



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0038326

(51)<sup>8</sup> C23C 18/16; G01N 27/42; G01N 27/49; (13) B  
C23C 18/40

(21) 1-2018-02802

(22) 02/12/2016

(86) PCT/EP2016/079583 02/12/2016

(87) WO2017/093481 08/06/2017

(30) 15197684.2 03/12/2015 EP

(45) 25/01/2024 430

(43) 25/09/2018 366A

(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GmbH (DE)

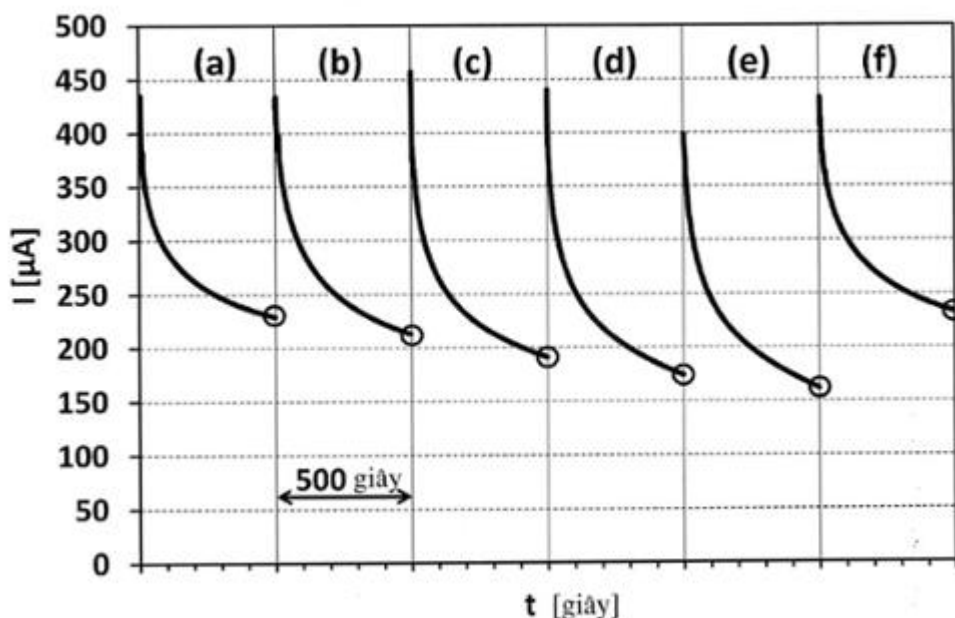
Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany

(72) KIRBS, Andreas (DE); WENDELN, Christian (DE); STEINHÄUSER, Edith (DE);  
ZARWELL, Sebastian (DE); GOTTSCHALK, Kevin-Sigurt (DE); NISHIKIDO,  
Mayumi (JP).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP THEO DÕI TỔNG LƯỢNG CỦA CÁC HỢP CHẤT CHỨA LƯU  
HUỖNH TRONG DUNG DỊCH MẠ KIM LOẠI HOẶC HỢP KIM, VÀ QUY  
TRÌNH ĐƯỢC KIỂM SOÁT ĐỂ LẮNG PHỦ KIM LOẠI

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim, trong đó các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hóa dưới +6, phương pháp này bao gồm các bước (a), (b), tùy ý (c), và (d) được nêu trong phần mô tả sáng chế. Phương pháp này là một phương pháp dùng để kiểm soát quy trình mạ kim loại. Do vậy, sáng chế còn đề cập đến quy trình được kiểm soát để mạ kim loại lên nền bằng cách sử dụng phương pháp theo sáng chế để theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên.



### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến phương pháp theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim, trong đó các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6, phương pháp này bao gồm các bước (a), (b), tùy ý (c), và (d). Phương pháp này là phương pháp kiểm soát quy trình mạ kim loại. Do vậy, sáng chế còn đề cập đến quy trình được kiểm soát để lắng phủ kim loại lên nền bằng cách sử dụng phương pháp theo sáng chế để theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Trong các quy trình mạ kim loại, các tính chất của dung dịch mạ thường được kiểm soát và được điều chỉnh bằng các chất phụ gia trong dung dịch mạ, bao gồm ví dụ, hợp chất chứa lưu huỳnh (trong bản mô tả này, các thuật ngữ “lắng phủ”, “việc lắng phủ” và “mạ” được sử dụng thay cho nhau). Chức năng điều chỉnh như vậy của các hợp chất chứa lưu huỳnh trong dung dịch mạ kim loại tương ứng được sử dụng trong các quy trình mạ kim loại không dùng điện và mạ bằng phương pháp điện phân. Thông thường, các hợp chất điều chỉnh chứa lưu huỳnh như vậy chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá tương đối thấp (ít nhất là dưới +6) và, do vậy, là khác với các hợp chất chỉ chứa nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá là 6 (ví dụ, ion sulphat).

Dung dịch mạ kim loại, cụ thể là dung dịch mạ đồng được dùng để mạ đồng không dùng điện, thường chứa hợp chất chứa lưu huỳnh (ví dụ, hợp chất chứa nhóm sulfhydryl). Hợp chất như vậy thường có tác dụng làm chất làm ổn định (còn được gọi là chất làm ổn định chứa lưu huỳnh hoặc chất phụ gia dùng cho chất làm ổn định chứa lưu huỳnh; trong bản mô tả này được gọi là “chất làm ổn định”), do vậy, làm tăng thời hạn sử dụng của dung dịch mạ, kiểm soát tốc độ lắng phủ của kim loại

tương ứng và cải thiện chất lượng của kim loại đã được lắng phủ. Thông thường, hỗn hợp chứa chất làm ổn định như vậy được sử dụng trong dung dịch mạ kim loại để đạt được độ ổn định, tốc độ lắng phủ và chất lượng mong muốn. Chất làm ổn định thường được sử dụng ở nồng độ thấp, thường là với tổng lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 100ppm. Ở nồng độ cao hơn đáng kể, chất làm ổn định như vậy thường phong bế nền trong dung dịch mạ do lắng phủ trên bề mặt nền. Kết quả là, nồng độ tối ưu của chất làm ổn định nêu trên trong dung dịch mạ tương ứng cần phải được điều chỉnh ở trạng thái cân bằng một cách cẩn thận.

Tổng lượng của các chất làm ổn định nêu trên thay đổi trong toàn bộ quy trình mạ kim loại, cụ thể là tổng lượng giảm do (i) sự xâm nhập của chất làm ổn định nêu trên vào kim loại lắng phủ và (ii) các quá trình phân hủy. Do vậy, mức độ bổ sung thêm tối ưu của chất làm ổn định nêu trên là chìa khóa để quy trình mạ kim loại thành công, cụ thể là trong quy trình mạ kim loại (ví dụ, đồng) không dùng điện. Tuy nhiên, việc theo dõi đáng tin cậy và cụ thể là việc xác định tổng lượng của các chất làm ổn định nêu trên trong dung dịch mạ kim loại tương ứng là phức tạp và vẫn là một nhiệm vụ khó khăn vì những lý do sau:

- nồng độ của các hợp chất nêu trên là rất thấp và do vậy không dễ được xác định đối với các công cụ phân tích phổ biến,
- sự thay đổi nhanh về hóa học trong quy trình mạ kim loại đang làm việc có thể xảy ra, và
- tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh có ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá tương đối thấp cần được theo dõi trong một số trường hợp độc lập với các hợp chất chỉ chứa lưu huỳnh chứa các nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá 6 (ví dụ, các ion sulphat).

Trong WO 2010/060906 A1, phương pháp kiểm soát chất phụ gia dùng cho chất làm ổn định trong các dung dịch điện phân để mạ kim loại và hợp kim mạ không dùng điện đã được bộc lộ. Chất làm ổn định này thường chứa các hợp chất hữu cơ và vô cơ chứa lưu huỳnh, các hợp chất hữu cơ chứa nitơ và tùy ý các ion xyanua. Phương pháp đã được bộc lộ trong WO'906 bao gồm bước đo dòng điện cảm ứng trong khi thực hiện việc quét điện thế. Tuy nhiên, việc theo dõi, cụ thể là các hợp chất chứa

lưu huỳnh, trong đó các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 không được bộc lộ trong WO'906.

Trong EP 0 265 901 A2, việc kiểm soát dung dịch mạ không dùng điện đã được bộc lộ. EP'901 đề cập đến “phương pháp phân tích và kiểm soát dung dịch mạ không dùng điện [...], phương pháp này cho phép phân tích và kiểm soát các thành phần trong dung dịch mạ không cần lấy mẫu, một cách trực tiếp trong dung dịch làm việc và không bị mất thời gian”. Ở trang 3, các dòng 54 đến 58 đã chỉ ra rằng: “Sáng chế cho phép kiểm soát dung dịch mạ không dùng điện trong thời gian thực tế, cụ thể là, dung dịch mạ đồng không dùng điện, trong đó các thành phần chính là đồng sulfat, chất tạo phức, formaldehyt, hydroxit và chất làm ổn định.” Chất làm ổn định thường là vanadi và xyanua. Tuy nhiên, EP'901 không hề đề cập đến việc theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6.

Trong JP 2012 177658 A, đề tạo ra phương pháp và hệ thống có thể đo và kiểm soát một cách dễ dàng và chính xác nồng độ của các hợp chất lưu huỳnh trong dung dịch mạ niken không dùng điện, phương pháp và hệ thống kiểm soát hợp chất trên cơ sở lưu huỳnh đã được bộc lộ. Kết quả là, vẫn cần phải có phương pháp đáng tin cậy cho phép theo dõi và/hoặc xác định tổng lượng của các chất làm ổn định nêu trên trong mẫu/dung dịch mạ kim loại tương ứng. Hơn thế nữa, cần có quy trình mạ được kiểm soát tốt hơn để duy trì khoảng nồng độ hoặc mức nồng độ về cơ bản không đổi của chất làm ổn định nêu trên trong dung dịch mạ kim loại tương ứng trong khi thực hiện quy trình mạ.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích thứ nhất của sáng chế là đề xuất phương pháp đáng tin cậy để theo dõi tổng lượng của các chất làm ổn định nêu trên (chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6). Phương pháp như vậy cần phải cho các kết quả đáng tin cậy, thậm chí với sự có mặt của các hợp chất chỉ chứa lưu huỳnh khác chỉ có các nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá 6 (ví dụ, các ion sulphat).

Mục đích thứ hai của sáng chế là đề xuất quy trình lắng phủ kim loại được kiểm soát tốt hơn.

Ngoài ra, các phương pháp nêu trên cần phải là đơn giản, và có khả năng lặp lại cao và có hiệu quả về chi phí và thời gian. Hơn thế nữa, phương pháp theo dõi tổng lượng của các chất làm ổn định nêu trên cần phải thích hợp để phân tích và kiểm soát trong thời gian thực tế.

#### Mục đích của sáng chế

Mục đích thứ nhất của sáng chế đạt được bằng phương pháp theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim, trong đó các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6, phương pháp này bao gồm các bước:

- (a) chuẩn bị mẫu đo chứa
  - một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên
  - và
  - một hoặc nhiều chất khử,
- (b) trong thiết bị đo có điện cực làm việc, cho điện cực này tiếp xúc với mẫu đo
  - đặt một điện thế không đổi vào điện cực sao cho chất khử được oxy hóa anot trên điện cực với sự có mặt của một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên, nhờ đó tạo ra dòng điện oxy hoá anot,
  - và
  - đồng thời đo dòng điện oxy hoá anot để thu được dữ liệu dòng điện,
- (c) tùy ý xử lý dữ liệu dòng điện của dòng điện oxy hoá anot đo được thu được ở bước (b) để thu được dữ liệu dòng điện đã được xử lý,
- (d) lần lượt so sánh dữ liệu dòng điện thu được ở bước (b) hoặc dữ liệu dòng điện đã được xử lý thu được ở bước (c) với

dữ liệu hoặc dữ liệu đã được xử lý của ít nhất một dòng điện oxy hoá anot so sánh thu được từ mẫu so sánh có tổng lượng so sánh của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên.

Mục đích thứ hai của sáng chế đạt được bằng quy trình được kiểm soát để lắng phủ kim loại lên nền này, quy trình được kiểm soát này bao gồm các bước:

- (A) chuẩn bị nền và dung dịch mạ kim loại, trong đó dung dịch mạ kim loại chứa các ion kim loại của kim loại cần được lắng phủ và các hợp chất chứa lưu huỳnh, trong đó các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6
- (B) lắng phủ kim loại lên nền này,
- (C) trong khi lắng phủ, theo dõi và/hoặc xác định tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại bằng cách sử dụng phương pháp theo dõi được mô tả trên đây (tốt hơn là sử dụng phương pháp như được mô tả dưới đây),
- (D) kiểm soát quy trình lắng phủ trên cơ sở theo dõi và/hoặc kết quả xác định thu được ở bước (C).

### Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ thể hiện 6 biểu đồ của dòng điện theo thời gian ((a) đến (f)), liên quan đến các dữ liệu thu được trong Ví dụ 1 (dung dịch mạ đồng). Trục y thể hiện dòng điện I tính theo microampe, 6 khoảng thời gian trên trục x, mỗi khoảng là 500 giây.

