

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 910**

51 Int. Cl.:

**C25D 21/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2006 E 06025569 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **18.06.2008 EP 1932953**

54 Título: **Procedimiento galvánico con análisis del baño electrolítico mediante una extracción en fase sólida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.02.2013**

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
ERASMUSSTRASSE 20  
10553 BERLIN, DE**

72 Inventor/es:

**BARTHELMES, JÜRGEN;  
RÜTHER, ROBERT;  
LAGORCE-BROC, FLORENCE;  
KURTZ, OLAF;  
SPRENGER, OLEG;  
SAINZ-VILA, MARTA;  
MORITZ, THOMAS y  
GAIDA, JOSEF**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 394 910 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento galvánico con análisis del baño electrolítico mediante una extracción en fase sólida

### 5 **Sector del invento**

El presente invento se refiere a un procedimiento para la deposición galvánica de una capa metálica a partir de un baño electrolítico, siendo vigilada la concentración de por lo menos dos componentes del baño electrolítico con ayuda de una columna para la extracción en fase sólida.

10

### **Antecedentes del invento**

La deposición galvánica de capas metálicas a partir de baños electrolíticos se utiliza industrialmente en múltiples casos. En este caso, el baño electrolítico contiene, junto a un compuesto del metal que debe de ser depositado o de los metales que deben de ser depositados, por regla general otros componentes adicionales, que son necesarios para la realización del procedimiento de deposición y para el mejoramiento de la calidad de la capa metálica depositada. En el caso de estas sustancias se trata de ciertos compuestos orgánicos. Ejemplos de tales componentes son agentes refinadores de granos, agentes humectantes, aditivos abrillantadores, agentes formadores de complejos y agentes inhibidores. Estos componentes, en el caso de la realización del procedimiento de deposición, por lo general son consumidos, destruidos o abstraídos del baño mediante separación por arrastre de un modo más o menos rápido. La concentración de los componentes disminuye por lo tanto de un modo más o menos rápido en el transcurso del tiempo. Con el fin de hacer posible una realización óptima del procedimiento de deposición a lo largo de un prolongado período de tiempo, es necesario, por lo tanto, vigilar la concentración de uno o varios componentes del baño electrolítico y reemplazar la cantidad consumida o respectivamente destruída del o los componente(s) según sea necesario mediante aportación de nuevas cantidades del o los componente(s) al baño electrolítico.

15

20

25

30

35

40

45

La vigilancia de la concentración del o de los componente(s) de un baño electrolítico requiere la determinación de la concentración del o de los componentes en el baño electrolítico en intervalos cronológicos regulares. Hasta ahora esto se efectúa en muchos casos sacando manualmente muestras individuales del baño electrolítico y sometiendo a éstas a un análisis químico y/o físico, eventualmente después de un enriquecimiento y de una purificación de las muestras. En este caso, las etapas individuales del análisis, de separación de los aditivos, de purificación y de determinación de la concentración, se llevan a cabo por separado entre ellas. Junto a la dedicación aumentada de tiempo y a los costes suplementarios resultantes, el resultado está a disposición para una valoración tan sólo de un modo considerablemente retrasado en el tiempo. El objetivo de garantizar una seguridad aumentada de los procesos y de hacer posible una rápida intervención, en el caso de que se modifiquen las concentraciones o respectivamente las relaciones de concentraciones, o de que se enriquezcan ciertos productos de descomposición de los materiales aditivos en el electrolito, sólo se puede conseguir de un modo muy limitado, si es que se puede conseguir de algún modo. Frecuentemente, en el lugar de la fabricación y por consiguiente en el lugar de la toma de muestras no existe la posibilidad de llevar a cabo un correspondiente análisis del baño en un momento próximo. El explotador de la instalación de producción depende, por consiguiente, por regla general, en lo que respecta a la realización de los análisis, que son inmensamente importantes para el control de los procesos y de la calidad de sus productos, de la ayuda y del planificación cronológica de unas terceras personas, siempre y cuando que él no quiera invertir en las correspondientes instalaciones de análisis y en un personal cualificado.

### **Estado de la técnica**

La extracción en fase sólida (en inglés "Solid Phase extraction", SPE) constituye el método más ampliamente propagado para el enriquecimiento y la purificación de muestras, es decir el método de preparación previa de las muestras, para la moderna cromatografía en fase líquida. Él se emplea en particular para el análisis de sustancias activas farmacéuticas y en la técnica del medio ambiente para el enriquecimiento de las sustancias que deben de ser determinadas en la analítica de las aguas.

50

55

Para esto, los componentes que deben de ser extraídos se enriquecen sobre unos adsorbentes especiales y a continuación se eluyen con un disolvente. A los cartuchos empleados en este caso se les puede aplicar facultativamente un vacío.

60

La extracción en fase sólida tiene, frente a la extracción de líquido-líquido (LLE), la gran ventaja de que ella se puede realizar con unos volúmenes muchísimo más pequeños de disolventes, y de esta manera se consigue una concentración más alta del analito en un tiempo más breve. Además de esto, la separación, en comparación con la LLE, es más completa, puesto que la elección del adsorbente y del eluyente hace posible una amplia gama de polaridades y una extracción óptima de los componentes deseados de la solución.

