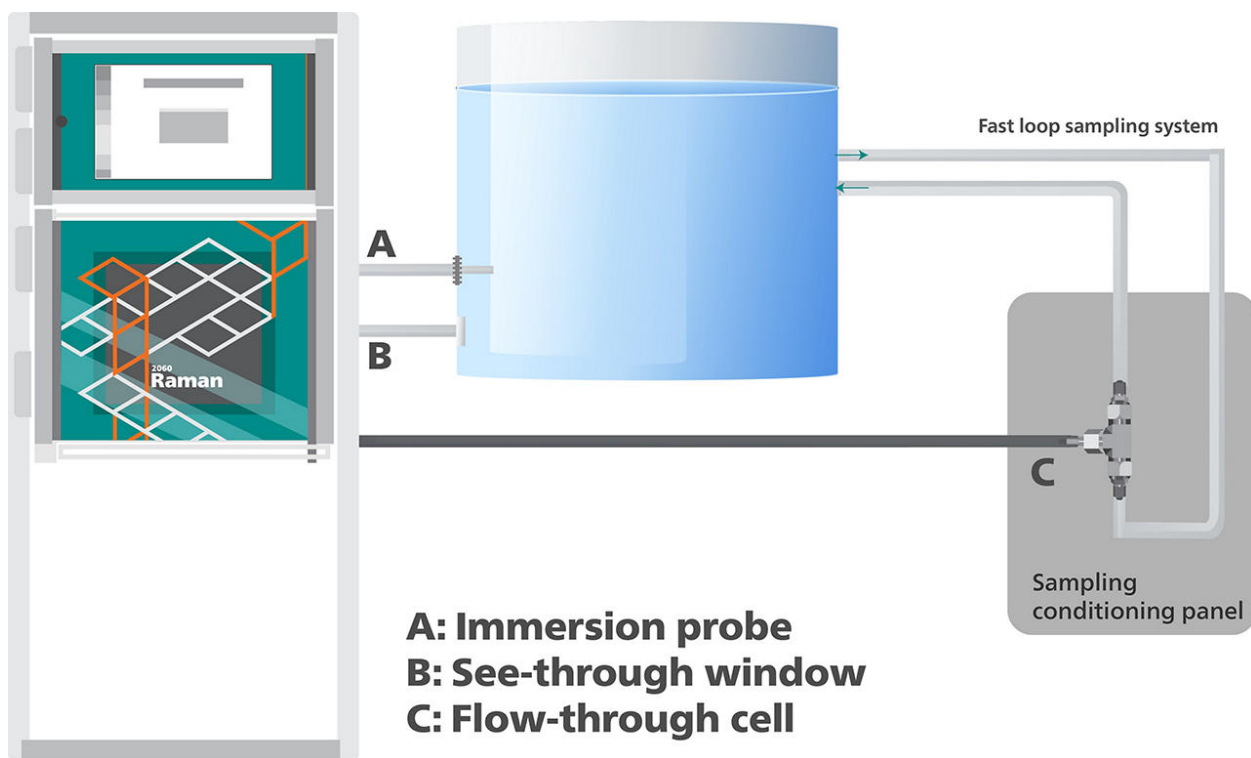


Abbildung 1. Abbildung eines typischen Messaufbaus mit drei verschiedenen Anschlussmöglichkeiten (A-C) an das Prozessbad zur kontinuierlichen Inline-/ Online-Überwachung mit dem 2060 Raman Analyzer.

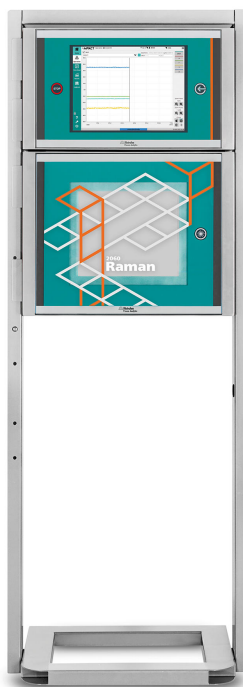


Abbildung 2. Der 2060 Raman Analyzer ist die ideale Lösung für die quantitative Inline-Analyse von Komplexbildnern in galvanischen Bädern.

ANWENDUNG

Für die automatisierte Analyse im Routinebetrieb wird die Applikation von Metrohm Process Analytics im Vorfeld entwickelt. Dazu werden Spektren mit dem 2060 Raman Analyzer aufgenommen (**Abbildung 2**). Die Spektren werden mit den Daten einer Referenzanalysemethode korreliert, um ein robustes Kalibriermodell zu erhalten. Das Kalibriermodell wird im Prozess automatisiert und

ohne weiteren Bedienereingriff verwendet. Der Anwender erhält die Ergebnisse der Konzentrationsmessung sowohl in tabellarischer Form als auch als Prozesstrenddiagramm (**Abbildung 3**). Die Werte können über eine Prozesskommunikationsschnittstelle an ein Prozessleitsystem übertragen werden.

Tabelle 1. Mit dem 2060 Raman Analyzer gemessene Prozessparameter in Galvanikbädern.