Trong mỗi biểu đồ ((a) đến (f)), dữ liệu dòng điện của dòng điện oxy hoá anot đo được được thể hiện như đo được ở bước b) của phương pháp theo dõi theo sáng chế.

Trên các biểu đồ (a) và (f), mẫu đo đo được không chứa các hợp chất chứa lưu huỳnh bất kỳ với ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 (0%).

Trên biểu đồ (b) đến (e), các mẫu đo đo được chứa các lượng khác nhau (các lượng so sánh) của các hợp chất chứa lưu huỳnh có ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có

trạng thái oxy hoá dưới +6. Biểu đồ (e) liên quan đến mẫu đo chứa lượng so sánh tối đa (100%; điểm xác định trước), trong đó biểu đồ (b) liên quan đến mẫu đo chứa lượng so sánh lần lượt là 25%, biểu đồ (c) là 50%, và biểu đồ (d) là 75%.

Fig.1 là hình vẽ thể hiện các biểu đồ từ (a) đến (e) cho thấy rằng dòng điện I sau thời gian 500 giây càng thấp thì lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh có ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 trong mẫu đo tương ứng càng cao.

Fig.2 là hình vẽ thể hiện biểu đồ của dòng điện theo nồng độ (nồng độ tương đối của chất làm ổn định nêu trên) và thể hiện dữ liệu dòng điện thu được trong Ví dụ 1 (được thể hiện trên Fig.1). Trục y thể hiện các trị số dòng điện tính theo microampe thu được sau thời gian 500 giây (xem Fig.1) đối với mỗi biểu đồ (a) đến (e), trục x thể hiện nồng độ tương đối tính theo phần trăm của các hợp chất chứa lưu huỳnh có ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 (liên quan đến lượng so sánh tối đa nêu trên, điểm xác định trước).

Fig.2 thể hiện một cách rõ ràng tương quan tỷ lệ nghịch (đường hồi quy tuyến tính) giữa dòng điện và nồng độ.

Fig.3 là hình vẽ thể hiện biểu đồ của nồng độ (nồng độ của chất làm ổn định nêu trên) theo số lượng mẫu đo và liên quan đến Ví dụ 2. Trong Ví dụ 2, dung dịch mạ kim loại thử nghiệm (đồng) được sử dụng trong khoảng thời gian vài giờ và 18 mẫu được lấy để theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên (để biết chi tiết hơn, xem Ví dụ 2 trong phần mô tả dưới đây).

Fig.4 là hình vẽ thể hiện biểu đồ của điện tích (Q) theo nồng độ (nồng độ tương đối của chất làm ổn định nêu trên) trên cơ sở Fig.2. Trục y thể hiện các trị số điện tích tính theo milicoulông thu được sau thời gian 500 giây (so sánh Fig.1 và Fig.2).

Fig.5 là hình vẽ thể hiện biểu đồ của dòng điện theo nồng độ (nồng độ tương đối của chất làm ổn định nêu trên) và liên quan đến dữ liệu dòng điện thu được trong Ví dụ 3 (dung dịch mạ niken). Tương tự với Ví dụ 1 và Fig.2, trục y thể hiện các trị số dòng điện tính theo microampe, mỗi trị số này thu được sau thời gian 200 giây; trục x thể hiện nồng độ tương đối tính theo phần trăm của các hợp chất chứa lưu huỳnh có ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 (cũng được gọi là lượng so sánh tối đa 100%, điểm xác định trước).

Fig.6 là hình vẽ thể hiện biểu đồ của điện tích (Q) theo nồng độ (nồng độ tương đối của chất làm ổn định nêu trên) biểu đồ trên cơ sở ví dụ, 3 và Fig.5. Trục y thể hiện các trị số điện tích tính theo miliculông thu được sau thời gian 200 giây.

### Mô tả chi tiết sáng chế

Trong toàn bộ bản mô tả này, thuật ngữ “phương pháp theo dõi” được dùng để chỉ phương pháp theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim, trong đó các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 (phương pháp được mô tả trên đây và còn được mô tả một cách chi tiết dưới đây). Thuật ngữ “quy trình lắng phủ được kiểm soát” được dùng để chỉ quy trình được kiểm soát để lắng phủ kim loại lên nền (quy trình được mô tả trên đây và ngoài ra còn được mô tả một cách chi tiết dưới đây).

Hơn thế nữa, nếu thuật ngữ “dung dịch mạ kim loại” hoặc “dung dịch mạ” (hoặc thuật ngữ tương ứng) được sử dụng, thì các thuật ngữ này cũng được dùng để chỉ hợp kim (tức là các thuật ngữ như vậy bao gồm dung dịch mạ hợp kim khác).

Ở bước (b) của phương pháp theo dõi, điện thế không đổi được đặt vào điện cực làm việc sao cho chất khử được oxy hóa anot trên điện cực với sự có mặt của một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Điều đó có nghĩa là ở bước (b) của phương pháp theo dõi này, một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh không được oxy hóa anot trên điện cực làm việc. Việc oxy hóa chất khử tạo ra dòng điện oxy hoá anot mà được đo ở bước (b). Nói cách khác, dòng điện oxy hoá anot được tạo ra ở bước (b) của phương pháp theo dõi này là dòng điện oxy hoá anot của chất khử, tốt hơn là của formaldehyt (các ví dụ, so sánh nêu dưới đây).

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng dòng điện oxy hoá anot đo được ở bước (b) có tương quan với tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Dữ liệu đã được xử lý thu được từ các dòng điện đo được nêu trên trong khoảng tương đối rộng là tương quan tuyến tính. Có lợi, nếu tương quan này có thể được sử dụng để theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Hơn thế nữa, các thử nghiệm nêu trên cũng đã cho thấy rằng phương pháp theo dõi theo sáng chế và quy trình được kiểm soát để mạ theo sáng chế đã thu được, thậm chí các kết quả



mỹ mãn, nếu dung dịch mạ kim loại được làm giàu bằng các sản phẩm phụ như axit formic, metanol và cacbonat, mà thường được sử dụng trong dung dịch mạ kim loại được hóa giả chứa formaldehyt.

Dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, đã giả định rằng các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 có ái lực cao với bề mặt của điện cực làm việc. Kết quả là, các hợp chất nêu trên “gây độc” cho bề mặt của điện cực làm việc bằng cách tạo ra lớp lắng phủ trên bề mặt và do đó phong bế bề mặt điện cực ở một mức độ nhất định. Nếu điện thế không đổi (đặc biệt được chọn đối với chất khử, vật liệu điện cực làm việc và điện cực so sánh được sử dụng) được đặt và dòng điện oxy hoá anot đo được mức độ giảm (tức là mức độ giảm) của dòng điện oxy hoá anot (ngoài mức độ giảm dòng điện tự nhiên) được quan sát theo thời gian (xem Fig.1). Các thử nghiệm của các tác giả sáng chế đã cho thấy rằng mức độ giảm dòng điện tương quan với tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong mẫu đo tương ứng. Kết quả là, tổng lượng của các hợp chất nêu trên có thể được theo dõi một cách đáng tin cậy và thậm chí có thể xác định được.

Phương pháp theo dõi theo sáng chế là dựa trên phương pháp gián tiếp (phương pháp theo dõi gián tiếp tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim) vì ở bước (b), dòng điện oxy hoá anot của chất khử được đo và không phải là dòng điện oxy hoá của hợp chất chứa lưu huỳnh. Điều đó có nghĩa là thậm chí khi không có mặt hợp chất chứa lưu huỳnh bất kỳ (hợp chất như được xác định trong bản mô tả này) dòng điện oxy hoá sẽ được đo, là dòng điện oxy hoá lớn nhất (xem Fig.1 (a) và (f)). Trái lại, nếu lượng các hợp chất chứa lưu huỳnh tăng, thì dòng điện oxy hoá giảm do mức gây độc bề mặt điện cực làm việc tăng.

Phương pháp theo dõi theo sáng chế, dựa trên phương pháp gián tiếp, có một số ưu điểm so với phương pháp trực tiếp, như (i) độ nhạy tăng đáng kể và (ii) độ linh hoạt cao hơn.

Độ nhạy được tăng đáng kể vì nồng độ của chất khử trong mẫu đo tương ứng là cao hơn nhiều (thường trong khoảng g/L) so với nồng độ của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên (thường trong khoảng ppm hoặc dưới ppm). Kết quả là, việc oxy hoá

chất khử, mà có mặt với nồng độ cao hơn đáng kể, dẫn đến dòng điện oxy hoá cao hơn nhiều. Do đó, phương pháp gián tiếp có hiệu quả hơn.

Hơn thế, độ linh hoạt là cao hơn. Trước tiên, trong phương pháp theo dõi, việc theo dõi có thể được thực hiện thậm chí nếu hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 khó có thể được oxy hóa hoặc không thể được oxy hóa ở điện cực làm việc trong các điều kiện hợp lý.

Thứ hai, điện thế không đổi được đặt ở bước (b) để tạo ra dòng điện oxy hoá anot có thể được điều chỉnh một cách rất chính xác theo chất khử cụ thể. Do vậy, điện thế không đổi gần như không phụ thuộc vào một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh. Ví dụ, chất khử có thể được oxy hóa (ví dụ, nếu hỗn hợp chứa chất khử được sử dụng) mà không ảnh hưởng đến hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Ở bước (a) của phương pháp theo dõi theo sáng chế, mẫu đo được chuẩn bị. Mẫu đo là mẫu mà trong đó bước (b) được thực hiện.

Trong một số trường hợp, phương pháp theo dõi theo sáng chế (được mô tả trên đây) là được ưu tiên, trong đó mẫu đo là giống hệt với dung dịch mạ kim loại (tức là thành phần của mẫu đo là giống hệt với thành phần của dung dịch mạ kim loại). Trong trường hợp như vậy, mẫu dung dịch mạ kim loại được tách ra và được chuyển đến thiết bị đo (mẫu tách ra này trở thành mẫu đo được xác định ở bước (a)) hoặc toàn bộ dung dịch mạ kim loại là mẫu đo, trong đó khoang tương ứng được điền đầy dung dịch mạ kim loại trở thành thiết bị đo ở bước (b).

Trong các trường hợp khác, phương pháp theo dõi (được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả theo phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, còn bao gồm trước bước (a) là bước sau:

- (a0) trộn mẫu chứa dung dịch mạ kim loại chứa một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên với chất cải biến sao cho thu được mẫu đo (như được xác định ở bước (a)).

Do vậy, bước (a0) là bước tùy ý và có thể được xem là bước chuẩn bị mẫu, để thu được mẫu đo. Tốt hơn là, các bước (a0) và (a) được thực hiện trong thiết bị đo, tốt hơn nữa nếu các bước (a0) và (a) được thực hiện trong thiết bị đo và bước (b) được thực hiện đồng thời (để biết chi tiết hơn, xem phần mô tả dưới đây). Trong một số trường hợp khác, sẽ tốt hơn nếu bước (b) bắt đầu chỉ vài giây sau khi các bước (a0)

và (a) được thực hiện trong thiết bị đo, tốt hơn sau 30 giây hoặc ít hơn, tốt hơn nữa là sau thời gian 10 giây hoặc ít hơn, thậm chí tốt hơn nữa là sau thời gian 5 giây hoặc ít hơn.

Thuật ngữ “trộn [...] với chất cải biến” được dùng để chỉ việc trộn mẫu chứa dung dịch mạ kim loại với (i) hợp chất đơn lẻ, (ii) hỗn hợp chứa các hợp chất, (iii) một loạt hợp chất đơn lẻ, (iv) một loạt hỗn hợp gồm các hợp chất, hoặc (v) một loạt một hoặc nhiều hợp chất đơn lẻ và một hoặc nhiều hỗn hợp của các hợp chất, trong đó “chất cải biến” lần lượt là hợp chất đơn lẻ, hỗn hợp của các hợp chất, một loại hợp chất đơn lẻ, một loại hỗn hợp của các hợp chất và một loại của một hoặc nhiều hợp chất đơn lẻ và một hoặc nhiều hỗn hợp của các hợp chất.

Tốt hơn là, mẫu đo được xác định ở bước (a) là mẫu dung dịch mạ kim loại đã được pha loãng. Điều bất ngờ là việc pha loãng không tạo ra bất lợi đến phương pháp theo dõi theo sáng chế mặc dù tổng lượng của các chất làm ổn định nêu trên trong dung dịch mạ kim loại tương ứng đã là rất nhỏ và thậm chí còn nhỏ hơn trong mẫu đã được pha loãng nêu trên. Tuy nhiên, phương pháp theo dõi theo sáng chế là rất nhạy.

Trong nhiều trường hợp phương pháp theo dõi (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là phương pháp được ưu tiên, trong đó 50% thể tích hoặc ít hơn của mẫu đo là dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim, tính theo tổng thể tích của mẫu đo, tốt hơn là 35% thể tích hoặc ít hơn, tốt hơn nữa là 25% thể tích hoặc ít hơn, tốt nhất là 11% thể tích hoặc ít hơn. Tốt hơn, nếu ít nhất 5% thể tích của mẫu đo là dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim.

