



Application Note AN-V-242

brightRC – Analisi avanzata degli sbiancanti con curva di risposta

Determinazione avanzata di brillantanti in sistemi non lineari

Un controllo affidabile degli additivi è fondamentale nei processi di ramatura acida. Gli inibitori, gli brillantanti e i livellanti influenzano direttamente le proprietà funzionali del deposito. La tecnica CVS (Cyclic Voltammetric Stripping) rappresenta lo standard industriale per il monitoraggio della concentrazione di additivi organici nelle soluzioni di ramatura. Nel caso di additivi di tipo brillantante (acceleranti), il segnale di stripping del rame aumenta all'aumentare della concentrazione dell'additivo; pertanto, la determinazione dei brillantanti viene generalmente effettuata utilizzando tecniche di aggiunta standard, come MLAT o LAT.

Questi metodi richiedono aggiunte standard per ogni campione e si basano su una risposta lineare, limitando la flessibilità analitica e aumentando i tempi di analisi. La calibrazione esterna elimina la necessità di ripetute aggiunte standard, consentendo un'analisi affidabile degli additivi brillantanti che presentano una risposta non lineare. Il cosiddetto approccio di calibrazione basato sulla curva di risposta (RC) permette di utilizzare modelli di regressione flessibili, migliorando l'efficienza del controllo del processo galvanico. Questa funzionalità è disponibile nativamente nel nostro software CVS, a partire dalla versione **viva 4.0**.

COS'È BRIGHTRC?

brightRC è un metodo di calibrazione basato su curve di risposta per la determinazione di additivi brillantanti mediante CVS o CPVS (Cyclic Pulse Voltammetric Stripping); da qui il nome «brightRC». Questa tecnica è indicata per misurare il contenuto di brillantante nei bagni di ramatura galvanica. Il metodo si fonda sulla normalizzazione del segnale utilizzando il valore dell'elettrolita, ovvero la risposta della soluzione di reintegro vergine (VMS) satura di soppressore, e il valore del brillantante definito come Q_0 nel software **viva**. Tutti i segnali registrati vengono divisi per Q_0 e i valori normalizzati vengono riportati in grafico in funzione della concentrazione per generare una curva di calibrazione esterna. Tale calibrazione può quindi essere utilizzata per l'analisi routinaria dei campioni, senza dover ricorrere a ripetute aggiunte standard.

Il campione viene analizzato semplicemente utilizzando lo stesso metodo impiegato per la calibrazione; i segnali vengono normalizzati e valutati mediante la curva di calibrazione ottenuta tramite

interpolazione matematica. Disaccoppiando la calibrazione dalla misurazione del campione, brightRC elimina la necessità di ripetere le aggiunte standard per ogni analisi, consentendo così procedure di routine più rapide ed efficienti.

L'approccio di calibrazione brightRC supporta modelli di regressione flessibili, tra cui la regressione quadratica e quella non lineare. Ciò consente una quantificazione affidabile di sistemi di additivi che non presentano un ampio intervallo di lavoro lineare o che mostrano caratteristiche di risposta non lineari, ampliando così la gamma di formulazioni di brillantanti applicabili.

Un dettaglio importante che distingue ulteriormente brightRC dall'approccio MLAT riguarda la normalizzazione del segnale per la calibrazione e l'analisi dei campioni. Tale metodo di normalizzazione migliora la robustezza della misura, poiché le variazioni dell'intensità assoluta del segnale, che si verificano naturalmente nel corso della giornata lavorativa, vengono compensate matematicamente.

COME FUNZIONA BRIGHTRC NELLA PRATICA?

Il flusso di lavoro brightRC separa la calibrazione dall'analisi del campione. Può essere implementato in diverse configurazioni (da quella manuale a quella completamente automatizzata) a seconda del sistema di additivi e dell'intervallo di concentrazione.

Dopo aver registrato il valore dell'elettrolita, si misurano gli standard di calibrazione per determinare la curva di calibrazione, nota anche come curva di risposta. Una volta memorizzata la calibrazione, si analizzano i campioni utilizzando lo stesso metodo CVS o CPVS, senza ulteriori aggiunte di standard. La concentrazione del campione viene calcolata automaticamente a partire dal segnale normalizzato, impiegando la curva di calibrazione.