65

De acuerdo con el estado de la técnica, el enriquecimiento y la purificación de las muestras, que se han mencionado más arriba se llevan a cabo como una etapa realizada por separado antes de la separación propiamente dicha y de la determinación de las sustancias interesantes. Esta separación y esta determinación se llevan a cabo

frecuentemente mediante una subsiguiente cromatografía en fase líquida (p.ej. una HPCL o UPLC), es decir que la preparación previa de las muestras y la determinación propiamente dicha se llevan a cabo en varias etapas consecutivas.

5 D'Urzo y colaboradores (Journal of Electrochemical Society, 152, 2005, página C243 y página C697) describen la vigilancia de dos clases de aditivos orgánicos en baños de cobre de carácter ácido mediante una extracción en fase sólida y un análisis por HPLC, que abarca las siguientes etapas:

- 10 (a) una toma de muestras del baño para la deposición de capas de cobre
- (b) una extracción en fase sólida de los dos aditivos que deben de ser determinados en una etapa con un material de columna constituido a base de estireno / divinil-benceno,
- 15 (c) una separación de los aditivos mediante una HPLC
- (d) una determinación cuantitativa de los aditivos mediante una espectrometría de rayos UV.

Johnson y colaboradores (Metal Finishing, octubre de 1985, página 49) describen la determinación de tres componentes orgánicos, que se utilizan como aditivos en baños de estaño de carácter ácido, mediante

- 20 (a) una toma de muestras
- (b) una extracción en fase sólida
- 25 (c) una separación por HPLC
- (d) una detección por rayos UV.

30 En el caso de estos métodos es desventajosa la utilización de una complicada etapa de HPLC (cromatografía de fase líquida de alto rendimiento) para la separación de los compuestos orgánicos antes de su determinación cuantitativa.

35 La vigilancia casi continua de un proceso galvanotécnico es rentable cuando las condiciones de los procesos y/o del baño se modifican de una manera más rápida que aquella en que éstas pueden ser detectadas con los habituales métodos manuales de análisis y de automatización. Esto es válido en particular para unos procesos con un estrecho intervalo de concentraciones, pequeños volúmenes de los baños y altos caudales de paso (una alta velocidad de deposición, un arrastre de entrada y salida).

### 40 **Descripción del invento**

El invento se basa en la misión de poner a disposición un procedimiento para la deposición galvánica de una capa metálica a partir de un baño electrolítico, en el que se puede vigilar de un modo sencillo la concentración de por lo menos dos componentes del baño electrolítico. En particular, debe de ser posible realizar la determinación de la concentración de los por lo menos dos componentes en un breve período de tiempo y mediando utilización de pequeños volúmenes de disolventes. De esta manera debe de ser posible la vigilancia casi continua de la concentración de los por lo menos dos componentes. Además de esto, debe de ser posible vigilar la concentración de varios componentes casi simultáneamente.

50 Los problemas planteados por estas misiones se resuelven mediante un procedimiento para la deposición galvánica de una capa metálica a partir de un baño electrolítico, vigilándose las concentraciones de por lo menos dos componentes del baño electrolítico mediante el recurso de que se llevan a cabo las siguientes etapas: (a) se toma una muestra del baño electrolítico; (b) la muestra se aporta a una columna para la extracción en fase sólida, que contiene un sorbente sólido; (c) la columna se somete a un proceso de lavado con un primer eluyente, permaneciendo dentro de la columna los por lo menos dos componentes y siendo eluidos desde la columna los componentes indeseados; (d) los por lo menos dos componentes se eluyen desde la columna mediante un segundo eluyente; (e) se determinan las concentraciones de los por lo menos dos componentes en el material eluido obtenido en la etapa (d), sin que los componentes sean separados entre sí.

60 El presente invento pone a disposición por primera vez un procedimiento para la extracción en fase sólida automática, casi continua, de los componentes que deben de ser determinados (en particular unos aditivos orgánicos) con una subsiguiente determinación directa de las concentraciones sin la necesidad de una separación precedente de los componentes.

65 La determinación directa de las concentraciones de los componentes se puede efectuar mediante una fotometría, en particular mediante una detección por rayos UV, o mediante métodos electroquímicos de detección, en particular mediante una polarografía, o también mediante una refractometría.

El presente invento hace posible el análisis de los aditivos, en particular de electrólitos de estaño, estaño/plomo, zinc, cobre o níquel, así como de electrólitos de metales nobles, en particular electrólitos de paladio y oro.

## 5 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra una representación esquemática de las etapas de la alimentación de muestras, del lavado y de la elución de la columna para la extracción en fase sólida de acuerdo con una forma de realización del procedimiento conforme al invento.

10 La Figura 2 muestra una representación esquemática de las etapas de la alimentación de muestras, del lavado y de la elución de la columna para la extracción en fase sólida de acuerdo con otra forma de realización del procedimiento conforme al invento.

