



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 684714 A5

⑤① Int. Cl.⁵: G 01 N 30/96
B 01 J 45/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 943/92

㉔ Anmeldungsdatum: 25.03.1992

㉔ Patent erteilt: 30.11.1994

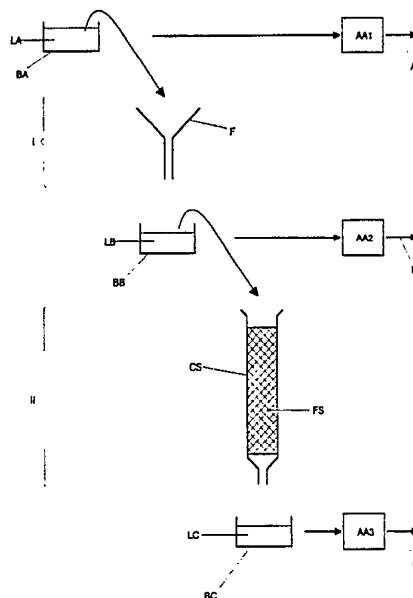
㉔ Patentschrift veröffentlicht: 30.11.1994

㉔ Inhaber:
Siemens-Albis Aktiengesellschaft, Zürich

㉔ Erfinder:
Müller, Rudolf, Winterthur
Venclik, Ivan, Arni-Islisberg

⑤④ Verfahren zum Bestimmen der Konzentration von komplexierten Metall-Ionen in einer Lösung.

⑤⑦ Das Verfahren besteht darin, die Konzentration (C) von stark komplexierten Metall-Ionen in einer Lösung (LA) zu bestimmen. Dazu wird die Lösung (LA) in eine Chromatographiesäule (CS) gegeben, die einen Füllstoff (FS) enthält, der eine kleinere Komplexkonstante als die stark komplexierten und eine grössere Komplexkonstante als die schwach komplexierten Metall-Ionen in der Lösung (LA) aufweist. Damit enthält die aus der Chromatographiesäule (CS) gewonnene Lösung (LC) nur noch Metallkomplexe, die eine grössere Komplexkonstante aufweisen als die des Füllstoffes (FS) in der Chromatographiesäule (CS). Die Konzentration (C) der Metallkomplexe in der Lösung (LC) wird anschliessend mit Hilfe einer Messvorrichtung (M3) bestimmt. Soll die Konzentration der schwach gebundenen Metall-Ionen in der Lösung (LA) bestimmt werden, so wird diese in einem Filter (F) gefiltert und erst dann der Chromatographiesäule (CS) übergeben. Die durch die Filtrierung entstehende Lösung (LB), deren Metall-Ionen-Konzentration (B) mit Hilfe einer Messvorrichtung (AA2) bestimmt wird, kann die Konzentration der schwach komplexierten Metall-Ionen durch Differenzbildung der Konzentrationen (B) und (C) berechnet werden.



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie eine Anwendung des Verfahrens.

In der industriellen Fertigung laufen häufig chemische Prozesse ab – wie beispielsweise beim Ätzen von Leiterplatten –, bei denen die verwendeten Ausgangssubstanzen wohldosiert beigegeben werden müssen, damit die im Prozess entstehenden Lösungssubstanzen entweder möglichst einfach und schnell regeneriert oder aber umweltschonend entsorgt werden können. Um die Dosierung der Ausgangssubstanzen genau abstimmen zu können, müssen die Konzentrationen der verschiedenen Substanzen in der entstehenden Lösung genau bestimmt werden. Insbesondere stellt die bei dem erwähnten Beispiel der Leiterplattenätzung entstehende Lösung, die sowohl schwach als auch stark komplexierte Metall-Ionen enthält, für die Umwelt eine hohe Belastung dar. Besonders die Konzentrationen der stark komplexierten Metall-Ionen, die eine hohe Stabilität aufweisen und demzufolge nur mit zusätzlichen Verfahren eliminiert werden können, müssen genau überwacht und möglichst vom Prozessbeginn an klein gehalten werden. Wird die Konzentration der komplexierten Metall-Ionen in der zu entsorgenden Lösung bestimmt, so können die Ausgangssubstanzen des chemischen Prozesses in der Weise gewählt werden, dass die Lösung keine oder nur wenige, komplexierte Metall-Ionen enthält.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Bestimmen der Konzentrationen von verschiedenartig vorkommenden, sowohl komplexierten als auch nichtkomplexierten Metall-Ionen in einer Lösung anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angegebenen Massnahmen gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sowie eine Anwendung sind in weiteren Ansprüchen angegeben.

Das erfinderische Verfahren weist folgende Vorteile auf: Durch die im Verfahren erhaltenen Werte für verschiedene Konzentrationen von komplexierten und nicht-komplexierten Metall-Ionen in der durch einen chemischen Prozess entstandenen Lösung können die im chemischen Prozess verwendeten Ausgangssubstanzen derart dosiert werden, dass möglichst kleine Mengen der komplexierten – insbesondere die Umwelt belastenden stark komplexierten – Metall-Ionen entsorgt werden müssen. Auch die Entsorgung gestaltet sich mit Hilfe der durch das Verfahren gewonnenen Information über die Konzentration der in der Lösung vorhandenen umweltschädlichen Substanzen entsprechend effizient, denn auch hier können zur Bindung oder zur Zerstörung der schädlichen Substanzen benötigte Mittel wohldosiert eingesetzt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Sie zeigt ein Verfahren zum Bestimmen von Konzentrationen verschiedenartig komplexierter Kupfer-Ionen in einer Lösung.