Trong nhiều trường hợp, các dòng điện oxy hoá như đo được ở bước (b) là nhạy đối với phần lớn các thành phần trong dung dịch mạ kim loại, ví dụ, với các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên, các ion kim loại (ví dụ, các ion đồng), các chất tạo phức, các chất phụ gia vô cơ, và các chất phụ gia hữu cơ mà không phải là các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Trong số các hợp chất vừa nêu, dòng điện oxy hoá đặc biệt phụ thuộc vào chất khử và tổng lượng của nó trong mẫu đo. Trong các thử nghiệm của các tác giả sáng chế, đã thấy rằng (i) mức pha loãng 1:10 của mẫu dung dịch mạ kim loại (tức là 10% thể tích của mẫu đo là dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim) loại trừ được các tác động không mong muốn gây ra bởi các thành phần mà không phải là chất khử. Tuy nhiên, do lượng chất khử trong mẫu đo bị giảm quá mức (nếu

dung dịch mạ kim loại đã chứa chất khử), thì việc bổ sung chất khử là được ưu tiên. Nếu dung dịch mạ kim loại chứa chất khử và mẫu đo là mẫu dung dịch mạ kim loại đã được pha loãng, thì phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó tổng nồng độ (mol/L) của chất khử trong mẫu đo ít nhất là 90% tổng nồng độ của chất khử trong dung dịch mạ kim loại, tốt hơn nếu ít nhất là 95%, tốt hơn nữa nếu ít nhất là 97%, tốt nhất nếu ít nhất là 100%. Thậm chí trong một số trường hợp, nồng độ của chất khử trong mẫu đo phải cao hơn so với nồng độ của chất khử trong dung dịch mạ kim loại. Tổng nồng độ của chất khử trong một loạt mẫu đo cần phải gần như bằng nhau trong tất cả các phép đo.

Được ưu tiên nhất là phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên), trong đó chất khử được bổ sung là formaldehyt. Thậm chí, điều này là được ưu tiên khi không rõ chất khử trong dung dịch mạ kim loại. Nếu mẫu đo chỉ chứa phần nhỏ dung dịch mạ kim loại như vậy, ví dụ, 10% thể tích (và tương tự như vậy chỉ phần rất nhỏ của chất khử được sử dụng trong dung dịch mạ kim loại), tốt hơn là phương pháp theo dõi theo sáng chế được thực hiện trên cơ sở formaldehyt. Tuy nhiên, sẽ tốt hơn nếu chất khử trong dung dịch mạ kim loại là đã biết và tốt hơn là lượng đã biết của chất khử này được bổ sung để thu được mẫu đo, tốt hơn nữa nếu chất khử là formaldehyt.

Dòng điện oxy hoá anot đo được ở bước (b) bị ảnh hưởng bởi điện thế không đổi được đặt và vật liệu của điện cực làm việc. Tốt hơn là, điện thế được đặt và điện cực làm việc được sử dụng ở bước (b) được chọn thích hợp đối với chất khử, tốt hơn là đối với formaldehyt. Điện thế tối ưu đối với các vật liệu điện cực làm việc khác, tốt hơn là đối với vàng và platin, và chất khử khác, tốt hơn là formaldehyt, có thể được xác định trong một loạt thử nghiệm.

Nếu dung dịch mạ kim loại không chứa chất khử bất kỳ, một trong số các hợp chất (chất cải biến) được trộn với mẫu dung dịch mạ kim loại tương ứng là chất khử, tốt hơn là formaldehyt. Trong trường hợp như vậy, tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 được theo dõi mặc dù dung dịch mạ kim loại tương ứng ban đầu không chứa chất khử. Lượng tối ưu của chất khử (tốt hơn là của formaldehyt) có thể được xác định bằng

cách tiến hành một loạt phép đo thử nghiệm với mẫu thử nghiệm đơn giản, trong đó mỗi mẫu chứa lượng chất khử khác nhau.

Phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó tổng lượng của các chất khử trong mẫu đo được chọn sao cho dòng điện oxy hoá anot đo được thu được ở bước (b) ít nhất là  $1 \text{ mA/cm}^2$ , tốt hơn nếu ít nhất là  $2 \text{ mA/cm}^2$ , tốt hơn nữa nếu ít nhất là  $3 \text{ mA/cm}^2$ . Do vậy, được ưu tiên là phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên), trong đó tổng lượng của các chất khử trong mẫu đo nằm trong khoảng từ  $16 \text{ mmol/L}$  đến  $400 \text{ mmol/L}$ , tốt hơn là nằm trong khoảng từ  $64 \text{ mmol/L}$  đến  $283 \text{ mmol/L}$ , tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ  $96 \text{ mmol/L}$  đến  $200 \text{ mmol/L}$ , tính theo tổng thể tích của mẫu đo.

Tốt hơn là, tổng lượng của formaldehyt (dưới dạng chất khử được ưu tiên) trong mẫu đo là nằm trong khoảng từ  $0,5 \text{ g/L}$  đến  $12 \text{ g/L}$ , tốt hơn là nằm trong khoảng từ  $2,0 \text{ g/L}$  đến  $8,5 \text{ g/L}$ , tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ  $3,0 \text{ g/L}$  đến  $6,0 \text{ g/L}$ , tính theo tổng thể tích của mẫu đo. Tốt hơn là, không một chất khử bổ sung nào có mặt.

Phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó một hoặc nhiều chất khử được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất có ít nhất là một nhóm aldehyt, chất khử chứa phospho có nguyên tử phospho dễ oxy hóa, và chất khử chứa nitơ có nguyên tử nitơ dễ oxy hóa, tốt hơn là một hoặc nhiều chất khử bao gồm một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm formaldehyt, axit glyoxylic, glyoxylat, hypophosphit, dimetylamin boran, bohydrua, và hydrazin, tốt hơn nữa nếu một chất khử là formaldehyt hoặc nhiều chất khử bao gồm ít nhất là formaldehyt. Trong một số trường hợp sẽ tốt hơn nếu một hoặc nhiều chất khử được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất có ít nhất là một nhóm aldehyt, tốt hơn nữa nếu các hợp chất chỉ có một nhóm aldehyt. Tốt hơn là, mẫu đo chứa một chất khử, tốt hơn là như được xác định trên đây.

Các thử nghiệm của các tác giả sáng chế đã cho thấy rằng mẫu đo thu được sau khi (i) pha loãng và (ii) bổ sung chất khử (tốt hơn là formaldehyt) cho các kết quả mỹ mãn và do đó việc theo dõi mỹ mãn với khả năng lặp lại và độ tin cậy rất cao. Bất

ngờ, phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) một mặt là đủ nhạy để đo một cách đáng tin cậy dòng điện oxy hoá anot trong mẫu đo, trong đó thậm chí 11% thể tích hoặc ít hơn của mẫu đo là dung dịch mạ kim loại (mức độ pha loãng cao) và mặt khác theo dõi một cách đáng tin cậy tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên dưới 1ppm nhiều, tính theo tổng khối lượng của mẫu đo. Được ưu tiên là phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên), trong đó tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 trong mẫu đo là 2,0ppm hoặc nhỏ hơn, tính theo tổng khối lượng của mẫu đo, tốt hơn là 0,5ppm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa nếu 0,2ppm hoặc nhỏ hơn, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,01ppm đến 0,001ppm (1 ppb). Các khoảng được ưu tiên khác là 2,0ppm đến 0,001ppm, 1,0ppm đến 0,001ppm, 0,5ppm đến 0,001ppm, và 0,2ppm đến 0,001ppm.

Như nêu trên, ở bước tùy ý (a0) chất cải biến được trộn với mẫu dung dịch mạ kim loại.

Tốt hơn là, chất cải biến không chứa các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 (hoặc có trạng thái oxy hoá khác như được mô tả dưới đây dưới dạng phương án được ưu tiên), tốt hơn là chất cải biến không chứa các hợp chất chứa lưu huỳnh. Nếu chất cải biến bao gồm các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 (hoặc có trạng thái oxy hoá khác như được mô tả dưới đây dưới dạng phương án được ưu tiên), tốt hơn là tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh này là đã biết. Trong mỗi trường hợp, sau khi trộn với chất cải biến, tiến hành việc đo mẫu đo ở bước (a). Ví dụ, mẫu dung dịch mạ kim loại (có tổng lượng chưa biết của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên) được trộn với chất cải biến, trong đó chất cải biến có tổng lượng so sánh đã biết của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Mẫu đo thu được chứa tổng lượng chưa biết của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Tuy nhiên, nếu lượng so sánh là tổng lượng đã biết của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên có thể được theo dõi và thậm chí được xác định bằng cách, ví dụ, so sánh với mẫu so sánh có tổng lượng so sánh đã biết của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên (bước d).

Phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó chất cải biến bao gồm một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm chất khử, dung môi, ion kim loại, chất cải biến độ pH như axit hoặc bazơ, chất tạo phức, và các chất phụ gia bổ sung (không phải là chất khử, dung môi, ion kim loại, chất cải biến độ pH và chất tạo phức). Tốt hơn là, chất cải biến bao gồm hỗn hợp thứ nhất và chất khử, trong đó thành phần của hỗn hợp thứ nhất này là giống hệt với dung dịch mạ kim loại chỉ khác là không một chất khử và không một hợp chất chứa lưu huỳnh chứa các nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 nào có mặt. Hỗn hợp thứ nhất như vậy thường được gọi là “dung dịch mạ kim loại gốc” hoặc “dung dịch bổ sung”. Hỗn hợp thứ nhất thường chứa dung môi là nước, các ion kim loại (ví dụ các ion đồng), các chất tạo phức (ví dụ, tartrat), và các chất phụ gia bổ sung (ví dụ, các chất hoạt động bề mặt).

Tốt hơn là, dung dịch mạ kim loại là dung dịch mạ đồng, tốt hơn là dung dịch mạ đồng không có các ion kim loại hợp kim. Do vậy, phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó mẫu đo bao gồm các ion đồng, tốt hơn là các ion đồng có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,005 mol/L đến 1 mol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 mol/L đến 0,35 mol/L hoặc từ 0,36 mol/L đến 0,9 mol/L, tính theo tổng thể tích của mẫu đo. Tốt hơn là, tổng lượng của các ion đồng trong mẫu đo là cao hơn tổng lượng của các ion kim loại hợp kim, tốt hơn nữa nếu mẫu đo không chứa các ion kim loại hợp kim. Tốt hơn là chất khử là formaldehyt.

Trong một số trường hợp, sẽ tốt hơn nếu dung dịch mạ kim loại là dung dịch mạ niken, tốt hơn là dung dịch mạ niken không có các ion kim loại hợp kim. Do vậy, trong trường hợp này phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó mẫu đo bao gồm các ion niken, tốt hơn là các ion niken có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,005 mol/L đến 1 mol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 mol/L đến 0,35 mol/L, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,01 mol/L đến 0,2 mol/L, tính theo tổng thể tích của mẫu đo. Tốt hơn là, tổng lượng của các ion niken trong mẫu đo là cao hơn tổng lượng của các ion kim loại hợp kim, tốt hơn nữa nếu mẫu đo không

chứa các ion kim loại hợp kim. Tốt hơn là chất khử trong mẫu đo tương ứng bao gồm các ion niken là formaldehyt.