15 La Figura 3 muestra una representación esquemática de las etapas de la alimentación de muestras, del lavado y de la elución de la columna para la extracción en fase sólida de acuerdo con otra forma de realización del procedimiento conforme al invento.

20 La Figura 4 muestra una representación esquemática de un sistema de análisis para el procedimiento conforme al invento con válvulas de conmutación, conduciéndose la muestra o respectivamente una solución de lavado en dirección hacia adelante a través de la columna para realizar la extracción en fase sólida, y estando previsto un recipiente opcional de recolección y mezcladura.

25 La Figura 5 muestra una representación esquemática de un sistema de análisis para el procedimiento conforme al invento con válvulas de conmutación, conduciéndose el eluyente en dirección hacia detrás a través de la columna para realizar la extracción en fase sólida, y estando previsto un recipiente opcional de recolección y mezcladura.

## **Descripción de las formas preferidas de realización**

30 El invento pone a disposición un procedimiento para la deposición galvánica de una capa metálica a partir de un baño electrolítico. El metal que se debe de depositar no está especialmente restringido. El metal puede ser en particular estaño, estaño/plomo, zinc, cobre, níquel, un metal noble tal como, por ejemplo, paladio u oro, o una combinación de estos u otros metales.

35 El procedimiento conforme al invento hace posible la vigilancia de las concentraciones de por lo menos dos componentes del baño electrolítico. En el caso de los componentes se trata de manera preferida de componentes orgánicos del baño electrolítico. A los componentes, cuya concentración se puede vigilar, pertenecen en particular flavonas, calconas, maltoles, naftoles y agentes tensioactivos iónicos y no iónicos activos frente a los rayos UV. Un componente, cuya concentración se vigila, puede ser también un agente refinador de granos. El agente refinador de granos puede ser en particular el agente Morín, que se emplea p.ej. en baños electrolíticos para la deposición de capas de estaño. El componente puede ser por lo demás un aditivo habitual, que se emplea en baños electrolíticos destinados a la deposición de capas de estaño.

45 En el caso del procedimiento conforme al invento se puede vigilar la concentración de por lo menos dos componentes del baño electrolítico. En este caso, las etapas de la toma de muestras, de la extracción en fase sólida, del proceso de lavado y de la elución para los componentes que deben de ser vigilados se realizan de manera preferida simultánea o paralelamente. La determinación de las concentraciones de los componentes individuales, sin embargo, no se efectúa forzosamente de manera simultánea, sino que usualmente se realiza de una manera consecutiva. No obstante, la determinación de las concentraciones de los componentes individuales puede efectuarse de manera preferida en un ciclo de medición.

50 En el caso de la determinación de los componentes en etapas consecutivas de análisis, según sean la concentración del respectivo componente y la sensibilidad del procedimiento empleado de determinación, pueden emplearse diferentes volúmenes de muestras para cada componente que debe de ser vigilado.

55 El procedimiento conforme al invento hace posible en particular la vigilancia de unos componentes, que se diferencian grandemente entre ellos en lo que respecta a su concentración en el baño electrolítico y/o a su coeficiente de absorción  $\epsilon$ , y que por lo tanto no pueden ser determinados simultáneamente con los procedimientos habituales.

60 En el caso del procedimiento conforme al invento, desde el baño electrolítico se saca primeramente una muestra. Esto se puede efectuar en particular separando por aspiración un pequeño volumen parcial del baño electrolítico por medio de una bomba.

65 La muestra se aporta luego a una columna para la extracción en fase sólida, que contiene un sorbente sólido. El sorbente se escoge según sean el carácter de la solución, la polaridad, la hidrofilia y la lipofilia de las sustancias que

deben de ser separadas. El entramado fundamental macromolecular del sorbente es de manera preferida un copolímero de divinil-benceno y de N-vinil-pirrolidona o un poliestireno reticulado (que ha resultado mediante una copolimerización de estireno con divinil-benceno). El sorbente puede componerse también de una sílice (gel de sílice).

Sorprendentemente, en particular para el copolímero de divinil-benceno y de N-vinil-pirrolidona (es decir una poli((divinil-benceno)-co-(N-vinil-pirrolidona)) se comprobó un muy buen efecto de separación de los componentes de la matriz acuosa del baño electrolítico, que deben de ser determinados. Además de esto, éste se distingue muy especialmente por una característica de retención tanto hidrófila como también lipófila. Ésta hace posible el aprovechamiento de disolventes acuosos, polares y no polares para la extracción de los analitos y cubre por consiguiente un espectro de usos especialmente amplio.

El diámetro medio de poros de la poli((divinil-benceno)-co-(N-vinil-pirrolidona)), que se emplea por ejemplo como sorbente, es de manera preferida de aproximadamente 82 Å, la superficie específica es de manera preferida de aproximadamente 831 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros es de manera preferida de aproximadamente 1,4 cm<sup>3</sup>/g, el diámetro medio de partículas es de manera preferida de aproximadamente 31,4 µm y la proporción de materiales finos (< 10 µm) se sitúa de manera preferida en aproximadamente 0,1 %. Unas poli((divinil-benceno)-co-(N-vinil-pirrolidonas)) con estas propiedades están disponibles comercialmente (p.ej. de Waters Corporation).

