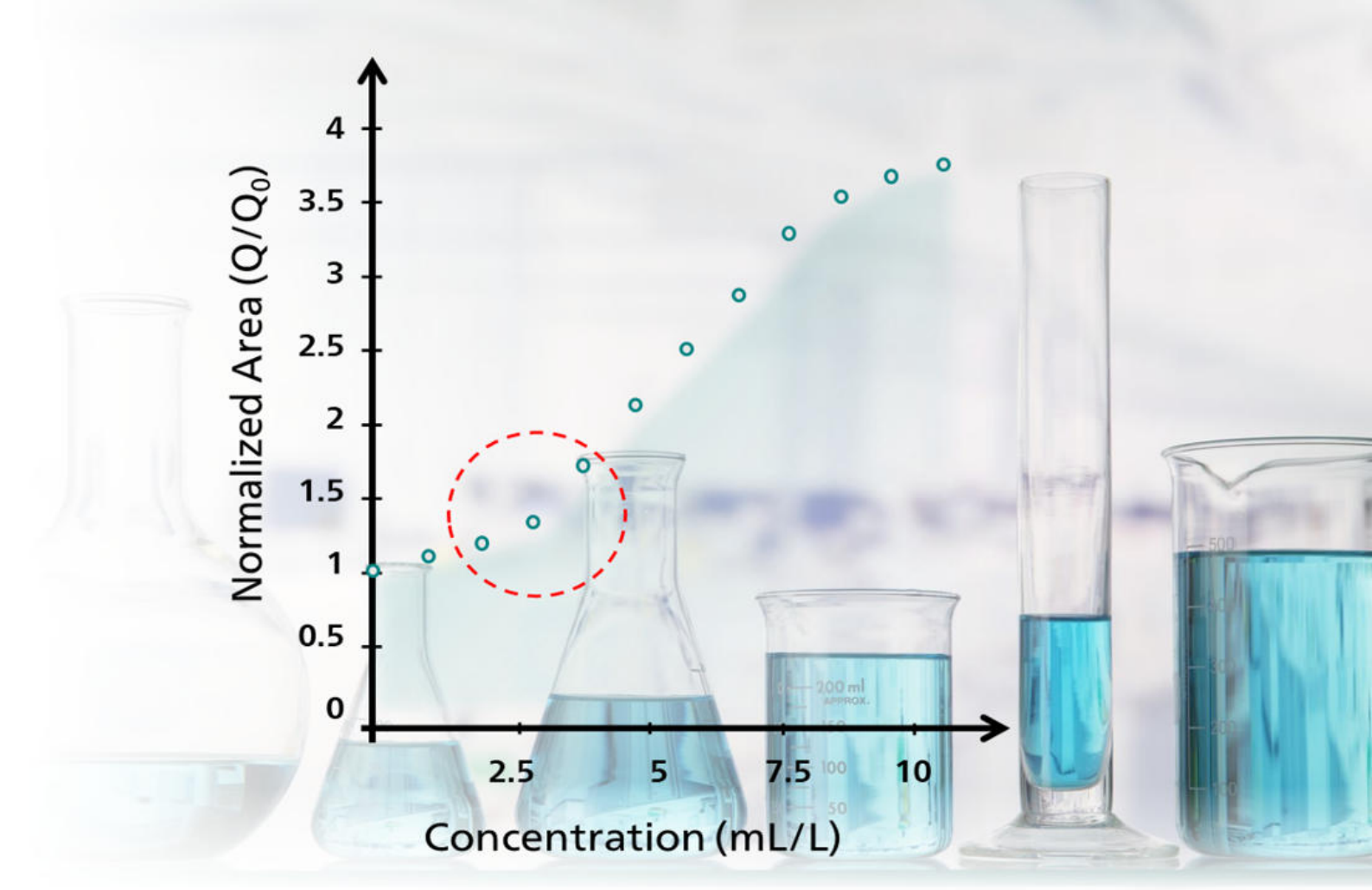

Application Note AN-V-242

brightRC – Análise avançada de abrilhantadores com curva de resposta

Determinacão de abrilhantadores de próximo nível em sistemas não lineares

O controle confiável de aditivos é essencial em processos de cobreamento ácido. Supressores, abrilhantadores e niveladores influenciam diretamente as propriedades funcionais do depósito. A Decapagem Voltamétrica Cíclica (CVS, do inglês *Cyclic Voltammetric Stripping*) é a técnica padrão da indústria para monitorar a concentracão de aditivos orgânicos em solucões de cobreamento. Para aditivos do tipo abrilhantador (acelerador), o sinal de decapagem do cobre aumenta conforme a concentracão do aditivo aumenta. Por isso, a determinacão de abrilhantadores geralmente é realizada com técnicas de adicão padrão, como MLAT ou LAT.

Essas técnicas exigem adicões padrão para cada amostra e dependem de um comportamento de resposta linear, o que limita a flexibilidade analítica e aumenta o tempo de análise. A calibracão externa elimina a necessidade de adicões padrão repetidas, permitindo a análise confiável de abrilhantadores que apresentam comportamento de resposta não linear. A abordagem de calibracão por curva de resposta (RC, do inglês *response curve*) permite o uso de modelos de regressão flexíveis, melhorando a eficiência do controle do processo de galvanoplastia. Essa funcionalidade está disponível nativamente em nosso software de CVS, o viva 4.0 e versões posteriores.

O QUE É O BRIGHTRC?

O brightRC é uma abordagem de calibracão por curva de resposta para a determinacão de aditivos do tipo abrilhantador por CVS ou CPVS (Decapagem Voltamétrica Cíclica por Pulso), daí o nome «brightRC». Essa técnica é adequada para medir o teor de abrilhantador em banhos de cobreamento. O método baseia-se na normalizacão do sinal utilizando o valor do eletrólito, que é a resposta da solucão de reposicão virgem (VMS, do inglês *virgin makeup solution*) saturada com supressor, com o abrilhantador definido como Q0 no software viva. Todos os sinais registrados são divididos por Q0, e os valores normalizados são plotados em funcão da concentracão para gerar uma curva de calibracão externa. Essa calibracão pode então ser usada na determinacão de amostras de rotina sem a necessidade de adicões padrão repetidas.