Như nêu trên, các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 thường “gây độc” bề mặt của điện cực làm việc (để biết chi tiết hơn, xem phần mô tả trên đây). Tin rằng có lợi, nếu tác dụng này có thể được sử dụng trong phương pháp theo dõi theo sáng chế. Do vậy, được ưu tiên là phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên), trong đó một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá bằng hoặc dưới +4, tốt hơn nếu ít nhất là một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá nằm trong khoảng từ -2 đến +2 (tức là âm 2 đến dương 2), tốt hơn nữa nếu một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh chứa một, hai hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm thiosulfat, thioxyanat, dithiotreitol, 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-1-propanol, 1-mercapto-2-propanol, 2,2'-thiodietanol, 3,3'-thiodipropanol, thioure, N,N'-diethylthioure, 2-mercaptobenzothiazol, 2-metyl-2-thiazolin, 2-(metylthio)-2-thiazolin, 2-mercapto-2-tiazolin, 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol, 2-(hydroxymetyl)benzothiazol, thiabendazol, 2-mercaptophenol, 4-mercaptophenol, bis-(sulfopropyl)-disulfua, 3-mercaptopropansulphonat, 4-(metylthio)anilin, 2-mercaptobenzimidazol, 2-(metylthio)benzimidazol, 1-metyl-1H-benzoimidazol-2-thiol, D-biotin, 2-(metylthio)etylamin, xysteamin, xystamin dihydroclorua, N-axetylxystein, axit 2-(metylthio)benzoic, 4,4'-thiodiphenol, 4-phenylthiazol-2-thiol, 5-thio-D-glucoza, 3,6-dithia-1,8-octandi-ol, axit thioaxetic, axit thioglycolic, 2-(metylthio)-1-etanol, 3-(metylthio)-1-propanol, và axit thiosalixylic, tốt hơn nữa là thiosulfat, thioxyanat, dithiotreitol, 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-1-propanol, 1-mercapto-2-propanol, 2,2'-thiodietanol, 3,3'-thiodipropanol, thioure, N,N'-diethylthioure, 2-mercaptobenzothiazol, 2-(hydroxymetyl)benzothiazol, thiabendazol, 2-mercaptophenol, 4-mercaptophenol, bis-(sulfopropyl)-disulfua, 3-mercaptopropansulphonat, 4-(metylthio)anilin, 2-mercaptobenzimidazol, 2-(metylthio)benzimidazol, 1-metyl-1H-benzoimidazol-2-thiol, D-biotin, 2-(metylthio)etylamin, xysteamin, xystamin dihydroclorua, N-axetylxystein, axit 2-(metylthio)benzoic, 4,4'-thiodiphenol, 4-phenylthiazol-2-thiol, 5-thio-D-glucoza, 3,6-dithia-1,8-octandi-ol, axit thioaxetic, axit thioglycolic, 2-(metylthio)-1-etanol, 3-



(methylthio)-1-propanol, và axit thiosalixylic. Thậm chí tốt hơn nữa, nếu một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm thiosulfat, thioxyanat, đithiotreitol, 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-1-propanol, 1-mercapto-2-propanol, 2,2'-thiodietanol, 3,3'-thiodipropanol, thioure, N,N'-dietylthioure, 2-mercaptobenzothiazol, 2-(hydroxymetyl)benzothiazol, thiabendazol, 2-mercaptophenol, 4-mercaptophenol, bis-(sulfopropyl)-disulfua, 3-mercaptopropansulphonat, 4-(methylthio)anilin, 2-mercaptobenzimidazol, 2-(methylthio)benzimidazol, 1-metyl-1H-benzoimidazol-2-thiol, D-biotin, 2-(methylthio)etylamin, xysteamin, xystamin dihydroclorua, N-axetylzystein, axit 2-(methylthio)benzoic, 4,4'-thiodiphenol, 4-phenylthiazol-2-thiol, 5-thio-D-glucoza, 3,6-đithia-1,8-octandi-ol, axit thioaxetic, axit thioglycolic, 2-(methylthio)-1-etanol, 3-(methylthio)-1-propanol, và axit thiosalixylic.

Như được mô tả trên đây, phương pháp theo dõi theo sáng chế có thể được áp dụng đối với dung dịch mạ kim loại có hoặc không có chất khử. Thông thường, dung dịch mạ kim loại dùng để mạ kim loại không dùng điện chứa chất khử, trong nhiều trường hợp là formaldehyt. Dung dịch mạ như vậy thường có độ pH bazơ (ví dụ, độ pH trên 12). Phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó pH của mẫu đo ở nhiệt độ 20°C là 9 hoặc cao hơn, tốt hơn là 10 hoặc cao hơn, tốt hơn nữa nếu là 12 hoặc cao hơn. Trong một số trường hợp sẽ tốt hơn nếu chất cải biến nêu trên bao gồm chất cải biến độ pH sao cho độ pH trong mẫu đo thu được như được xác định trên đây. Mẫu đo như vậy là mẫu đo kiềm tính.

Phương pháp theo dõi theo sáng chế sử dụng dòng điện oxy hoá anot mà được đo ở điện cực làm việc (bước (b)). Phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó điện cực làm việc được chọn từ nhóm bao gồm điện cực làm việc bằng vàng, điện cực làm việc bằng platin, điện cực làm việc bằng đồng, điện cực làm việc bằng kim cương pha bo, và điện cực làm việc bằng thủy tinh cacbon, tốt hơn là điện cực làm việc được chọn từ nhóm bao gồm điện cực làm việc bằng vàng, điện cực làm việc bằng platin, và điện cực làm việc bằng đồng, tốt hơn nữa là điện cực làm việc được chọn từ nhóm bao gồm điện cực làm việc bằng vàng và điện cực làm việc bằng platin, tốt nhất là điện cực làm việc là điện cực làm việc bằng vàng. Trong một

số trường hợp sẽ tốt hơn nếu điện cực làm việc được sử dụng ở bước (b) không bao gồm điện cực làm việc bằng đồng hoặc điện cực làm việc bằng bạc. Cụ thể là nếu độ pH là kiềm tính, thì trong nhiều trường hợp điện cực làm việc bằng đồng tạo ra lớp oxit không mong muốn.

Các điện cực làm việc có các hình dạng khác nhau có thể được sử dụng trong phương pháp theo dõi theo sáng chế bao gồm các điện cực dạng bản, vòng, dải, đĩa và dây.

Trong một số trường hợp sẽ tốt hơn nếu điện cực làm việc chứa vật liệu mang và vật liệu điện cực làm việc (ví dụ, bằng vàng, platin, v.v.). Tốt hơn là vật liệu mang là không dẫn điện, tốt hơn nữa nếu được chọn từ nhóm bao gồm chất dẻo và thủy tinh. Tốt hơn là vật liệu điện cực làm việc được phủ hoặc được tạo thành tấm nhiều lớp trên vật liệu mang. Đã thấy rằng các điện cực làm việc bao gồm vật liệu mang có hiệu quả về mặt chi phí được phủ hoặc được tạo thành tấm nhiều lớp với, ví dụ, vàng là rất hiệu quả về mặt kinh tế và môi trường.

Dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, nhưng tin rằng vàng có ái lực cao nhất đối với các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Kết quả là, thậm chí lượng rất nhỏ các hợp chất nêu trên “gây độc” đáng kể cho bề mặt của điện cực làm việc tương ứng (để biết chi tiết hơn xem phần mô tả trên đây), thể hiện độ nhạy cao nhất so với các vật liệu điện cực làm việc khác. Do vậy, điện cực làm việc như vậy là rất thích hợp để theo dõi lượng rất thấp của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Tuy nhiên, phương pháp theo dõi theo sáng chế có thể được thực hiện cũng với vật liệu điện cực làm việc mà không phải bằng vàng (xem phần mô tả trên đây).

Các thử nghiệm của các tác giả sáng chế đã cho thấy rằng trong nhiều trường hợp việc oxy hóa anot của chất khử thường dẫn đến việc tạo ra các chất khí (ví dụ, hydro, cacbon monoxit, cacbon đioxit), mà thường hấp phụ dưới dạng các bọt khí trên bề mặt của điện cực làm việc. Các bọt khí như vậy có tác động bất lợi đến việc đo dòng điện oxy hoá anot, bằng cách phong bế (hoặc “gây độc”) bề mặt điện cực. Do vậy, sẽ tốt hơn nếu mẫu đo được khuấy ít nhất trong khi tiến hành bước (b) để tách hoặc loại bỏ các bọt bong bóng nêu trên. Kết quả là, phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó

- điện cực làm việc được quay trong khi đo dòng điện oxy hoá anot ở bước (b)

và/hoặc

- mẫu đo được khuấy bằng máy khuấy riêng.

Tốt hơn là, tốc độ quay của điện cực làm việc và máy khuấy, lần lượt nằm trong khoảng từ 500 đến 5000 vòng/phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1500 đến 4000 vòng/phút, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 2000 đến 3000 vòng/phút. Tốt hơn nữa nếu, tốc độ quay không đổi trong khi đo dòng điện oxy hoá anot ở bước (b).

Tốt hơn là, các điện cực làm việc được sử dụng trong phương pháp theo dõi theo sáng chế được tái sử dụng sau bước làm sạch, tốt hơn nữa nếu ít nhất là sau một số lần đo. Bước làm sạch như vậy chủ yếu để loại bỏ và giải hấp chất lắng phủ bất kỳ (ví dụ, oxit, sunfua, cặn hữu cơ, chất bôi trơn, dầu, và các dấu tay) ra khỏi bề mặt của điện cực làm việc trước khi thực hiện việc đo theo bước (b). Do vậy, được ưu tiên là phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) còn bao gồm trước bước (b) là bước sau:

làm sạch điện cực làm việc trong dung dịch chứa một hoặc nhiều axit vô cơ hoặc một hoặc nhiều bazơ, trong đó tốt hơn là việc làm sạch là làm sạch bằng phương pháp điện hóa.

Bước làm sạch nêu trên thường bao gồm việc làm sạch hoá học (tác động, ví dụ, khắc ăn mòn hoá học bằng axit hoặc bazơ vô cơ). Tốt hơn là, dung dịch chứa axit sulfuric (tốt hơn là với nồng độ nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1,0 M) hoặc natri hydroxit (tốt hơn là với nồng độ nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,4 M). Tuy nhiên, tốt hơn là việc làm sạch hoá học được kết hợp với việc làm sạch bằng phương pháp điện hóa. Trong bước làm sạch như vậy, việc làm sạch hoá học được bổ sung bằng các quá trình oxy hoá điện phân và khử trên bề mặt của điện cực làm việc để oxy hóa và/hoặc giảm các hợp chất bất kỳ kết lắng trên bề mặt điện cực. Tin rằng việc loại bỏ và giải hấp các hợp chất lắng phủ nêu trên được cải thiện khi oxy hoá và/hoặc khử. Các thử nghiệm của các tác giả sáng chế đã cho thấy trong nhiều trường hợp việc làm sạch bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch axit (ví dụ, dung dịch làm sạch chứa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M) là quá trình làm sạch tối ưu. Kết quả là, có thể tránh được chi phí không cần thiết đối với các điện cực làm việc mới. Thông thường, việc làm sạch

bằng phương pháp điện hóa được theo dõi bằng điện lượng kế, tốt hơn là bằng điện lượng kế thể vòng. Các điều kiện thích hợp đối với điện lượng kế là, ví dụ: điện lượng kế thể vòng, 100 mV/giây.

Thông thường, việc làm sạch là dễ dàng, đáng tin cậy, và đạt được nhanh chóng vì sự lắng phủ hấp phụ chỉ được bám dính ở mức độ trung bình vào bề mặt của điện cực sau khi đo, cụ thể là nếu điện cực làm việc là điện cực làm việc bằng vàng. Điều này sẽ khác nếu các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên được oxy hóa trực tiếp ở điện cực làm việc. Trong trường hợp này, chất kết lắng bám dính chắc được tạo ra trên bề mặt của điện cực làm việc, thậm chí trên bề mặt của điện cực làm việc bằng vàng, việc kết lắng thường cần đến sự làm sạch tốn thời gian và mạnh hơn.

Theo bước (b) của phương pháp theo dõi theo sáng chế, điện thế không đổi được đặt và dòng điện oxy hoá anốt được đo (dòng điện oxy hoá anốt của chất khử). Trong một số trường hợp, điện thế không đổi, so với Hg/HgSO<sub>4</sub>, tốt hơn là được chọn nằm trong khoảng từ -2,0 đến 1 V, tốt hơn là nằm trong khoảng từ -1,0 đến 0,0 V. Các thử nghiệm của các tác giả sáng chế đã cho thấy rằng điện thế không đổi như vậy tạo ra các kết quả tối ưu trong việc oxy hoá chất khử, cụ thể là nếu chất khử là formaldehyt và vật liệu điện cực làm việc là bằng vàng. Chuyên gia trong lĩnh vực này biết rằng điện thế không đổi cần phải được bố trí một cách đặc biệt đối với chất khử tương ứng, vật liệu điện cực làm việc, và thành phần mẫu để thu được dòng điện oxy hoá tối ưu của chất khử. Do vậy, điện thế không đổi cần phải được làm thích ứng nếu chất khử không phải là formaldehyt và vật liệu điện cực làm việc không phải bằng vàng. Hơn thế nữa, điện thế không đổi được chọn sao cho (i) không một ion kim loại nào (thường có mặt trong mẫu đo tương ứng; ví các dụ các ion đồng) được lắng phủ trên bề mặt của điện cực làm việc và (ii) không một hợp chất chứa lưu huỳnh được oxy hóa anốt trên điện cực làm việc.

Trong khi tiến hành bước (b) không một việc quét điện thế nào (tức là điện thế bắt đầu từ điện thế ban đầu, mà luôn được tăng hoặc luôn giảm theo thời gian đến khi điện thế cuối đạt được) được thực hiện. Điện thế được đặt và được duy trì trong khi tiến hành bước (b) (trong mỗi bước (b) nếu phương pháp theo dõi được thực hiện nhiều hơn một lần) được cố định, tức là điện thế không đổi. Điện thế có thể thay đổi, tức là điện thế không đổi khác có thể được áp dụng trong mỗi bước (b), ví dụ, tùy thuộc vào chất khử và vật liệu điện cực làm việc trong khi sử dụng.

Dòng điện oxy hoá anot được đo ở bước (b) của phương pháp theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 mA/cm<sup>2</sup> đến 300 mA/cm<sup>2</sup>, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 mA/cm<sup>2</sup> đến 100 mA/cm<sup>2</sup>, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 3 mA/cm<sup>2</sup> đến 50 mA/cm<sup>2</sup>. Như nêu trên, dòng điện oxy hoá anot được đo ở bước (b) là dòng điện oxy hoá của chất khử, tốt hơn là của formaldehyt. Điều này có nghĩa là dòng điện oxy hoá hầu như không phải là các dòng điện oxy hoá khác và thu được chỉ từ chất khử.