Hasta ahora una poli((divinil-benceno)-co-(N-vinil-pirrolidona)) no encontró ninguna utilización en la galvanotecnia.

Como otros materiales de columna se adecuan todavía los que están constituidos sobre la base de una sílice, en particular la RP18 (de carácter lipófilo). RP18 significa "fase inversa" (acrónimo del inglés "reversed phase") con 18 átomos de C en la cadena lateral. Esta denominación se utiliza para una determinada fase estacionaria de la cromatografía de fase líquida. En el caso de las fases RP, las relaciones de polaridad se han invertido en comparación con las fases normales. Unas cadenas laterales no polares están unidas a un entramado de gel de sílice o a un polímero. Generalmente, se pueden emplear unos materiales de columna constituidos sobre la base de una sílice, con 8 hasta 18 átomos de C.

Cerca de la abertura de entrada en la columna, en el caso de la extracción en fase sólida se llega a un enriquecimiento de los componentes que deben de ser vigilados.

La columna se somete luego a un proceso de lavado con un primer eluyente, permaneciendo en la columna los por lo menos dos componentes que deben de ser vigilados, y siendo eluidos desde la columna los componentes indeseados. Como primer eluyente se pueden emplear en este caso, en particular: agua, un ácido diluido, ácido metanosulfónico, acetatos, carbonatos, bases, o mezclas de éstos, una mezcla de un alcohol y de ácido sulfúrico, o una mezcla de un alcohol y de agua. Los eluyentes se escogen según sean el carácter de la solución, la polaridad, la hidrofilia y la lipofilia de las sustancias que deben ser separadas.

El proceso de lavado sirve adicionalmente para separar por lavado o respectivamente separar por filtración las impurezas y las partículas grandes, que no pueden pasar por la columna con la matriz acuosa. En otro caso, tales partículas llegarían en la siguiente etapa de elución a la cámara de medición e influirían allí negativamente sobre la medición.

Los por lo menos dos componentes que deben de ser vigilados son eluidos a partir de la columna a continuación por medio de un segundo eluyente. Como segundo eluyente se pueden emplear en este caso, en particular: agua, metanol, una mezcla de agua y de metanol, alcanos, cloruro de metilo, alcoholes, dimetilsulfóxido, acetonitrilo o mezclas de éstos. Los eluyentes se escogen según sean el carácter de la solución, la polaridad, la hidrofilia y la lipofilia de las sustancias que deben de ser separadas.

El primer eluyente y el segundo eluyente pueden ser aportados a la columna en la misma dirección, que la de la muestra del baño electrolítico que se ha aportado en primer lugar (véase la Figura 1). Esta dirección se designa como "hacia adelante".

Alternativamente, el primer eluyente y/o el segundo eluyente pueden ser aportados a la columna en la dirección opuesta (véanse las Figuras 2 y 3). Esta dirección se designa aquí como "hacia detrás".

La inversión de la dirección de elución se puede realizar de un modo sencillo con ayuda de válvulas de conmutación, tal como se representa en las Figuras 4 y 5. El ajuste de las válvulas hace posible en este caso el ajuste de la dirección de fluencia. Se prefiere esta variante del procedimiento. En este caso puede estar previsto en particular un recipiente de recolección y mezcladura, con el fin de diluir al material eluido antes de realizar la medición, cuando su concentración sea demasiado alta.

Mediante la inversión de la dirección de elución se evita el paso prolongado por la columna en el caso del mantenimiento de la dirección de fluencia durante la elución. El camino de salida de los componentes que deben de ser vigilados o respectivamente de los componentes indeseados se acorta de esta manera y se reduce

considerablemente el período de tiempo para el análisis. Además, de esta manera se mejora manifiestamente la reproducibilidad de los valores.

5 Finalmente, las concentraciones de los por lo menos dos componentes que deben de ser vigilados se determinan en el material eluido obtenido mediante la elución con el segundo eluyente. A partir de la concentración en el material eluido (con ayuda del volumen del material eluido y del volumen de la muestra alimentada al principio) se puede calcular la concentración del componente en el baño electrolítico.

10 La determinación de la concentración se puede efectuar fotométricamente. En este caso, el material eluido obtenido mediante la elución con el segundo eluyente se aporta a una celda de medición, en donde perpendicularmente a la dirección de fluencia se irradia desde una fuente externa de manera preferida una luz UV y ésta se detecta en un fotómetro así como se registra mediante un programa de ordenador. Los por lo menos dos componentes no tienen que ser separados para esto. En vez de esto, es posible determinar las concentraciones de diferentes componentes mediante utilización de luz de diferentes longitudes de onda por separado sin ninguna separación de los  
15 componentes. La determinación de las concentraciones de los componentes individuales se puede efectuar consecutivamente. La determinación de las concentraciones de los componentes individuales se puede efectuar también en diferentes dispositivos y mediando utilización de diferentes volúmenes de muestras. En el caso del procedimiento conforme al invento no es necesaria, sin embargo, una separación entre ellos de los por lo menos dos componentes que deben de ser vigilados antes de la determinación de las concentraciones, tal como se lleva a cabo de manera preferida mediante métodos cromatográficos en el caso de los procedimientos conocidos.

