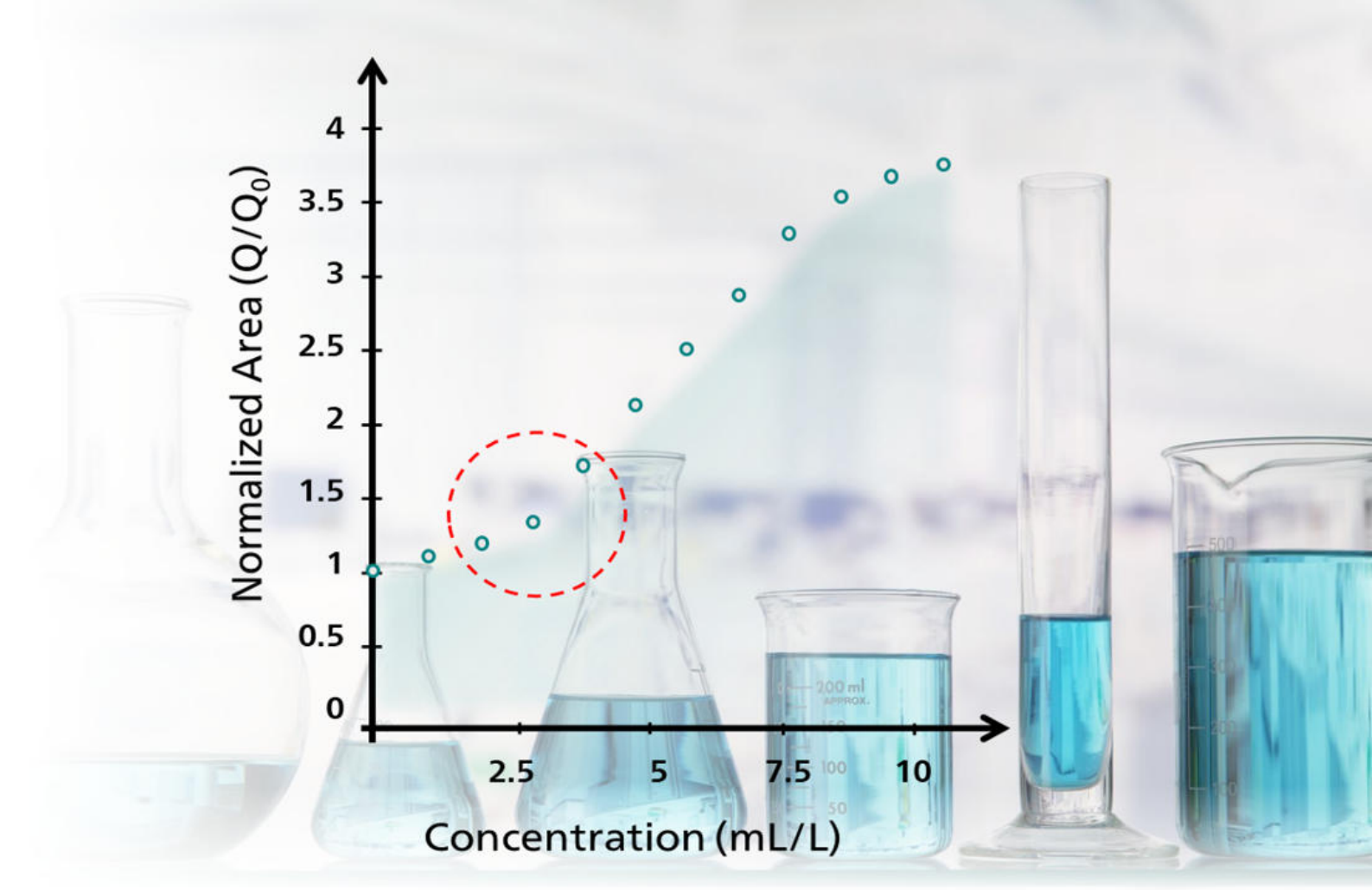

Application Note AN-V-242

brightRC – Análisis avanzado de abrillantadores con curva de respuesta

Determinación de abrillantadores de última generación en sistemas no lineales

Un control fiable de los aditivos es esencial en los procesos de recubrimiento de cobre ácido. Los supresores, abrillantadores y niveladores influyen directamente en las propiedades funcionales del depósito. La voltametría cíclica de desorción (CVS, por sus siglas en inglés) es la técnica estándar de la industria para controlar la concentración de aditivos orgánicos en las soluciones de recubrimiento de cobre. En el caso de los aditivos abrillantadores (aceleradores), la senal de desprendimiento de cobre aumenta con el incremento de la concentración del aditivo. Por lo tanto, la determinación del abrillantador generalmente se realiza utilizando técnicas de adición estándar como MLAT o LAT.

Estos métodos requieren adiciones estándar para cada muestra y se basan en un comportamiento de respuesta lineal, lo que limita la flexibilidad analítica y aumenta el tiempo de análisis. La calibración externa elimina la necesidad de realizar adiciones estándar repetidas, lo que permite un análisis fiable de los abrillantadores que presentan un comportamiento de respuesta no lineal. El método de calibración denominado curva de respuesta (CR) permite el uso de modelos de regresión flexibles, lo que mejora la eficiencia del control del proceso de galvanoplastia. Esta funcionalidad está disponible como una característica nativa en nuestro software CVS, viva 4.0 y superior.

¿QUÉ ES BRIGHTRC?

brightRC es un método de calibración de curvas de respuesta para la determinación de aditivos abrillantadores mediante CVS o CPVS (voltametría de pulso cíclico), de ahí su nombre «brightRC». Esta técnica es adecuada para medir el contenido de abrillantador en banos de cobre para galvanoplastia. El método se basa en la normalización de la senal utilizando el valor del electrolito, que es la respuesta para la solución de maquillaje virgen (VMS) saturada con supresor y abrillantador definido como Q_0 en el software viva. Todas las senales registradas se dividen por Q_0 y los valores normalizados se representan gráficamente en función de la concentración para generar una curva de calibración externa. Esta calibración puede utilizarse posteriormente para la determinación rutinaria de muestras sin necesidad de adiciones repetidas del estándar.

