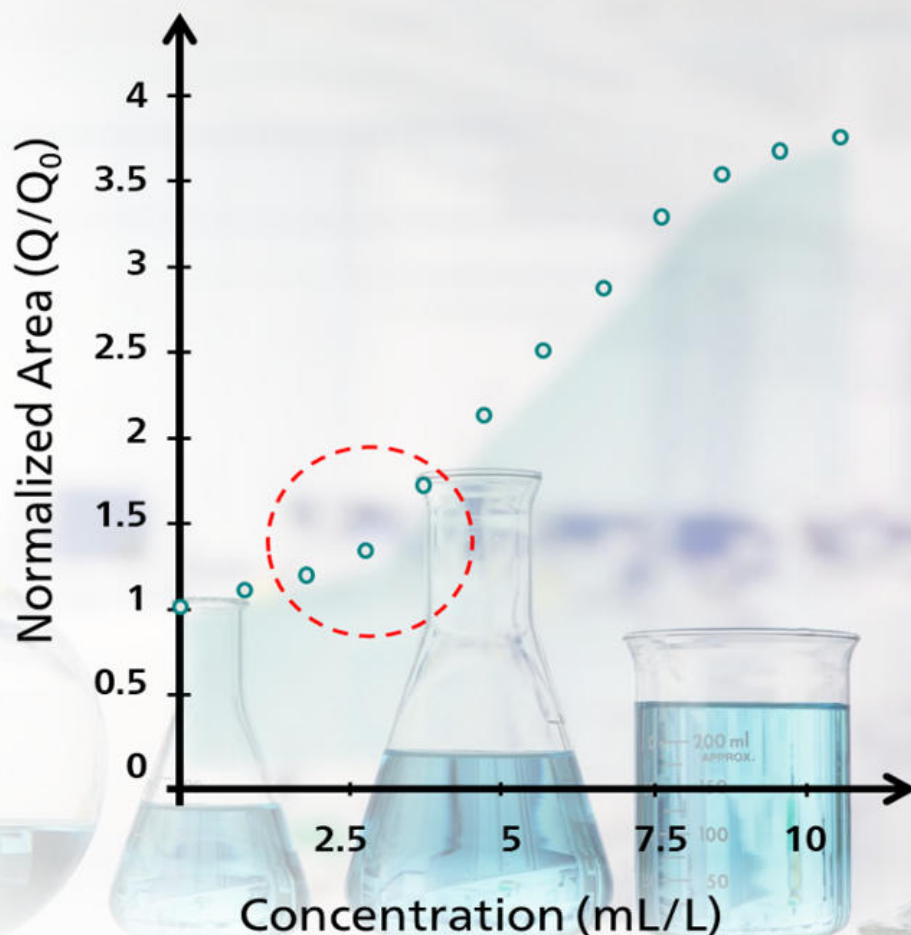




Application Note AN-V-242

brightRC – Análise avançada de abrilhantadores com curva de resposta

Determinação 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 concentração de aditivos

orgânicos em soluções de cobreamento. Para aditivos do tipo abrilhantador (acelerador), o sinal de decapagem do cobre aumenta conforme a concentração do aditivo aumenta. Por isso, a determinação de abrilhantadores geralmente é realizada com técnicas de adição padrão, como MLAT ou LAT.

Essas técnicas exigem adições 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 calibração externa elimina a necessidade de adições padrão repetidas, permitindo a análise confiável de abrillantadores que apresentam comportamento de resposta não linear. A

O QUE É O BRIGHTRC?

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

A amostra é simplesmente medida com o mesmo método usado na calibração; os sinais são normalizados e avaliados usando a curva de calibração ajustada matematicamente. Ao desacoplar

abordagem de calibração 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.

a calibração da medição da amostra, o brightRC elimina a necessidade de adições padrão repetidas em cada medição de amostra, permitindo uma análise de rotina mais rápida e eficiente.

A abordagem de calibração do brightRC oferece suporte a modelos de regressão flexíveis, incluindo regressão quadrática e não linear. Isso permite a quantificação 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 abrillantadores aplicáveis.

Um detalhe importante que diferencia ainda mais o brightRC da abordagem MLAT está relacionado à normalização do sinal na calibração e na análise da amostra. Essa abordagem de normalização melhora a robustez da medição, já que as variações 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 calibração da análise da amostra. Ele pode ser implementado em diferentes configurações (de manual a totalmente automatizado), dependendo do sistema de aditivos e da faixa de concentração.

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

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

1. «brightRC com troca de solução»

2. «brightRC com diluição da amostra»

Ambas as variantes seguem o mesmo princípio de calibração 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 quantificação de aditivos abrilhantadores ao utilizar diferentes abordagens de calibração. O sistema-modelo (**Figura 1A**) mostra uma resposta de calibração claramente curva, ou seja, o aumento do sinal não é proporcional à concentração na faixa investigada.

Ao aplicar uma técnica de adição padrão como o MLAT (**Figura 1B**), o sinal da amostra e as adições subsequentes são avaliados por extrapolação linear.

No entanto, como o aumento do sinal entre as adições não é linear, a intersecção extrapolada com o eixo de concentração se desvia do valor real. Isso resulta em um erro sistemático na concentração calculada. Em contraste, o brightRC avalia o sinal da amostra usando a curva de calibração armazenada (**Figura 1C**). O sinal medido é projetado diretamente sobre a curva de resposta, permitindo a determinação precisa da concentração sem a necessidade de uma correlação linear.

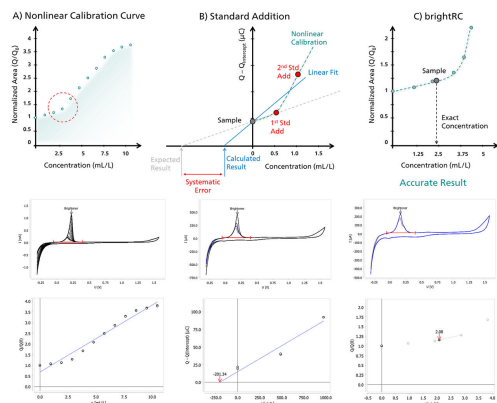


Figura 1. Comparação conceitual entre adição padrão e brightRC para um sistema de abrillantador não linear. Os dados apresentados são baseados em um sistema-modelo de abrillantador.

RESULTADOS

Essa comparação 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 adição padrão são aplicadas a sistemas não lineares.

QUANDO USAR O BRIGHTRC?

O brightRC é ideal para o controle de rotina de abrillantadores em banhos de cobre estáveis, onde é necessário alto rendimento de amostras. É especialmente adequado quando as condições da matriz são consistentes e a contaminação do eletrodo é limitada. A abordagem é particularmente vantajosa para sistemas de aditivos que apresentam

comportamento de sinal não linear.

Se forem esperadas variações intensas da matriz, produtos de degradação significativos ou forte contaminação do eletrodo, e houver garantia de correlação linear entre o sinal e a concentração do analito, técnicas de adição padrão como o MLAT são preferíveis, pois podem oferecer robustez adicional.

Internal reference: AW VA CH4-0641-102025

CONTACT

Metrohm Portugal
R. Frei Luis de Granada 14G
1500-680 Lisboa

vendas@metrohm.pt

CONFIGURAÇÃO



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.