A amostra é simplesmente medida com o mesmo método usado na calibracão; os sinais são normalizados e avaliados usando a curva de calibracão ajustada matematicamente. Ao desacoplar a calibracão da medicão da amostra, o brightRC elimina a necessidade de adicões padrão repetidas em cada medicão de amostra, permitindo uma análise de rotina mais rápida e eficiente.

A abordagem de calibracão do brightRC oferece suporte a modelos de regressão flexíveis, incluindo regressão quadrática e não linear. Isso permite a quantificacão confiável de sistemas de aditivos que não apresentam uma ampla faixa linear de trabalho ou que exibem características de resposta não linear, ampliando assim a gama de químicas de abrilhantadores aplicáveis.

Um detalhe importante que diferencia ainda mais o brightRC da abordagem MLAT está relacionado à normalizacão do sinal na calibracão e na análise da amostra. Essa abordagem de normalizacão melhora a robustez da medicão, já que as variacões na intensidade absoluta do sinal que ocorrem naturalmente ao longo do dia de trabalho são compensadas matematicamente.

COMO O BRIGHTRC FUNCIONA NA PRÁTICA?

O fluxo de trabalho do brightRC separa a calibracão da análise da amostra. Ele pode ser implementado em diferentes configuracões (de manual a totalmente automatizado), dependendo do sistema de aditivos e da faixa de concentracão.

Depois de registrar o valor do eletrólito, os padrões de calibracão são medidos para estabelecer a curva de calibracão, também conhecida como curva de resposta. Uma vez armazenada a calibracão, as amostras são determinadas com o mesmo método de CVS ou CPVS, sem novas adicões padrão. A concentracão da amostra é calculada automaticamente a partir do sinal normalizado, usando a curva de calibracão.