La muestra se mide simplemente utilizando el mismo método que la calibración, las senales se normalizan y se evalúan utilizando la curva de calibración ajustada matemáticamente. Al separar la calibración de la medición de la muestra, brightRC elimina la necesidad de realizar adiciones estándar repetidas con cada medición de muestra, lo que permite un análisis de rutina más rápido y eficiente.

El método de calibración brightRC admite modelos de regresión flexibles, incluyendo regresión cuadrática y no lineal. Esto permite cuantificar de forma fiable los sistemas aditivos que no presentan un amplio rango de funcionamiento lineal o que muestran características de respuesta no lineales, ampliando así el rango de químicas de abrillantadores aplicables.

Un detalle importante que diferencia aún más a brightRC del método MLAT tiene que ver con la normalización de la senal para la calibración y el análisis de la muestra. Este método de normalización mejora la robustez de las mediciones, ya que las variaciones en la intensidad absoluta de la senal que se producen de forma natural a lo largo de la jornada laboral se compensan matemáticamente.

¿CÓMO FUNCIONA BRIGHTRC?

El flujo de trabajo de brightRC separa la calibración del análisis de muestras. Puede implementarse en diferentes configuraciones (desde manual hasta totalmente automatizada) dependiendo del sistema de aditivos y del rango de concentración.

Tras registrar el valor del electrolito, se miden los estándares de calibración para establecer la curva de calibración, también conocida como curva de respuesta. Una vez almacenada la calibración, las muestras se analizan con el mismo método CVS o CPVS, sin necesidad de anadir más estándares. La concentración de la muestra se calcula automáticamente a partir de la senal normalizada utilizando la curva de calibración.