20 En vez de esto, en el caso del procedimiento conforme al invento se escoge un método físico de medición, en el que los parámetros físicos de los por lo menos dos componentes son tan diferentes, que se puede efectuar una determinación sin ninguna separación de los componentes.

25 Unos adecuados métodos físicos de medición abarcan en este caso en particular:

- una fotometría, diferenciándose los dos componentes en sus coeficientes de extinción  $\epsilon$ ,
- 30 - una polarografía, diferenciándose los dos componentes en su potencial en la mitad del escalón, que constituye una magnitud característica del tipo del despolarizador (analito) en el electrólito conductor escogido,
- una refractometría,, diferenciándose los dos componentes en su índice de refracción  $\eta$ .

35 Otros métodos adecuados de medición para la determinación de las concentraciones abarcan métodos electroanalíticos tales como la coulometría y la voltametría. Además, para la determinación de las concentraciones se adecua la espectrometría de masas.

40 En el caso de una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, antes de la aportación de la muestra del baño electrolítico, la columna se somete a un acondicionamiento. Como agente para realizar el acondicionamiento se pueden emplear en este caso en particular: metanol o una solución que contiene ácidos. La utilización de soluciones de acondicionamiento que contienen ácidos es especialmente ventajosa para evitar la precipitación de sustancias difícilmente solubles y por consiguiendo la obstrucción de la columna. Después del  
45 acondicionamiento o de la activación, y antes de la aportación de la muestra del baño electrolítico, la columna es equilibrada con agua.

50 En el caso del procedimiento conforme al invento, la concentración de por lo menos dos componentes de un baño electrolítico se puede vigilar de un modo casi continuo. La expresión "casi continuo" significa en este caso, que la determinación de las concentraciones se repite regularmente en un intervalo de tiempo comparativamente corto. El intervalo de tiempo puede ser, por ejemplo, de 10 horas, 5 horas, 2 horas, 1 hora, 30 minutos, 10 minutos o 1 minuto. En el caso del procedimiento conforme al invento, la vigilancia de la concentración de los por lo menos dos componentes del baño electrolítico se puede efectuar ventajosamente de un modo automático. La expresión "automático" significa en este caso, que todas las etapas del procedimiento se llevan a cabo sin ninguna intervención  
55 manual.

60 En el caso de una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, la vigilancia de los por lo menos dos componentes es combinada con la regulación de un sistema de dosificación, que según sea necesario aporta al baño electrolítico una cantidad nueva del componente consumido o respectivamente destruido, con el fin de garantizar una concentración casi constante de los componentes vigilados durante la realización del procedimiento de deposición. En un caso ideal, se alcanza en este contexto un estado estacionario, en el que todos los componentes, que se han empobrecido, son complementados por medio de un adecuado sistema de dosificación, y los componentes que se han enriquecido, son retirados mediante unas correspondientes medidas técnicas de regeneración.

65

5 El procedimiento conforme al invento es fácil de manipular y ofrece una alternativa barata a la toma manual de muestras con un subsiguiente enriquecimiento de las muestras, y una determinación final de las concentraciones, y a procedimientos conocidos con separación de los componentes que deben de ser vigilados. Mediante la vigilancia conforme al invento se pueden mejorar de una manera comprobable la rentabilidad, la calidad, así como la realización de la comprobación de la calidad y la búsqueda de errores en la producción que se está realizando.

10 El presente invento hace posible por primera vez realizar una vigilancia altamente eficiente, barata, fácil de manipular y altamente reproducible de por lo menos dos componentes de unos baños electrolíticos en la galvanotecnia.

### 10 **Ejemplos**

A continuación se ilustra más detalladamente el invento con ayuda de unos Ejemplos no restrictivos.

15 Se vigiló la concentración de los componentes:

1. el agente refinador de granos (Morin)
2. el aditivo (un polímero, un agente tensioactivo)

20 de un baño electrolítico para la deposición de capas de estaño (StannoPure HSM<sup>®</sup> de la entidad Atotech Deutschland GmbH).

25 En este caso, para realizar la extracción en fase sólida se utilizó una columna Oasis HLB-Plus (de la entidad Waters Corporation, dimensiones de la columna: 4,6 x 21 mm, diámetro de partículas 25 µm).