Para a medicão da amostra, o viva 4.0 oferece duas abordagens práticas:

1. «brightRC com troca de solucão»
2. «brightRC com diluicão da amostra»

Ambas as variantes seguem o mesmo princípio de calibracão e diferem apenas na estratégia de manuseio da amostra.

USANDO O BRIGHTRC PARA COMPORTAMENTO NÃO LINEAR DE ABRILHANTADORES

A Figura 1 ilustra o impacto do comportamento não linear do sinal na quantificacão de aditivos abrilhantadores ao utilizar diferentes abordagens de calibracão. O sistema-modelo (Figura 1A) mostra uma resposta de calibracão claramente curva, ou seja, o aumento do sinal não é proporcional à concentracão na faixa investigada.

Ao aplicar uma técnica de adicão padrão como o MLAT (Figura 1B), o sinal da amostra e as adicões subsequentes são avaliados por extrapolacão linear. No entanto, como o aumento do sinal entre as adicões não é linear, a intersecão extrapolada com o eixo de concentracão se desvia do valor real. Isso resulta em um erro sistemático na concentracão calculada. Em contraste, o brightRC avalia o sinal da amostra usando a curva de calibracão armazenada (Figura 1C). O sinal medido é projetado diretamente sobre a curva de resposta, permitindo a determinacão precisa da concentracão sem a necessidade de uma correlacão linear.

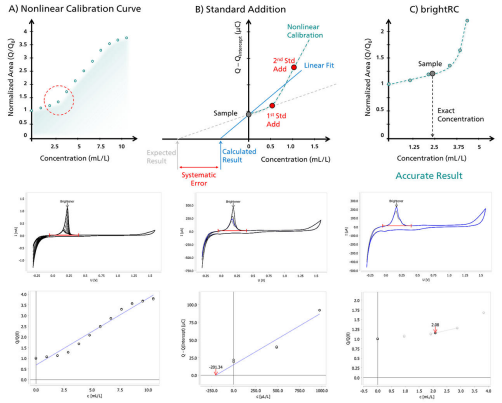

Figura 1. Comparação conceitual entre adição padrão e brightRC para um sistema de abrilhantador não linear. Os dados apresentados são baseados em um sistema-modelo de abrilhantador.

RESULTADOS

Essa comparacão demonstra que, para sistemas de aditivos com comportamento de resposta não linear, o método brightRC fornece resultados mais confiáveis e evita os desvios sistemáticos que podem ocorrer quando técnicas de adicão padrão são aplicadas a sistemas não lineares.

QUANDO USAR O BRIGHTRC?

O brightRC é ideal para o controle de rotina de abrilhantadores em banhos de cobreamento estáveis, onde é necessário alto rendimento de amostras. É especialmente adequado quando as condicões da matriz são consistentes e a contaminacão do eletrodo é limitada. A abordagem é particularmente vantajosa para sistemas de aditivos que apresentam comportamento de sinal não linear.

Se forem esperadas variacões intensas da matriz, produtos de degradacão significativos ou forte contaminacão do eletrodo, e houver garantia de correlacão linear entre o sinal e a concentracão do analito, técnicas de adicão padrão como o MLAT são preferíveis, pois podem oferecer robustez adicional.

Internal reference: AW VA CH4-0641-102025

CONTACT

Metrohm Brasil
Rua Minerva, 161
05007-030 São Paulo
metrohm@metrohm.com.br

CONFIGURACÃO

894 Professional CVS fully automated for small sample series

Automated analysis system for the determination of organic additives in electroplating baths using CVS ("Cyclic Voltammetric Stripping"), CPVS ("Cyclic Pulse Voltammetric Stripping") and CP ("Chronopotentiometry"). Comprising 894 Professional CVS, 919 IC Autosampler plus, four 800 Dosinos, 843 Pump Station, measuring head for rotating disk electrodes and extensive accessories. For small sample series of up to 14 samples.

The viva software is required for control, data recording and evaluation. PC, electrode set and viva license are to be ordered separately.