Im einzelnen sind zwei wesentliche Verfahrensschritte I und II eines Verfahrens zur Bestimmung

von Kupfer-Konzentrationen A, B und C von in Behältern BA, BB und BC enthaltenen Lösungen LA, LB und LC dargestellt. Während im ersten Verfahrensschritt I ein Filter F benötigt wird, kommt im zweiten Verfahrensschritt II eine Chromatographiesäule CS, die mit einem Füllstoff FS gefüllt ist, zum Einsatz. Zwischen den Verfahrensschritten I und II und vor dem ersten bzw. nach dem zweiten Verfahrensschritt I bzw. II sind Messvorrichtungen AA1 bis AA3 vorgesehen, mit denen die Konzentrationen A, B bzw. C der Lösungen LA, LB bzw. LC bestimmt werden. Die Messvorrichtungen AA1 bis AA3 sind beispielsweise nach dem bekannten und häufig eingesetzten Atomabsorptionsverfahren arbeitende Messanordnungen zum Bestimmen von Stoffkonzentrationen in Stoffgemischen oder Lösungen.

Die im Behälter BA enthaltene Lösung LA wird als Probe einem zu untersuchenden Abwasser entnommen, das beispielsweise als unerwünschtes Endprodukt aus einem zum Ätzen von Leiterplatten verwendeten Prozess hervorgeht. Da beim Ätzen von Leiterplatten vorwiegend Kupfer von Leiterplatten entfernt werden muss, ist es naheliegend, dass auch im Abwasser des Ätzprozesses Kupfer enthalten ist. In welcher Form und Menge dieses jedoch vorhanden ist, kann nicht ohne weiteres angegeben werden und muss deshalb analytisch bestimmt werden. Anhand der durch die Messungen erhaltenen Werte kann in einem gewissen Mass wiederum der Prozessablauf beeinflusst werden, d.h. das Ätzverfahren kann mit Hilfe der für das Abwasser bzw. für die Lösung LA ermittelten Kupfer-Konzentrationen A, B und C optimiert werden. Dies muss insbesondere dann vorgenommen werden, wenn umweltgefährdende Substanzen – wie stark komplexierte Kupfer-Ionen – in der Lösung LA vorhanden sind. Aber auch bereits schwach komplexierte Kupfer-Ionen oder an Schwebestoffe gebundenes Kupfer soll gemessen werden, damit auch diese schwermetallhaltigen Substanzen unter Kontrolle gehalten und gezielt aus dem Abwasser entfernt werden können.

Wird nun vor dem ersten Verfahrensschritt I die Kupferkonzentration A mit Hilfe des Atomabsorptionsverfahrens in der Messvorrichtung AA1 bestimmt, so erhält man die Menge des in der Lösung LA gesamthaft vorhandenen Kupfers. Im Verfahrensschritt I wird nun das an Schwebestoffe gebundene Kupfer durch Filtrieren der Lösung LA im Filter F eliminiert. Dies führt zu der im Behälter BB enthaltenen Lösung LB. In diesem Stadium des Verfahrens wird auch hier mit Hilfe des Atomabsorptionsverfahrens die Kupferkonzentration bestimmt. Die erhaltene Konzentration B entspricht der Kupferkonzentration in der Lösung LA ohne das an Schwebestoffe gebundene Kupfer.

Im zweiten Verfahrensschritt II wird die im Behälter BB enthaltene Lösung LB in die mit dem Füllstoff FS gefüllte Chromatographiesäule CS gegeben, um sowohl die schwach komplexierten als auch die in der Lösung LB einzeln vorkommenden Kupfer-Ionen zu eliminieren. Dies wird durch die Wahl der Komplexkonstanten des in der Chromatographiesäule CS enthaltenen Füllstoffes FS erreicht: Ist die Komplexkonstante des Füllstoffes FS kleiner als die der stark komplexierten und grösser als die

der schwach komplexierten Kupfer-Ionen, so werden alle schwach komplexierten Kupfer-Ionen in der Chromatographiesäule CS zurückgehalten und alle stark komplexierten Kupfer-Ionen passieren die Chromatographiesäule CS. Als Komplexbildner wird – nicht nur in Leiterplattenätzverfahren – häufig Ethylendiamintetraacetat (EDTA) eingesetzt, das einer der stärksten bekannten Komplexbildner ist. EDTA bildet mit Metall-Ionen Chelatkomplexe, die aufgrund ihrer oktaedrischen Struktur besonders stabil und deshalb auch schwer biologisch abbaubar sind. Mit Kupfer bildet das EDTA einen Komplex mit einer Komplexkonstanten 18, was bedeutet, dass die Komplexkonstante des Füllstoffs FS kleiner als 18 sein muss, damit in der Lösung LC nur noch Cu-EDTA-Komplexe oder andere Komplexe, die eine Komplexkonstante von 18 oder höher aufweisen, vorkommen. Ein solcher Füllstoff FS ist beispielsweise Iminodiessigsäure, die für Kupfer eine Komplexkonstante von 16 aufweist.