Para realizar la vigilancia de la concentración del agente refinador de granos se llevaron a cabo las siguientes etapas:

- 30 1. acondicionar la columna con 2,5 ml de metanol
2. equilibrar con 2,5 ml de agua VE (totalmente desalinizada) / 3,25 ml/l de MSA (ácido metanosulfónico, al 70 %)
- 35 3. alimentar las muestras (volumen de las muestras: 1,0 ml)
4. lavar con 5 ml de agua VE / 3,25 ml/l de MSA (al 70 %)
5. eluir con 1,0 ml de metanol
- 40 6. realizar una determinación fotométrica a 416 - 550 nm

Para la vigilancia de la concentración del aditivo se llevaron a cabo las siguientes etapas:

- 45 1. acondicionar la columna con 2,5 ml de metanol
2. equilibrar con 2,5 ml de agua VE / 3,25 ml/l de MSA (al 70 %)
3. alimentar las muestras (volumen de las muestras: 0,05 ml)
- 50 4. lavar con 5 ml de agua VE / 3,25 ml/l de MSA (al 70 %)
6. eluir con 10 ml de metanol, desechar 9 ml del material eluido y añadir a esto 2 ml de metanol
- 55 8. realizar una determinación fotométrica a 226 nm

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la deposición galvánica de una capa metálica a partir de un baño electrolítico, vigilándose las concentraciones de por lo menos dos componentes del baño electrolítico, mediante el recurso de que se llevan a cabo las siguientes etapas:
- (a) se extrae una muestra del baño electrolítico;
- 10 (b) la muestra se aporta a una columna para la extracción en fase sólida, que contiene un sorbente sólido;
- (c) la columna se somete a un proceso de lavado con un primer eluyente, permaneciendo en la columna los por lo menos dos componentes y siendo eluidos desde la columna los componentes indeseados;
- 15 (d) los por lo menos dos componentes son eluidos desde la columna mediante un segundo eluyente;
- (e) se determinan las concentraciones de los por lo menos dos componentes en el material eluido obtenido en la etapa (d), sin que los componentes sean separados entre ellos.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, realizándose que el metal es estaño, zinc, cobre, níquel o un metal noble.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, realizándose que el metal noble es paladio u oro.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que el componente que debe ser vigilado es una flavona, una calcona, maltol, naftol o un agente tensioactivo no iónico activo frente a los rayos UV.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que el componente que debe de ser vigilado es un agente refinador de granos o un aditivo.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, realizándose que el agente refinador de granos es el agente Morín.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que el sorbente es un copolímero de divinil-benceno y de N-vinil-pirrolidona.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que el primer eluyente es agua, un ácido diluido, una mezcla a base de un alcohol y ácido sulfúrico o una mezcla a base de un alcohol y agua.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que el segundo eluyente es agua, metanol, una mezcla de agua y de metanol, o acetónitrilo.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que la aportación del primer eluyente a la columna se efectúa en la etapa (c) en la misma dirección, en la que se ha efectuado la aportación de la muestra en la etapa (b).
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, realizándose que la aportación del primer eluyente a la columna se efectúa en la etapa (c) en la dirección opuesta a la de la aportación de la muestra en la etapa (b).
- 55 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que la aportación del segundo eluyente a la columna se efectúa en la etapa (d) en la misma dirección, en la que se ha efectuado la aportación de la muestra en la etapa (b).
- 60 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11, realizándose que la aportación del segundo eluyente a la columna se efectúa en la etapa (d) en la dirección opuesta a la de la aportación de la muestra en la etapa (b).
- 65 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que la determinación de la concentración se efectúa en la etapa (e) mediante una fotometría, polarografía o refractometría.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que el orden de sucesión de las etapas (a) hasta (e) se repite en intervalos regulares de tiempo de desde un minuto hasta de 10 horas.

## ES 2 394 910 T3

16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que la vigilancia de las concentraciones de los por lo menos dos componentes se lleva a cabo en combinación con un sistema de dosificación, que según sea el resultado de la determinación de las concentraciones aporta una correspondiente cantidad nueva del o de los componente(s).
- 5
17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, realizándose que antes de la etapa (b) se llevan a cabo un acondicionamiento de la columna con metanol o con una solución que contiene ácidos y una subsiguiente equilibración de la columna con agua.
- 10
18. Utilización de una poli((divinil-benceno)-co-(N-vinil-pirrolidona)) para la extracción en fase sólida de componentes de un baño electrolítico galvánico.