Để theo dõi một cách đáng tin cậy tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại, bước (b) cần được thực hiện trong ít nhất một thời gian. Để thu được các kết quả đáng tin cậy hơn, thời gian tối thiểu là cần thiết. Do vậy, phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó bước (b) được thực hiện trong thời gian ít nhất 100 giây, tốt hơn là trong thời gian ít nhất 300 giây, tốt hơn nữa nếu trong thời gian ít nhất 450 giây. Các thử nghiệm của các tác giả sáng chế đã cho thấy rằng thời gian tối thiểu như vậy là được ưu tiên vì khi bắt đầu bước (b), quá trình oxy hoá anot là không đủ ổn định để thu được dữ liệu đáng tin cậy. Điều đã được thể hiện trong một số thử nghiệm là, ví dụ, sau ít nhất 100 giây, dữ liệu thu được có thể được sử dụng để điều chỉnh làm khớp tuyến tính. Các thử nghiệm của các tác giả sáng chế đã cho thấy rằng chất lượng của dữ liệu được tăng lên nếu bước (b) được thực hiện trong thời gian lớn hơn 100 giây. Như được thể hiện trên đây, đã cho rằng “việc gây độc” gây ra do các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên ngoài việc (để xảy ra sự suy giảm dòng điện tự nhiên) làm suy giảm (giảm) dòng điện oxy hoá anot. Do đó, mức độ giảm bổ sung này được đo một cách đáng tin cậy hơn và đáng kể hơn nếu bước (b) được thực hiện trong thời gian dài hợp lý.

Mặt khác, hợp lý nếu giới hạn thời gian tiến hành bước (b) (thời gian đo) của phương pháp theo dõi theo sáng chế. Mặc dù về mặt lý thuyết, bước (b) có thể được thực hiện trong thời gian hàng giờ, dữ liệu liên quan và đáng tin cậy thường thu được trong vài phút. Nếu bước (b) được thực hiện quá lâu, thì phương pháp theo dõi là không thích hợp để theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong khi dung dịch mạ đang sử dụng vì không có đủ các điểm đo và, do vậy, sự thay đổi về thành phần dung dịch có thể sẽ không được để ý. Trong trường hợp như vậy,

phương pháp theo dõi sẽ không đáp ứng đầy đủ được các yêu cầu thực tế. Do vậy, phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) là được ưu tiên, trong đó bước (b) được thực hiện trong thời gian tối đa 6 giờ, tốt hơn là trong thời gian tối đa 1 giờ, tốt hơn nữa nếu trong thời gian tối đa 30 phút, thậm chí tốt hơn nữa nếu trong thời gian tối đa 1000 giây, tốt hơn nữa nếu trong thời gian tối đa 800 giây, tốt hơn nữa nếu trong thời gian tối đa 500 giây.

Theo phương pháp theo dõi được ưu tiên nhất, bước (b) được thực hiện trong thời gian ít nhất 300 giây và trong thời gian tối đa 800 giây, tốt hơn là trong thời gian ít nhất 450 giây và trong thời gian tối đa 800 giây, tốt hơn nữa nếu bước (b) được thực hiện trong thời gian ít nhất 450 giây và trong thời gian tối đa 500 giây.

Trong phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) tốt hơn là các bước (a) và (b) được kết hợp. Trong trường hợp như vậy mẫu đo được tạo ra hoặc được được bố trí trong thiết bị đo bằng cách trộn chất cải biến với mẫu chứa dung dịch mạ kim loại trong khi điện thế không đổi đã được áp dụng. Dòng điện oxy hoá anot được tạo ra ngay lập tức và có thể được đo ngay lập tức để thu được dữ liệu dòng điện. Ví dụ, ở bước thứ nhất, phần dung dịch “bổ sung” (xem ở trên đây) được đặt trong thiết bị đo. Ở bước thứ hai, mẫu chứa dung dịch mạ kim loại và chất khử được bổ sung một cách đồng thời và được trộn với phần dung dịch “bổ sung” để thu được mẫu đo. Trong khi thực hiện việc bổ sung và trộn, điện thế không đổi được áp dụng và, do vậy, dòng điện oxy hoá anot có thể được đo tức thời.

Tốt hơn là, bước (b) được thực hiện ở nhiệt độ (nhiệt độ đo) nằm trong khoảng từ 5°C đến 40°C, tốt hơn nữa nếu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến 35°C, tốt nhất là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến 25°C. Nếu phương pháp theo dõi theo sáng chế được thực hiện nhiều lần, tốt hơn là nhiệt độ đo được giữ không đổi trong phạm vi  $\pm 5^\circ\text{C}$ , tốt hơn nữa nếu  $\pm 2^\circ\text{C}$ , thậm chí tốt hơn nữa nếu  $\pm 1^\circ\text{C}$ , quanh nhiệt độ đo được chọn để cho phép khả năng lặp lại là đáng tin cậy.

Bước (b) của phương pháp theo dõi theo sáng chế được thực hiện trong thiết bị đo bao gồm ít nhất là điện cực làm việc. Tốt hơn là, thiết bị đo bao gồm ba điện cực được thiết lập bao gồm điện cực làm việc, điện cực so sánh và điện cực đối. Tốt hơn

là, điện cực so sánh là điện cực so sánh thường có bán trên thị trường, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm điện cực so sánh bạc clorua  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , điện cực so sánh calomel  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  và  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  điện cực so sánh thủy ngân sulphat. Tốt hơn là, điện cực đối là điện cực trơ, tốt hơn là điện cực kim loại quý, tốt hơn nữa nếu điện cực platin, thông thường được phân cách với mẫu đo bằng màng ngăn (ví dụ, điện cực platin trong cầu muối được điền đầy dung dịch axit sulfuric hoặc natri hydroxit).

Bước (c) của phương pháp theo dõi là bước xử lý tùy ý. Sau bước (b), một tập hợp dữ liệu “thô” về dòng điện thu được (ví dụ, tương quan giữa dòng điện oxy hoá anot với các thời điểm). Trong trường hợp đơn giản nhất, tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại có thể được theo dõi trên cơ sở dữ liệu “thô” về dòng điện thu được từ hai mẫu đo. Ví dụ, dữ liệu “thô” về dòng điện từ mẫu đo A1 và A2 thu được ở bước (b), trong đó mẫu đo A2 là mẫu so sánh. Theo bước (d), dữ liệu “thô” về dòng điện thu được của mẫu đo A1 có thể được so sánh một cách đơn giản với dữ liệu “thô” về dòng điện của mẫu đo A2. Mẫu đo A2 là giống với mẫu đo A1 với ngoại lệ duy nhất là mẫu đo A2 tương ứng với các điều kiện trong dung dịch mạ tương ứng trước khi quy trình mạ được bắt đầu, và, do vậy, chứa tổng lượng thích hợp của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên (lượng đích hoặc điểm xác định trước). Dựa vào so sánh này, các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên được, ví dụ, bổ sung, và việc theo dõi được lặp lại để kiểm tra việc bổ sung. Theo cách như vậy, có thể kiểm soát thực nghiệm quy trình mạ kim loại tương ứng. Theo cách như vậy, tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên có thể được theo dõi, mà không nhất thiết phải biết tổng nồng độ chính xác của các hợp chất này. Để so sánh đáng tin cậy, tổng lượng của các chất khử, tốt hơn là của formaldehyt, trong mẫu đo và trong mẫu so sánh cần phải về cơ bản là giống nhau.

Trong trường hợp khác, dữ liệu dòng điện thu được ở bước (b) được xử lý ở bước (c). Như nêu trên, dữ liệu dòng điện thu được thu được ở bước (b), ví dụ, mối tương quan của dòng điện oxy hoá anot (I) với các thời điểm (t). Việc xử lý bao gồm, ví dụ, có thể xác định điện tích (Q), mà có thể được sử dụng để so sánh ở bước (d). Ví dụ, điện tích Q là của dữ liệu dòng điện đã được xử lý theo bước (c) của sáng chế.

Ở bước (d) của phương pháp theo dõi được ưu tiên theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) dữ liệu dòng điện thu được ở bước (b) hoặc dữ liệu dòng điện đã được xử lý thu được ở bước (c)

được so sánh với hai, ba, bốn, năm hoặc nhiều hơn năm dòng điện oxy hoá anot so sánh thu được lần lượt từ hai, ba, bốn, năm hoặc nhiều hơn năm, mẫu so sánh mà mỗi mẫu có tổng lượng so sánh của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên.

Trong một số trường hợp, tốt hơn là cả dữ liệu dòng điện lần dữ liệu dòng điện đã được xử lý được sử dụng để so sánh ở bước (d) của sáng chế.

Trên cơ sở ít nhất hai mẫu so sánh chứa tổng lượng đã biết của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên, không chỉ tổng lượng của các hợp chất nêu trên trong dung dịch mạ kim loại có thể được theo dõi, mà còn tổng lượng của các hợp chất nêu trên trong dung dịch mạ kim loại nêu trên có thể thậm chí được xác định. Theo cách như vậy có thể xác định nồng độ của các hợp chất nêu trên trong dung dịch mạ kim loại.

Do vậy, được ưu tiên là phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) còn bao gồm sau bước (d) là bước sau:

- (e) dựa vào bước so sánh (d), xác định tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong mẫu đo.

Để xác định tổng lượng của các hợp chất nêu trên trong mẫu đo, các mẫu so sánh được sử dụng. Các mẫu so sánh chứa tổng lượng đã biết của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Để xác định tổng lượng của các hợp chất nêu trên trong mẫu đo, dữ liệu thô thu được đối với mỗi (trong số ít nhất hai) mẫu so sánh được xử lý. Bước xử lý được ưu tiên là chuyển thành biểu đồ thể hiện dòng điện oxy hoá anot đặc hiệu theo thời gian theo các nồng độ tương đối đã biết tương ứng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên (biểu đồ quy chiếu, xem Fig.2). Các thử nghiệm của các tác giả sáng chế đã cho thấy rằng tương quan này là tuyến tính rộng nhất. Tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong mẫu đo có thể được xác định một cách dễ dàng bằng cách so sánh dòng điện oxy hoá anot đặc hiệu theo thời gian của mẫu đo với biểu đồ quy chiếu.

Được ưu tiên nhất là phương pháp theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim, trong đó các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá nằm trong khoảng từ -2 đến +2, phương pháp bao gồm các bước:



- (a) chuẩn bị mẫu đo chứa
- một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên,
  - tùy ý các ion đồng hoặc các ion niken
- và
- formaldehyt,
- (b) trong thiết bị đo có điện cực làm việc được chọn từ nhóm bao gồm điện cực làm việc bằng vàng và điện cực làm việc bằng platin, tốt hơn là với điện cực làm việc bằng vàng, cho điện cực này tiếp xúc với mẫu đo
- đặt một điện thế không đổi vào điện cực sao cho formaldehyt được oxy hóa anot trên điện cực với sự có mặt của một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên, nhờ đó tạo ra dòng điện oxy hoá anot,
- và
- đồng thời đo dòng điện oxy hoá anot để thu được dữ liệu dòng điện,
- (c) tùy ý xử lý dữ liệu dòng điện của dòng điện oxy hoá anot đo được thu được ở bước (b) để thu được dữ liệu dòng điện đã được xử lý,
- (d) lần lượt so sánh dữ liệu dòng điện thu được ở bước (b) hoặc dữ liệu dòng điện đã được xử lý thu được ở bước (c) với
- dữ liệu hoặc dữ liệu đã được xử lý của ít nhất một dòng điện oxy hoá anot so sánh thu được từ mẫu so sánh bao gồm formaldehyt và tổng lượng so sánh của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên
- và tốt hơn là
- (e) xác định tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong mẫu đo.

Phương pháp theo dõi theo sáng chế thường cho phép theo dõi trực tuyến quy trình mạ và do vậy thời gian thực tế kiểm soát (xem quy trình được kiểm soát để lắng phủ trong phần mô tả dưới đây).

Kết quả thu được sau bước (d) hoặc (e) có thể được sử dụng để kiểm soát tốt hơn quy trình mạ kim loại tương ứng. Do vậy, sáng chế cũng đề cập quy trình được kiểm soát để lắng phủ kim loại lên nền này, quy trình được kiểm soát này bao gồm các bước:

- (A) chuẩn bị nền và dung dịch mạ kim loại (tốt hơn là dung dịch mạ kim loại được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên), trong đó dung dịch mạ kim loại chứa các ion kim loại của kim loại cần được lắng phủ và các hợp chất chứa lưu huỳnh, trong đó các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6,
- (B) lắng phủ kim loại lên nền này,
- (C) trong khi lắng phủ, theo dõi và/hoặc xác định tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại bằng cách sử dụng phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên),
- (D) kiểm soát quy trình lắng phủ trên cơ sở theo dõi và/hoặc kết quả xác định thu được ở bước (C).

Tốt hơn là, phương pháp theo dõi theo sáng chế như nêu ở trên đây cũng được áp dụng cho quy trình được kiểm soát để lắng phủ sáng chế. Hơn thế nữa, quy trình được kiểm soát cũng áp dụng cho các hợp kim và dung dịch mạ hợp kim tương ứng.