Die im Behälter BC aufgefangene Lösung LC wird der Messvorrichtung M3 zugeführt, mit der die Konzentration C, d.h. die Konzentration des stark komplexierten Kupfers in der Lösung LC, bestimmt wird.

Die drei ermittelten Konzentrationen A, B und C bilden die Grundlage, um weitere wesentliche Konzentrationen D und E berechnen zu können. So ergibt sich erstens die Kupferkonzentration D, die das an die Schwebestoffe gebundene Kupfer repräsentiert, aus der Differenz zwischen den Konzentrationen A und B. Zweitens erhält man die Konzentration E, welche die schwach komplexierten Kupfer-Ionen repräsentiert, aus der Differenz zwischen den Konzentrationen B und C.

Zur Unterscheidung von mehreren unterschiedlich stark komplexierten Metall-Ionen in der Lösung LA werden mehrere Chromatographiesäulen CS mit Füllstoffen FS, die unterschiedliche Komplexkonstanten aufweisen, verwendet. Werden beispielsweise drei Chromatographiesäulen CS, die Füllstoffe FS mit Komplexkonstanten 8, 14 und 16 aufweisen, verwendet, so können die Konzentrationen der verschieden stark komplexierten Metall-Ionen bestimmt werden. Es wird also nicht nur zwischen stark und schwach komplexierten Metall-Ionen unterschieden, sondern auch zwischen schwach, mittel und stark komplexierten Metall-Ionen.

Sollen nur die stark komplexierten Metall-Ionen in der Lösung LA bestimmt werden, so kann auf den ersten Verfahrensschritt I verzichtet werden und die Lösung LA direkt der Chromatographiesäule CS zugeführt werden. Da nur stark komplexierte Metall-Ionen die Chromatographiesäule CS passieren, kann auch hier die Konzentration C mit der nach dem Atomabsorptionsverfahren arbeitenden Messvorrichtung AA3 bestimmt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist nicht nur zum Bestimmen der Konzentration von durch komplexierte Kupfer-Ionen gebildeten Komplexen anwendbar. Vielmehr kann das Verfahren ganz allgemein zur Konzentrationsbestimmung von komplexierten Metall-Ionen in Lösungen eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bestimmen der Konzentration (C) von komplexierten Metall-Ionen in einer Lösung (LA) mit Hilfe einer Messvorrichtung (AA3), dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung (LA) in mindestens eine Chromatographiesäule (CS) mit einem Füllstoff (FS) gegeben wird, der eine Komplexkonstante aufweist, deren Wert zwischen der Komplexkonstanten der stark komplexierten und der schwach komplexierten Metall-Ionen der Lösung (LA) liegt und dass die Konzentration (C) von die Chromatographiesäule (CS) passierenden, stark komplexierten Metall-Ionen in einer durch das Chromatographieverfahren erhaltenen Lösung (LC) anschliessend mit der Messvorrichtung (AA3) bestimmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mit Hilfe mehrerer Chromatographiesäulen (CS) mit Füllstoffen (FS) unterschiedlicher Komplexkonstanten die Konzentrationen (C) von mehreren unterschiedlich stark komplexierten Metall-Ionen in der Ausgangslösung (LA) bestimmt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Bestimmen der Konzentration von schwach komplexierten Metall-Ionen in der Lösung (LA) vor der zum Bestimmen der Konzentration (C) vorgenommene Isolierung der in der Lösung (LA) vorkommenden stark komplexierten Metall-Ionen mit der Chromatographiesäule (CS) die Lösung (LA) in einem Filter (F) gefiltert wird und in der den Filter (F) passierenden Lösung (LB) die Metall-Ionen-Konzentration (B) mit einer Messvorrichtung (AA2) bestimmt wird und dass die Konzentration der schwach komplexierten Metall-Ionen in der Lösung (LA) aus der Differenz zwischen den Konzentrationen (B) und (C) berechnet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass zum Bestimmen der Konzentration von an Schwebestoffe gebundenen Metall-Ionen in der Lösung (LA) vor der zum Bestimmen der Konzentration (B) vorgenommenen Filtrierung der Lösung (LA) eine Konzentration (A) von in der Lösung (LA) vorhandenen Metall-Ionen mit einer Messvorrichtung (AA1) bestimmt wird und dass die Konzentration von an Schwebestoffe gebundenen Metall-Ionen in der Lösung (LA) aus der Differenz zwischen den Konzentrationen (B) und (A) berechnet wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Iminodiessigsäure als Füllstoff (FS) verwendet wird.

6. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Bestimmen der Konzentration oder der Konzentrationen von einem Metall-Ion oder mehreren Metall-Ionen in Abwässern.