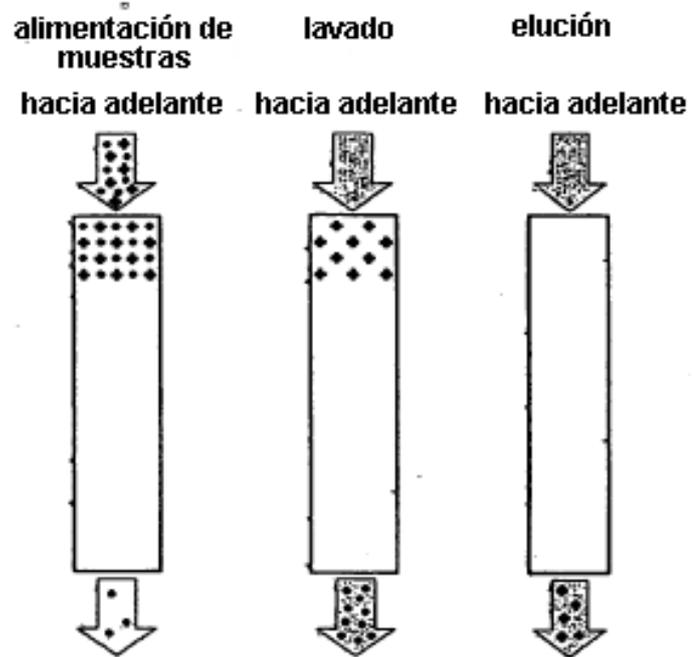


Fig. 1

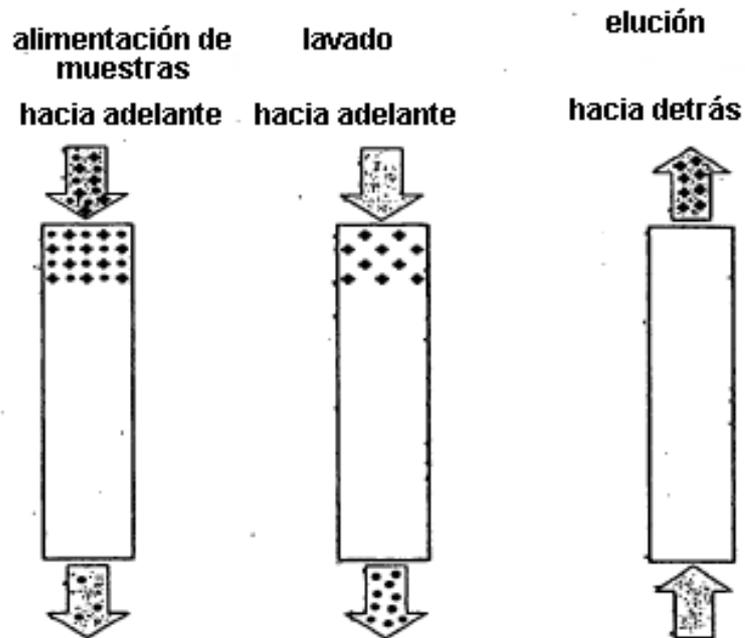
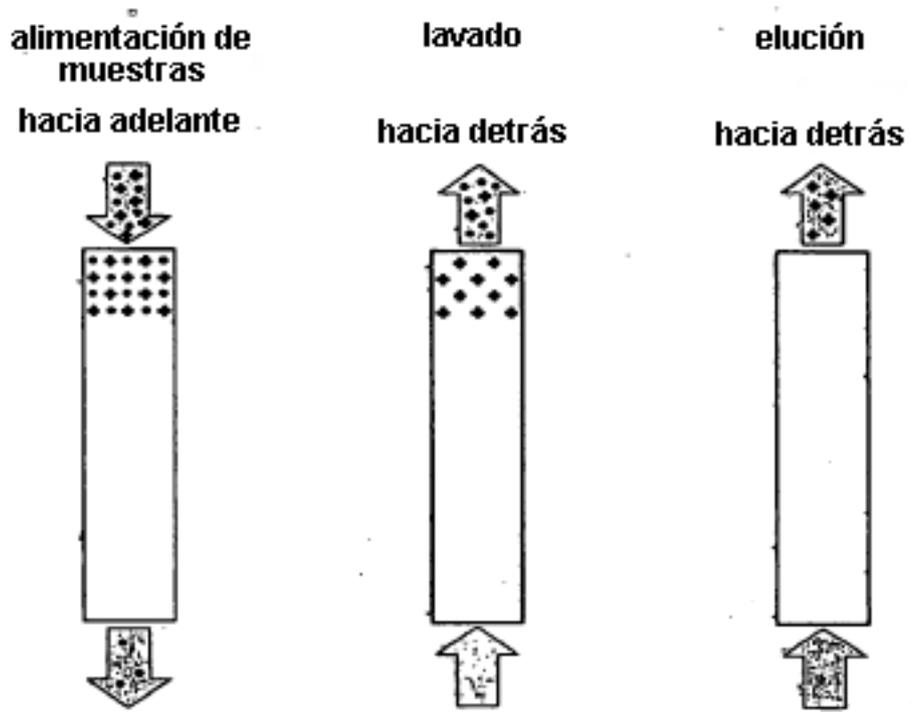