Per la misurazione dei campioni, **viva** 4.0 offre due approcci pratici:

1. «brightRC con scambio di soluzione»

2. «brightRC con diluizione del campione»

Entrambe le varianti seguono lo stesso principio di calibrazione e differiscono solo per la strategia di gestione del campione.

UTILIZZO DI BRIGHTRC PER IL COMPORTAMENTO NON LINEARE DELL'AGENTE BRILLANTANTE

La Figura 1 illustra l'impatto del comportamento non lineare del segnale sulla quantificazione degli additivi brillantanti quando si utilizzano diversi approcci di calibrazione. Il sistema modello (Figura 1A) mostra una risposta di calibrazione chiaramente curva, il che significa che l'aumento del segnale non è proporzionale alla concentrazione nell'intervallo esaminato.

Quando si applica una tecnica di aggiunta standard come la MLAT (Figura 1B), il segnale del campione e le successive aggiunte vengono valutati mediante estrapolazione lineare. Tuttavia, poiché l'incremento

del segnale tra le aggiunte non è lineare, l'intersezione estrapolata con l'asse della concentrazione si discosta dal valore reale. Ciò comporta un errore sistematico nella concentrazione calcolata. Al contrario, brightRC valuta il segnale del campione utilizzando la curva di calibrazione memorizzata (Figura 1C). Il segnale misurato viene proiettato direttamente sulla curva di risposta, consentendo una determinazione accurata della concentrazione senza la necessità di una correlazione lineare.

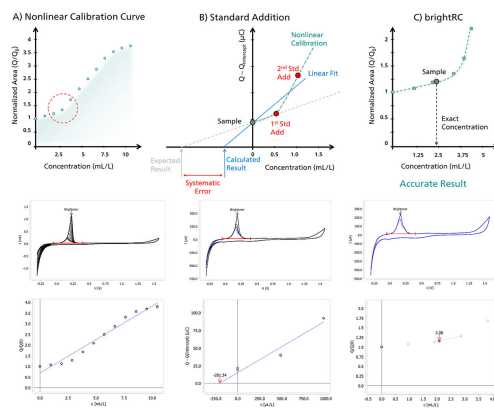


Figure 1. Confronto concettuale tra l'aggiunta standard e il metodo brightRC per un sistema di brillantanti non lineare. I dati presentati si basano su un sistema di brillantanti modello.

RISULTATI

Questo confronto dimostra che, per i sistemi additivi caratterizzati da una risposta non lineare, il metodo brightRC fornisce risultati più affidabili ed evita le

deviazioni sistematiche che possono verificarsi quando si applicano tecniche di aggiunta standard a sistemi non lineari.

QUANDO UTILIZZARE BRIGHTRC?

brightRC è ideale per il controllo routinario degli brillantanti in bagni galvanici stabili, laddove sia richiesto un elevato volume di analisi. È particolarmente indicato quando le caratteristiche della matrice sono costanti e l'imbrattamento degli elettrodi è limitato. Tale approccio risulta particolarmente vantaggioso per sistemi di additivi che presentano un comportamento del segnale non

lineare.

Qualora si prevedano marcate variazioni della matrice, prodotti di degradazione significativi o un forte imbrattamento degli elettrodi, e sia garantita una correlazione lineare tra segnale e concentrazione dell'analita, si prediligono tecniche di aggiunta di standard come la MLAT, in quanto possono offrire una maggiore robustezza.

Internal reference: AW VA CH4-0641-102025

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



894 Professional CVS completamente automatizzato per piccole serie di campioni

Sistema di analisi automatizzato per la determinazione degli additivi organici nei bagni galvanici con la tecnica CVS («Cyclic Voltammetric Stripping»), «Cyclic Pulse Voltammetric Stripping (CPVS) e cronopotenziometria (CP). Composto da 894 Professional CVS, 919 IC Autosampler plus, quattro 800 Dosino, 843 Pump Station, testa di misurazione per elettrodi a disco rotante e una vasta gamma di accessori. Per piccole serie di campioni fino a 14 campioni.

Per il controllo, la registrazione e la valutazione dei dati è necessario il software viva. Il PC, il set di elettrodi e la licenza viva devono essere ordinati separatamente.