Konzentration [g/L]	
Organische Zusatzstoffe (Elektrolyte)	0–100 ± 0.5

ERGEBNISSE

Das Trenddiagramm in **Abbildung 3** zeigt die Ergebnisse der Inline-Raman-Analyse von organischen Additiven in einem galvanischen Bad im Vergleich zu einer manuell durchgeführten Referenzanalyse. Die Inline-Analyse ermöglicht den Herstellern eine schnellere Anpassung der Badzusammensetzung, wodurch eine Kosteneinsparung möglich wird.

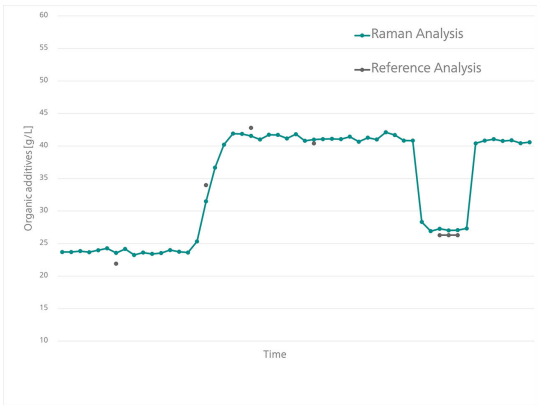


Abbildung 3. Trenddiagramm einer Inline-Raman-Messungen, die mit dem 2060 Raman Analyzer zur Bestimmung der organischen Additive durchgeführt werden können.

ANMERKUNGEN

Für die Methodenerstellung wird eine Referenzanalytik verwendet. Eine angemessene Anzahl von Proben, die die Prozessvariabilität abdecken, werden mit beiden Methoden (d. h. Primäranalytik und Raman) analysiert und daraus ein Raman-Modell erstellt. Anschließend wird eine

entsprechende Raman-Sonde in den Prozess implementiert, die reproduzierbar und robuste Ergebnisse liefern. Metrohm Process Analytics entwirft Sonden und die notwendige Probenvorbereitungslösungen, wodurch sich eine Gesamtlösung für die Prozessindustrie ergibt.

FAZIT

Die Raman-Spektroskopie ist eine einfach zu handhabende Analysetechnik, die Flüssigkeiten und Feststoffe innerhalb von Sekunden identifiziert. Der **2060 Raman Analyzer** von Metrohm Process Analytics ist ein leistungsstarker Raman-Prozessanalysator, der für die Überwachung einer Vielzahl Applikationen in verschiedenen Industrien, wie z.B. der

Galvanikindustrie, entwickelt wurde. Zusammen mit der Vision- und IMPACT-Software von Metrohm Process Analytics kann der **2060 Raman Analyzer** eingesetzt werden, um Ergebnisse in Echtzeit zu erhalten, die Produktivität zu steigern und die Produktionskosten zu senken.

ZUGEHÖRIGE ANWENDUNGSHINWEISE

- AN-PAN-1012 Online-Analyse des Nickelionen- und Hypophosphitgehalts in Bädern zur stromlosen Vernickelung
- AN-PAN-1018 Bestimmung von Säuren, Basen und Aluminium: Galvanische Industrie – Metalloberflächenbehandlung
- AN-T-223 Analyse von Galvanikbädern

VORTEILE DER RAMAN-SPEKTROSKOPIE

- **«Echtzeit»-Feedback** aus der Raman-Messung gewährleistet eine schnelle Regelung und optimale Prozesszustände.
- **Früherkennung** von Abweichungen in Produktionsprozessen.
- **Mehrere Parameter** in einer einzigen Messung.
- Einzigartige Raman-Spektren, die neben der quantitativen Messung zusätzlich als spezifische Fingerabdrücke zur **Materialidentifikation** dienen.



REFERENZEN

1. Leiden, A.; Kölle, S.; Thiede, S.; et al. Model-Based Analysis, Control and Dosing of Electroplating Electrolytes. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2020**, *111* (5), 1751–1766. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06190-0>.
2. Gezerman, A. O. Effects of Novel Additives for Zinc-Nickel Alloy Plating. *Eur. J. Chem.* **2019**, *10*, 118–124. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.10.2.118-124.1834>.
3. Son, B.-K.; Choi, J.-W.; Jeon, S.-B.; et al. Concentration Influence of Complexing Agent on Electrodeposited Zn-Ni Alloy. *Appl. Sci.* **2023**, *13* (13), 7887. <https://doi.org/10.3390/app13137887>.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

GERÄTEKONFIGURATION



2060 Raman Analyzer

Der **2060 Raman Analyzer** ist ein zerstörungsfreier Inline-Prozessanalysator, der die Raman-Spektroskopie für eine genaue Prozessüberwachung in Echtzeit nutzt. Dank seiner Selbstüberwachungsfunktionen, seines Spektrometers mit hohem Durchsatz und seiner dauerhaften Laserstabilität bietet er sofortige Erkenntnisse zur chemischen Zusammensetzung und ermöglicht rechtzeitige Anpassungen für eine optimale Prozesssteuerung, um eine gleichbleibende Produktqualität zu gewährleisten und die allgemeine Betriebseffizienz zu steigern.

An das Analysengerät können bis zu 5 Sonden und/oder Durchflusszellen angeschlossen werden. Mit Hilfe der integrierten proprietären Software können alle 5 Kanäle unabhängig voneinander konfiguriert werden.