Được ưu tiên là quy trình được kiểm soát theo sáng chế (được mô tả trên đây), trong đó bước (B) là lắng phủ điện phân hoặc lắng phủ không dùng điện, tốt hơn là lắng phủ không dùng điện. Tốt hơn là, lắng phủ không dùng điện bao gồm quá trình tự xúc tác. Tuy nhiên, quy trình được kiểm soát để lắng phủ về cơ bản là thích hợp để lắng phủ không dùng điện.

Việc theo dõi và/hoặc xác định theo bước (C) có thể cho thấy rằng tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại là quá thấp hoặc quá cao. Thông thường, tổng lượng là quá thấp vì các hợp chất nêu trên (các chất làm ổn định) thường được đưa vào trong lớp kim loại được lắng phủ hoặc bị giảm do các quá trình oxy hoá trong khi lắng phủ. Kết quả là, tổng lượng của các hợp chất

nêu trên liên tục giảm trong dung dịch mạ kim loại. Thông thường, chất làm ổn định được bổ sung sau khoảng thời gian nhất định. Tuy nhiên, khi không theo dõi chính xác, việc bổ sung thêm có thể dẫn đến việc bổ sung quá nhiều chất làm ổn định. Kết quả là, tổng lượng của các hợp chất nêu trên trong dung dịch mạ kim loại là quá cao. Việc bổ sung quá nhiều như vậy là bất lợi và thường dẫn đến việc làm giảm đáng kể tốc độ lắng phủ hoặc thậm chí hoàn toàn ngăn chặn việc lắng phủ kim loại. Trong nhiều trường hợp, việc bổ sung quá nhiều được xử lý bằng cách pha loãng dung dịch mạ kim loại, chiết hoặc ít nhất là làm giảm tổng lượng của các chất phụ gia hữu cơ bằng than hoặc tiêu thụ các chất phụ gia bằng cách mạ trên nền giả (“mạ giả”). Tuy nhiên, trong mỗi trường hợp bất lợi, quá trình lắng phủ là chậm và phát sinh các chi phí bổ sung.

Do vậy, quy trình được kiểm soát là được ưu tiên (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) trong đó bước (D) bao gồm các bước:

(D1) làm tăng nồng độ của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại, tốt hơn là bằng cách bổ sung các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên vào dung dịch mạ kim loại,

hoặc

(D2) làm giảm nồng độ của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại, tốt hơn là như được mô tả trên đây.

Kết quả là, phương pháp theo dõi theo sáng chế và quy trình được kiểm soát để lắng phủ theo sáng chế cho phép tối ưu hóa các quy trình mạ kim loại về mặt kinh tế và môi trường. Do vậy, sáng chế cũng mô tả việc sử dụng phương pháp theo dõi theo sáng chế (như được mô tả trên đây, tốt hơn là như được mô tả dưới dạng phương án được ưu tiên) để kiểm soát quy trình lắng phủ kim loại (tốt hơn là như được mô tả trên đây) trong dung dịch mạ kim loại chứa hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6.

Tốt hơn là, phần mô tả trên đây về (i) phương pháp theo dõi theo sáng chế và (ii) quy trình được kiểm soát để lắng phủ áp dụng cho việc sử dụng nêu trên.

Sáng chế được minh họa bằng các ví dụ dưới đây, trong đó các ví dụ này không làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

#### Ví dụ 1 (theo sáng chế):

Fig.1 và Fig.2 liên quan đến Ví dụ 1.

#### Bước (a), chuẩn bị mẫu đo:

Theo bước (a) của phương pháp theo dõi theo sáng chế, 6 mẫu đo được điều chế (mẫu đo “a” đến “f”, các mẫu “a” và “f” là giống nhau).

Ở bước thứ nhất, bốn mẫu dung dịch mạ tiền kim loại mới được điều chế (PB-1 đến PB-4) được chuẩn bị, mỗi mẫu chứa từng lượng so sánh của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên. Hợp chất chứa lưu huỳnh được sử dụng trong các ví dụ này chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá nằm trong khoảng từ -2 đến +2. PB-1 đến PB-4 được điều chế bằng cách trộn dung dịch “bổ sung” và từng lượng so sánh của chất làm ổn định (các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên). Dung dịch “bổ sung” này chứa nước, đồng sulphat (tổng nồng độ của các ion đồng nằm trong khoảng từ 0,01 mol/L đến 0,35 mol/L), chất tạo phức (tartrat), natri hydroxit và các chất phụ gia bổ sung (dipyridyl, các chất hoạt động bề mặt và PEG). Chất làm ổn định được bổ sung với các lượng khác nhau vào dung dịch “bổ sung” để thu được PB-1 đến PB-4, trong đó tổng nồng độ chất làm ổn định được tăng lên từ PB-1 đến PB-4 (nồng độ tương đối tối đa của PB-4 là 100%, điểm xác định trước; PB-1 25%; PB-2 50%; Pb-3 75%). Dung dịch “bổ sung” không chứa bất kỳ hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6.

Sáu mẫu đo thu được là như sau:

Đối với các mẫu đo “a” và “f”, chỉ dung dịch “bổ sung” được trộn với formaldehyt (các mẫu đo “a” và “f” là giống nhau). Các mẫu đo “b” đến “e”, lần lượt thu được bằng cách trộn PB-1 với PB-4, dung dịch “bổ sung” và formaldehyt (để biết chi tiết hơn xem Bảng 1 dưới đây). Ít hơn 25% thể tích của các mẫu đo “b” đến “e” là dung dịch mạ tiền kim loại. Độ pH của mỗi mẫu đo là trên 12 (được đo ở nhiệt độ 20°C).

Bảng 1

| Thành phần           | Mẫu đo |                      |     |     |     |     |
|----------------------|--------|----------------------|-----|-----|-----|-----|
|                      | a      | b                    | c   | d   | e   | f   |
| PB-1 [ml]            | --     | 2                    | --  | --  | --  | --  |
| PB-2 [ml]            | --     | --                   | 2   | --  | --  | --  |
| PB-3 [ml]            | --     | --                   | --  | 2   | --  | --  |
| PB-4 [ml]            | --     | --                   | --  | --  | 2   | --  |
| “bổ sung” [ml]       | 10     | 8                    | 8   | 8   | 8   | 10  |
| formaldehyt [g/L]*   | 4,8    | 4,8                  | 4,8 | 4,8 | 4,8 | 4,8 |
| c [%]**              | 0      | 25                   | 50  | 75  | 100 | 0   |
| c [ppm] <sup>#</sup> | 0      | 0,01ppm đến 0,001ppm |     |     |     | 0   |

- formaldehyt được bổ sung để thu được nồng độ 4,8 g/L trong mỗi mẫu đo

\*\* tổng nồng độ tương đối của các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 tính theo phần trăm

<sup>#</sup> tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 tính theo ppm (tính theo tổng khối lượng của mẫu đo)

Bước (b), đo dòng điện oxy hoá anot trong thiết bị đo :

Thiết bị đo được trang bị điện cực làm việc bằng vàng (Gold-Rotating Disc Electrode, d=2 mm), điện cực so sánh (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) và điện cực đối (thanh Pt d=1 mm, chiều dài 50 mm, trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, được phân cách bằng màng ngăn bằng gốm).

Trước khi đo dòng điện oxy hoá anot (trước khi tiến hành bước (b)), thiết bị đo (được mô tả trên đây và bao gồm điện cực làm việc) được làm sạch bằng phương pháp điện hóa bằng điện lượng kế thế vòng (-0,9 V đến +1,6 V so với điện cực so sánh, 3 lần quét, tốc độ quay 2000 vòng/phút) trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Sau đó, thiết bị này được rửa bằng nước có độ tinh khiết cao.

Trong khi đo dòng điện oxy hoá anot (trong khi tiến hành bước (b)), điện cực làm việc bằng vàng được quay với tốc độ quay 1000 vòng/phút. Điện thế không đổi được áp dụng trong khi tiến hành bước (b) là -0,55 V (so với điện cực so sánh). Dòng điện oxy hoá anot (mật độ dòng) nằm trong khoảng từ 3 mA/cm<sup>2</sup> đến 50 mA/cm<sup>2</sup>.

Dòng điện oxy hoá anot của formaldehyt trong mỗi mẫu đo đo được trong thời gian 500 giây và thu được dữ liệu dòng điện tương ứng.

Dữ liệu dòng điện thu được được thể hiện trên Fig.1, trong đó mẫu đo “a” lần lượt được thể hiện trên Fig.1 (a), “b” được thể hiện trên Fig.1 (b), “c” được thể hiện trên Fig.1 (c), “d” được thể hiện trên Fig.1 (d), “e” được thể hiện trên Fig.1 (e), và “f” được thể hiện trên Fig.1 (f).

Các hình vẽ từ Fig.1 (a) đến Fig.1 (f) đã cho thấy rằng dòng điện oxy hoá đo được ở thời điểm các giây zero nằm trong khoảng từ xấp xỉ 400µA đến 460µA. Sự thay đổi khi bắt đầu thực hiện việc đo điện hóa là thông thường và không bất ngờ. Tuy nhiên, sau thời gian đo tương đối ngắn (ví dụ, 50 đến 100 giây), dữ liệu dòng điện thu được là không phụ thuộc vào các trị số dòng điện (thay đổi). Sau thời gian, ví dụ, 500 giây, thu được dữ liệu dòng điện rất đáng tin cậy (bất kể các trị số dòng điện oxy hoá đo được trong vào giây đầu).

Bước (c), xử lý dữ liệu dòng điện thu được ở bước (b):

Đối với mỗi mẫu đo đo được, dòng điện đặc hiệu thu được sau thời gian 500 giây được dựng biểu đồ thể hiện dòng điện theo nồng độ (nồng độ chất làm ổn định) (xem Fig.2).

Bước (d), so sánh dữ liệu dòng điện:

Mẫu đo “e” (Tham khảo PB-4) thể hiện mẫu dung dịch mạ kim loại chứa tổng lượng đích của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên có mặt trong dung dịch mạ kim loại (100%) trước khi quy trình mạ được bắt đầu (dung dịch mạ kim loại mới được điều chế).

Dữ liệu dòng điện như thu được đối với mẫu đo (e) (xem Fig.1 (e)) có thể được so sánh với dữ liệu dòng điện thu được từ các mẫu đo tương ứng với các mẫu dung dịch mạ kim loại có tổng lượng giảm của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên (ví dụ, 25%, 50%, và 75%, xem Fig.2). Trên cơ sở so sánh như vậy, tổng lượng của các hợp

chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại tương ứng có thể được theo dõi và quy trình mạ kim loại tương ứng có thể được kiểm soát tốt hơn (xem Ví dụ 2).

Ví dụ 2 (theo sáng chế):

Ở bước thứ nhất, năm mẫu so sánh được điều chế tương tự như trong Ví dụ 1 (0%, 25%, 50%, 75%, và 100%) và các dòng điện oxy hoá anot so sánh tương ứng thu được (cụ thể là, các trị số dòng điện oxy hoá sau thời gian đo 500 giây).

Ở bước thứ hai, dung dịch mạ kim loại thử nghiệm (đồng) được điều chế dùng cho quy trình mạ kim loại thử nghiệm, quy trình mạ kim loại thử nghiệm được thực hiện trong thời gian vài giờ. Dung dịch mạ kim loại thử nghiệm chứa tổng lượng ban đầu của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên (100%, giống hệt với 100% trong mẫu so sánh tương ứng; các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên là giống hệt với các hợp chất được sử dụng trong Ví dụ 1).

Trong khi thực hiện quy trình lắng phủ kim loại thử nghiệm 18, các mẫu dung dịch mạ kim loại (số 0 đến 17) được lấy ở các thời điểm khác nhau. Các mẫu thu được được cải biến theo cách tương tự như đã được mô tả trong Ví dụ 1. Kết quả là, thu được 18 mẫu đo. Trong mỗi mẫu đo, dòng điện oxy hoá anot được đo như đã được mô tả trong Ví dụ 1 để thu được dữ liệu dòng điện (và các trị số dòng điện oxy hoá cụ thể sau thời gian 500 giây thời gian đo, tức là bước (b) được thực hiện trong thời gian ít nhất 500 giây). Dữ liệu dòng điện thu được được so sánh với dòng điện oxy hoá anot so sánh thu được ở bước thứ nhất (cụ thể là, được so sánh với các trị số dòng điện oxy hoá so sánh thu được sau thời gian 500 giây thời gian đo) để xác định tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong mỗi mẫu đo. Sau khi đo các mẫu đo số 2, 4, 6, 10, 12, và 14, lượng bổ sung của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên được thêm vào dung dịch mạ kim loại thử nghiệm trên cơ sở các kết quả xác định được, để kiểm soát tốt hơn quy trình lắng phủ kim loại thử nghiệm. Thể tích được bổ sung tính theo ml trong dung dịch gốc chứa hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong mỗi lít dung dịch mạ kim loại thử nghiệm được thể hiện trên Fig.3 (số các ô) và nằm trong khoảng từ 0,45 ml/L đến 0,85 ml/L.