Para la medición de muestras, viva 4.0 ofrece dos enfoques prácticos:

1. «brightRC con intercambio de soluciones»
2. «brightRC con dilución de muestra»

Ambas variantes siguen el mismo principio de calibración y solo se diferencian en la estrategia de manipulación de las muestras.

USO DE BRIGHTRC PARA EL COMPORTAMIENTO NO LINEAL DE LOS ABRILLANTADORES

La Figura 1 ilustra el impacto del comportamiento no lineal de la senal en la cuantificación de aditivos abrillantadores al utilizar diferentes métodos de calibración. El sistema modelo (Figura 1A) muestra una respuesta de calibración claramente curva, lo que significa que el aumento de la senal no es proporcional a la concentración en el rango investigado.

Al aplicar una técnica de adición estándar como MLAT (Figura 1B), la senal de muestra y las adiciones subsiguientes se evalúan mediante extrapolación lineal. Sin embargo, debido a que el aumento de la senal entre las adiciones no es lineal, la intersección extrapolada con el eje de concentración se desvía del valor real. Esto da como resultado un error sistemático en la concentración calculada. En cambio, brightRC evalúa la senal de la muestra utilizando la curva de calibración almacenada (Figura 1C). La senal medida se proyecta directamente sobre la curva de respuesta, lo que permite determinar con precisión la concentración sin necesidad de una correlación lineal.

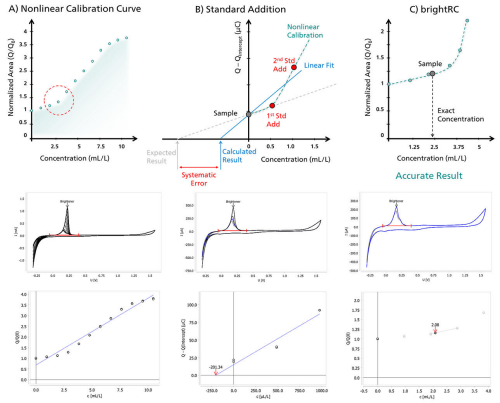

Figure 1. Comparación conceptual de la adición estándar y brightRC para un sistema abrillantador no lineal. Los datos presentados se basan en un modelo de sistema abrillantador.

RESULTADOS

Esta comparación demuestra que, para sistemas aditivos que presentan un comportamiento de respuesta no lineal, el método brightRC proporciona resultados más fiables y evita las desviaciones sistemáticas que pueden producirse cuando se aplican técnicas de adición estándar a sistemas no lineales.

¿CUANDO USAR BRIGHTRC?

brightRC es ideal para el control rutinario del abrillantador en banos de galvanoplastia estables donde se requiere un alto rendimiento de muestras. Resulta especialmente adecuado cuando las condiciones de la matriz son consistentes y la contaminación de los electrodos es limitada. Este enfoque resulta especialmente ventajoso para sistemas aditivos que presentan un comportamiento de senal no lineal.

Si se prevén variaciones importantes de la matriz, productos de degradación significativos o una grave contaminación de los electrodos, y se garantiza una correlación lineal entre la senal y la concentración del analito, se prefieren las técnicas de adición estándar, como MLAT, porque pueden proporcionar una mayor robustez.

Referencia interna: AW VA CH4-0641-102025

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid
mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN

894 Professional CVS automatizada para pequeñas series de muestras

Sistema de análisis automatizado para la determinación del contenido de aditivos orgánicos en banos galvánicos mediante voltamperometría de redisolución cíclica (CVS), voltamperometría de redisolución cíclica por impulsos (CPVS) y cronopotenciometría (CP). Se compone de 894 Professional CVS, 919 IC Autosampler plus, cuatro 800 Dosino, 843 Pump Station, cabezal de medida para electrodos de disco rotatorio y extensa gama de accesorios. Para las series de muestras pequenas de hasta 14 muestras.

El software viva es necesario para el control, el registro de datos y la evaluación. El ordenador, el juego de electrodos y la licencia viva se deben pedir por separado.