Fig. 2



**Fig. 3**

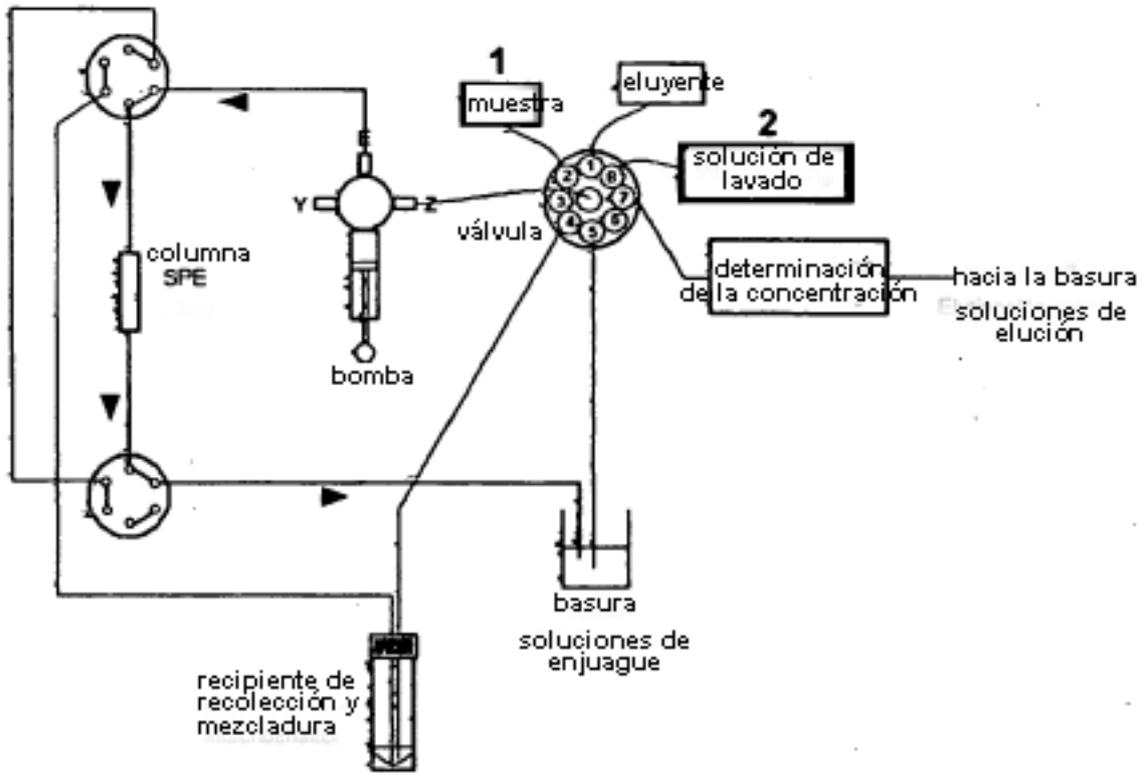
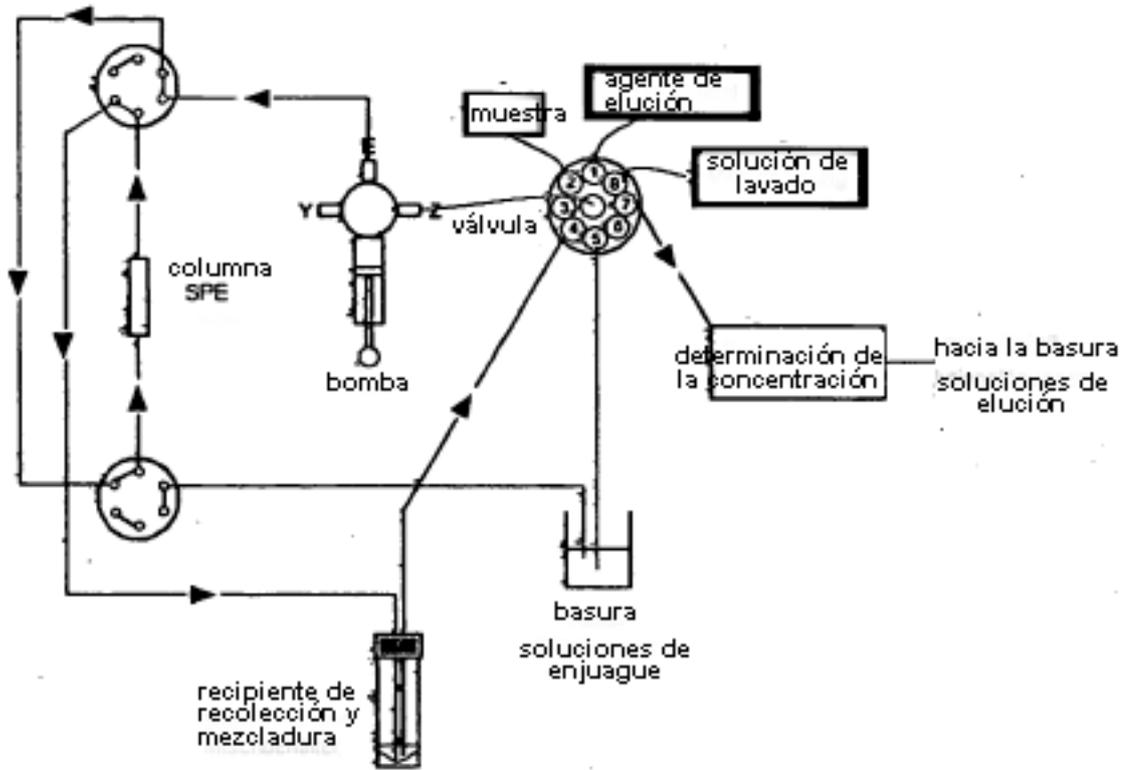


Fig. 4



**Fig. 5**