Như được thể hiện trên Fig.3, tổng lượng của các hợp chất nêu trên có thể được điều chỉnh đến các mức mong muốn. Kết quả là, quy trình lắng phủ kim loại thử nghiệm

có thể được kiểm soát một cách có hiệu quả trong khi thực hiện quy trình lắng phủ kim loại.

Ví dụ 3 (theo sáng chế):

Ví dụ 3 được điều chế theo cách tương tự với Ví dụ 1; tuy nhiên mỗi mẫu đo chứa nồng độ ion niken bằng nhau nằm trong khoảng từ 0,01 mol/L đến 0,2 mol/L thay vì các ion đồng.

11 mẫu (các mẫu 0 đến 10) được điều chế, trong đó mẫu 0 không chứa hợp chất chứa lưu huỳnh có ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 (0% chất làm ổn định). Các mẫu từ 1 đến 10 chứa các lượng khác nhau của hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá nằm trong khoảng từ -2 đến +2. Nồng độ tương đối của hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong mẫu 1 là 10% so với mẫu 10 có nồng độ tương đối là 100% (điểm xác định trước). Trong các mẫu 2 đến 9, nồng độ tương đối được tăng lên từng bước một với mỗi bước tăng là 10%.

Để điều chế các mẫu, trong mỗi trường hợp, 0,5 ml mẫu dung dịch mạ mới được điều chế ví dụ, chứa nước, ion niken, chất tạo phức, các hợp chất bổ sung, và hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên với lượng thay đổi nằm trong khoảng từ 0% đến 100% được trộn với 19,5ml dung dịch NaOH 0,5M. Chất khử trong mỗi mẫu là formaldehyt, được bổ sung sao cho trong mỗi mẫu, thu được nồng độ formaldehyt xấp xỉ 4,8 g/L. Kết quả là, mỗi mẫu dung dịch mạ được pha loãng theo hệ số xấp xỉ 40 trước khi đo. Độ pH trong mỗi mẫu thu được là cao hơn 12.

Ở bước (b), điện cực làm việc bằng vàng có tốc độ quay 2000 vòng/phút được sử dụng. Điện thế được đặt không đổi là +0,1 V so với điện cực so sánh ( $\text{Ag}/\text{AgCl}_3/3\text{M KCl}$ ) (kỹ thuật dòng-thời gian phân cực thế tĩnh - potentiostatic chronoamperometry). Trong mỗi mẫu, dòng điện oxy hoá anot của formaldehyt được đo trong thời gian 200 giây.

Điện cực làm việc được làm sạch bằng phương pháp điện hóa bằng điện lượng kế thế vòng (-0,5 V đến +1,8 V ở các bước 100 mV/giây so với  $\text{Ag}/\text{AgCl}_3/3\text{M KCl}$ ) trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M sau mỗi lần đo.



Tương tự với ví dụ 1, tương quan tuyến tính giữa tổng lượng của hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên với dòng điện (xem Fig.5) và với điện tích (xem Fig.6) được quan sát, có thể được sử dụng để theo dõi các hợp chất nêu trên trong dung dịch mạ niken. Do vậy, phương pháp theo dõi theo sáng chế cũng có lợi cho dung dịch mạ niken.

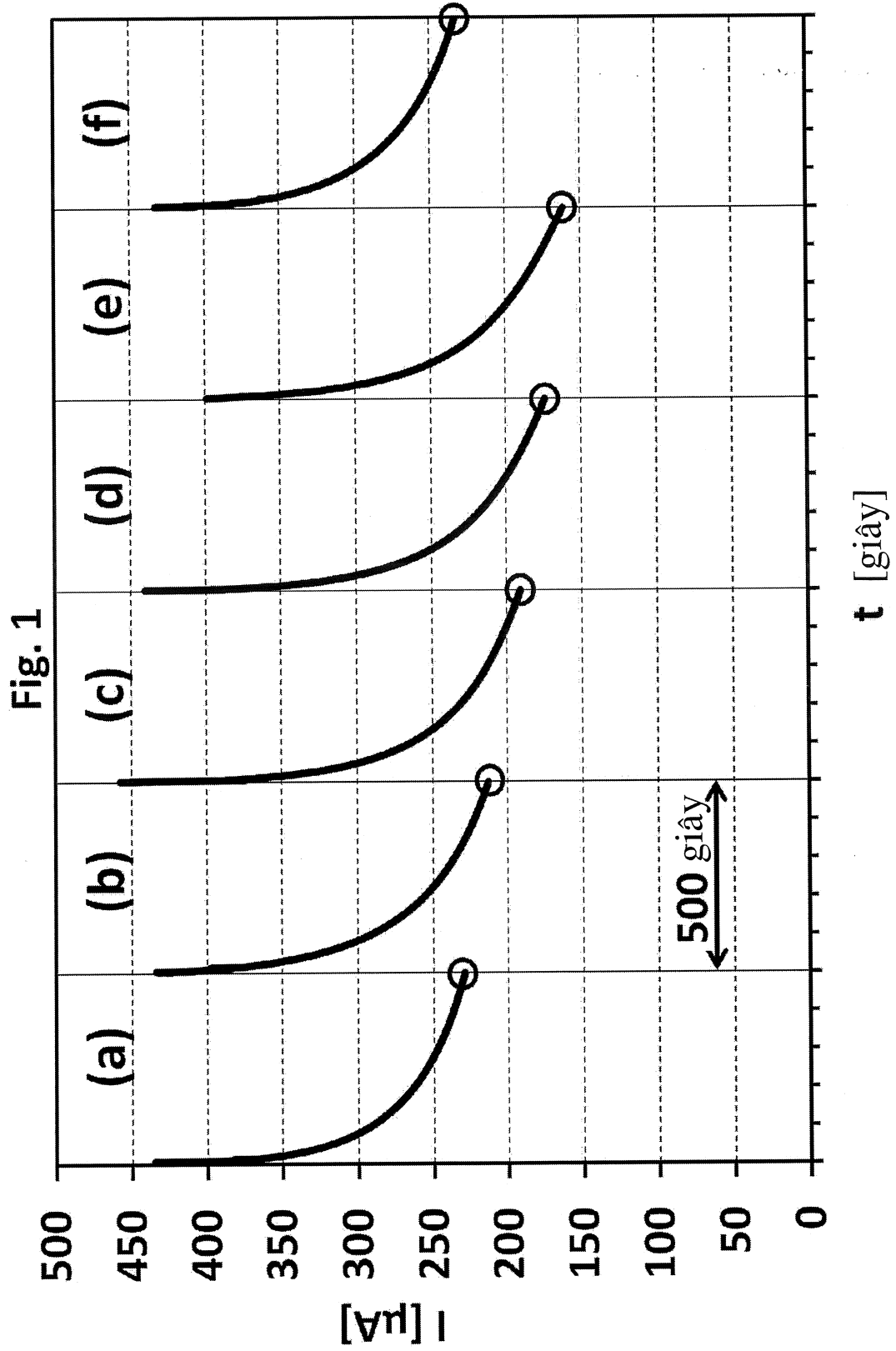
## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp theo dõi tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim, trong đó các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6, phương pháp này bao gồm các bước:
  - (a) chuẩn bị mẫu đo chứa
    - một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên
    - và
    - một hoặc nhiều chất khử,
  - (b) trong thiết bị đo có điện cực làm việc, cho điện cực này tiếp xúc với mẫu đo
    - đặt một điện thế không đổi vào điện cực sao cho chất khử được oxy hóa anot trên điện cực với sự có mặt của một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên, nhờ đó tạo ra dòng điện oxy hoá anot,
    - và
    - đồng thời đo dòng điện oxy hoá anot để thu được dữ liệu dòng điện,
    - trong đó tổng lượng của các chất khử trong mẫu đo được chọn sao cho dòng điện oxy hoá anot đo được thu được ở bước (b) ít nhất là  $3 \text{ mA/cm}^2$ ,
  - (c) tùy ý xử lý dữ liệu dòng điện của dòng điện oxy hoá anot đo được thu được ở bước (b) để thu được dữ liệu dòng điện đã được xử lý,
  - (d) lần lượt so sánh dữ liệu dòng điện thu được ở bước (b) hoặc dữ liệu dòng điện đã được xử lý thu được ở bước (c) với

dữ liệu hoặc dữ liệu đã được xử lý của ít nhất một dòng điện oxy hoá anot so sánh thu được từ mẫu so sánh có tổng lượng so sánh của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó 50% thể tích hoặc ít hơn của mẫu đo là dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim, tính theo tổng thể tích của mẫu đo.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó một hoặc nhiều chất khử được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất có ít nhất một nhóm aldehyt, chất khử chứa phospho có nguyên tử phospho dễ oxy hóa, và chất khử chứa nitơ có nguyên tử nitơ dễ oxy hóa.
4. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6 trong mẫu đo là 2,0ppm hoặc nhỏ hơn, tính theo tổng khối lượng của mẫu đo.
5. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá bằng hoặc dưới +4.
6. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó điện cực làm việc được chọn từ nhóm bao gồm điện cực làm việc bằng vàng, điện cực làm việc bằng platin, điện cực làm việc bằng đồng, điện cực làm việc bằng kim cương pha bo, và điện cực làm việc bằng thủy tinh cacbon.
7. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó điện thế không đổi, so với  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , được chọn nằm trong khoảng từ -2,0 đến 1 V, tốt hơn là nằm trong khoảng từ -2,0 đến 1 V.
8. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dòng điện oxy hoá anot nằm trong khoảng từ  $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$  đến  $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .
9. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước (b) được thực hiện trong thời gian ít nhất 100 giây.

10. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước (b) được thực hiện trong thời gian tối đa 6 giờ.
11. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phương pháp này còn bao gồm sau bước (d) là bước sau:
  - (e) dựa vào bước so sánh (d), xác định tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong mẫu đo.
12. Quy trình được kiểm soát để lắng phủ kim loại lên nền bao gồm các bước:
  - (A) chuẩn bị nền và dung dịch mạ kim loại, trong đó dung dịch mạ kim loại chứa các ion kim loại của kim loại cần được lắng phủ và các hợp chất chứa lưu huỳnh, trong đó các hợp chất chứa lưu huỳnh chứa ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh có trạng thái oxy hoá dưới +6,
  - (B) lắng phủ kim loại lên nền này,
  - (C) trong khi lắng phủ, theo dõi và/hoặc xác định tổng lượng của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại bằng cách sử dụng phương pháp như được xác định trong điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên,
  - (D) kiểm soát quy trình lắng phủ trên cơ sở theo dõi và/hoặc kết quả xác định thu được ở bước (C).
13. Quy trình được kiểm soát theo điểm 12, trong đó bước (D) bao gồm các việc:
  - (D1) làm tăng nồng độ của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại,  
hoặc
  - (D2) làm giảm nồng độ của các hợp chất chứa lưu huỳnh nêu trên trong dung dịch mạ kim loại.



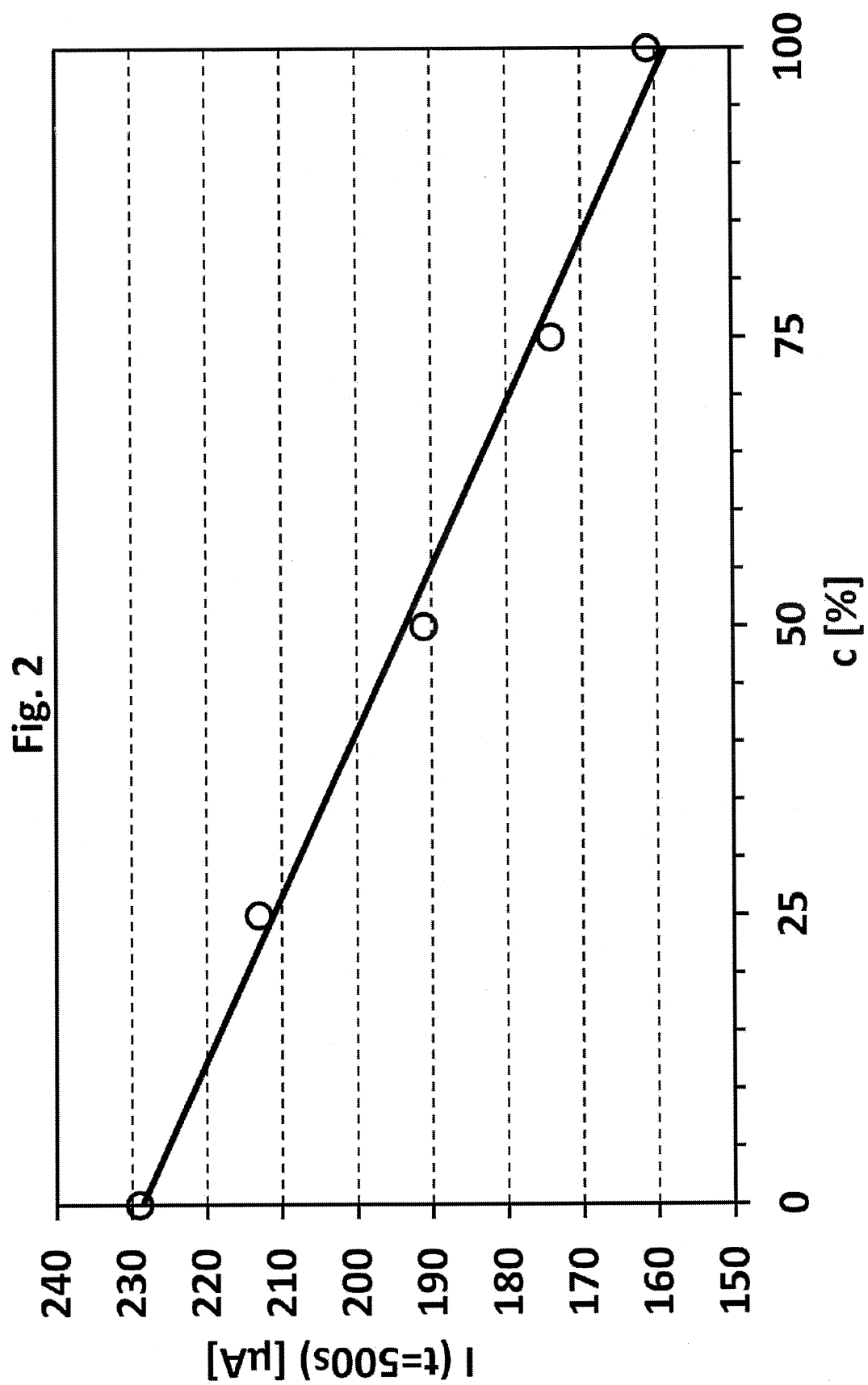
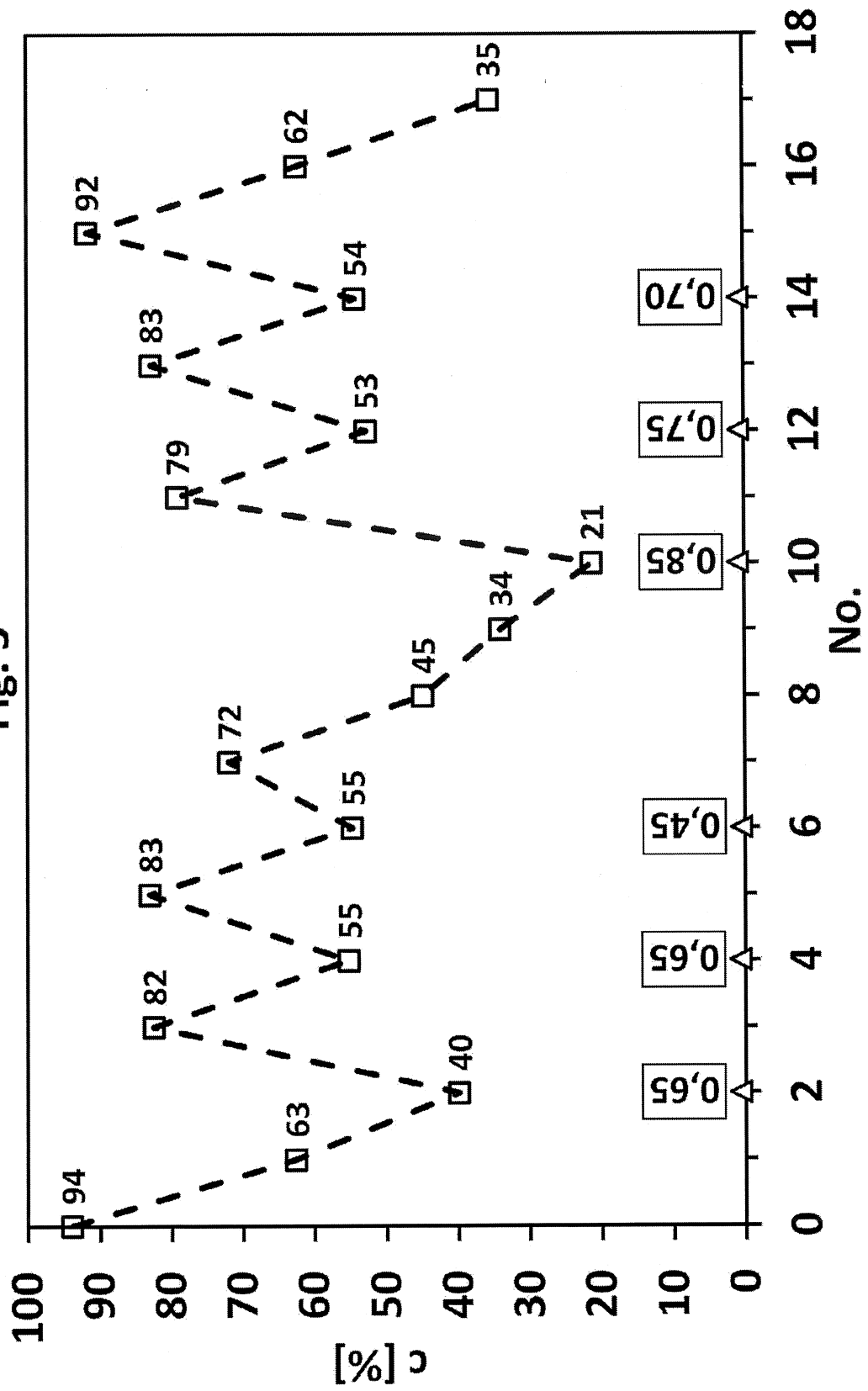
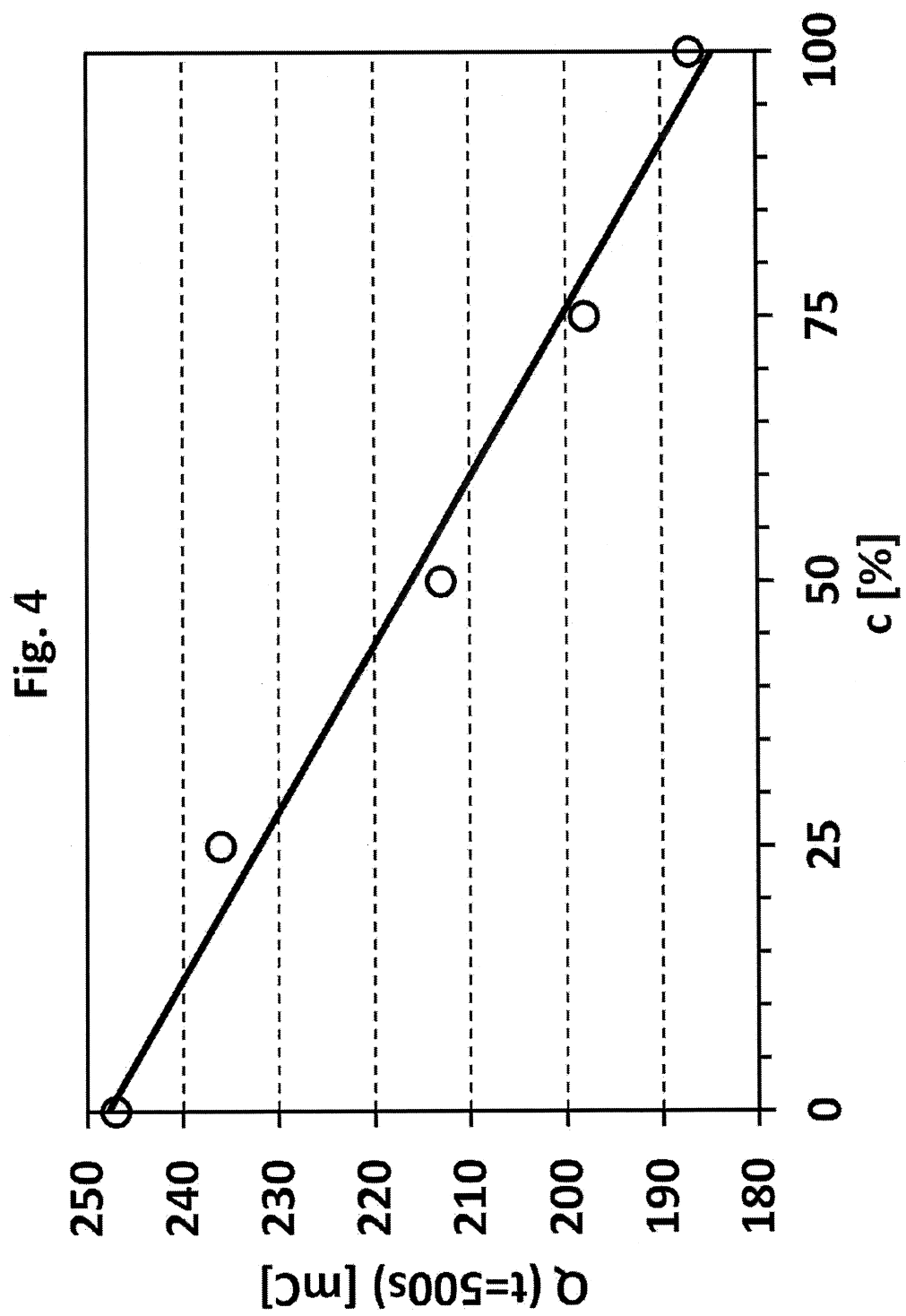


Fig. 3







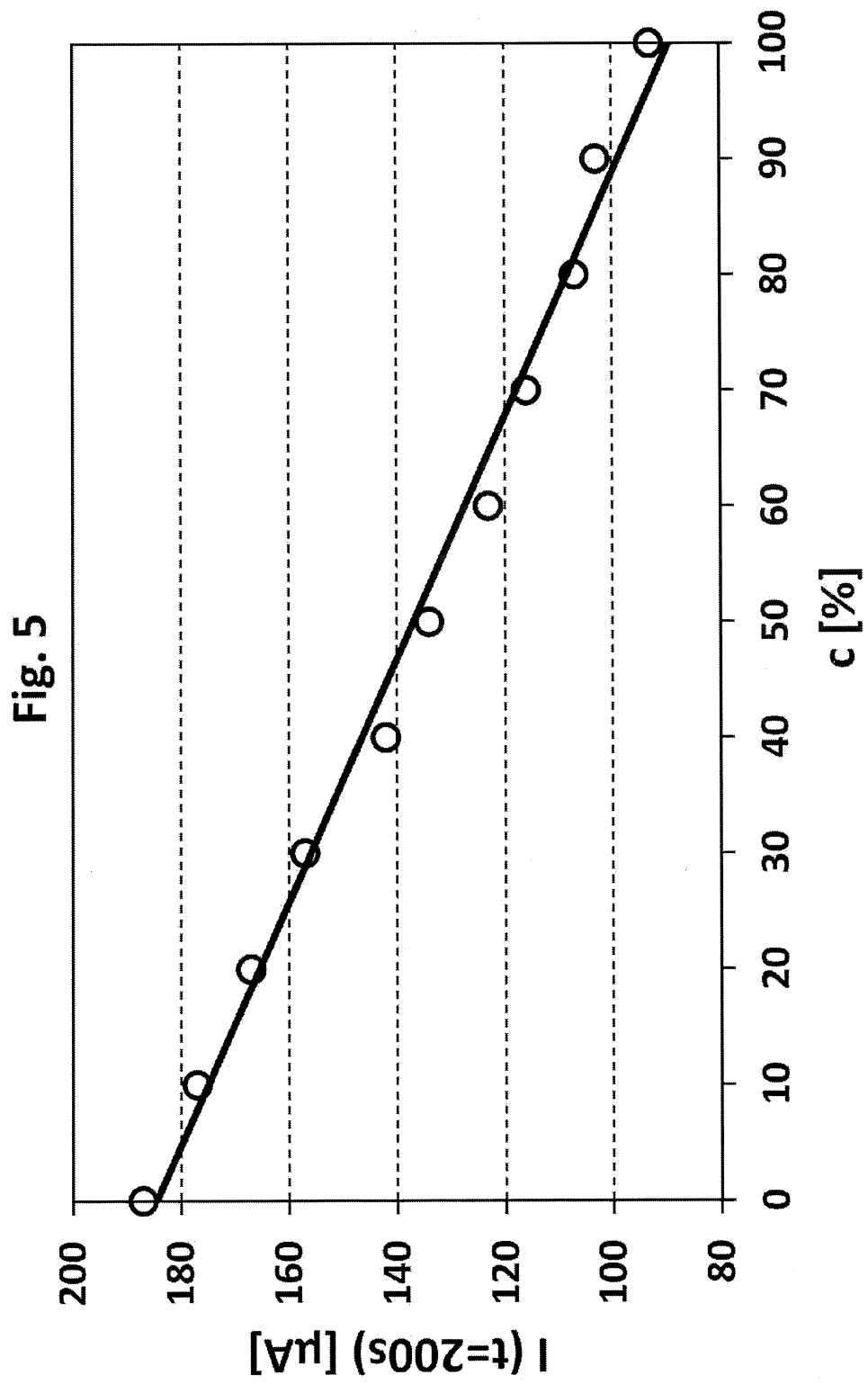


Fig. 6

