

Validación de un método cromatográfico y determinación de sulfatos en productos de corrosión atmosférica del zinc expuesto en ambientes de SO₂ y NO₂

*Paula Montoya**, *Juan G. Castaño**

(Recibido el 24 de agosto de 2004. Aceptado el 14 de diciembre de 2004)

Resumen

Se estudió el efecto del SO₂ y el NO₂ en la corrosión atmosférica del zinc, determinando la presencia de sulfatos como productos principales de la corrosión atmosférica de dicho metal cuando se expone a este tipo de ambientes. Se emplearon como técnicas instrumentales la microscopía electrónica de barrido con microsonda de rayos X (SEM/EDX), para establecer la morfología y la determinación cualitativa elemental de los productos de corrosión, y la cromatografía de intercambio iónico (IC), para cuantificar los sulfatos. Antes de efectuar los análisis cromatográficos se evaluaron una serie de parámetros para validar el método y tener la certeza estadística de su utilidad en la cuantificación de sulfatos: selectividad, linealidad, precisión, exactitud, límite de cuantificación y límite de detección.

Los resultados obtenidos muestran que cuando el metal se expone en un ambiente de SO₂ y NO₂, la formación de sulfatos tiene tendencia creciente con relación al tiempo de exposición, reflejándose un efecto sinérgico de ambos contaminantes sobre el proceso de formación de sulfatos en la superficie metálica, si se compara con los resultados obtenidos en atmósferas de sólo SO₂.

----- *Palabras clave:* zinc, corrosión atmosférica, SEM/EDX, cromatografía iónica, SO₂, NO₂, validación de métodos.

Validation of a chromatographic method and its use in the determination of sulphates in the products of atmospheric corrosion of zinc exposed to SO₂ and NO₂

Abstract

The role of SO₂ and NO₂ in the atmospheric corrosion of zinc was studied by determining sulphates as the main products of corrosion when this metal is

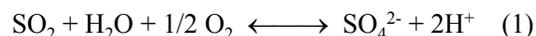
* Grupo de Corrosión y Protección. Departamento de Ingeniería de Materiales. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. opami634@udea.edu.co.

exposed to atmospheres containing SO₂ and NO₂. Scanning Electron Microscopy (SEM/EDX) and Ion Exchange Chromatography (IC) were used as instrumental techniques. The former was used to establish the morphology and the elementary qualitative determination of corrosion products, and the latter to quantify sulphates. Before conducting the chromatographic analyses a series of parameters such as selectivity, linearity, precision, accuracy, limit of quantification, and detection limit, were evaluated to validate the method and to have the statistical certainty of its utility in the sulphate quantification. The results showed that when the metal is exposed to an atmosphere containing SO₂ and NO₂, the sulphate formation increases with exposure time. A synergetic effect of both polluting agents on sulphate formation was found with respect to the sulphate formation in atmospheres containing only SO₂.

----- *Key words:* zinc, atmospheric corrosion, SEM/EDX, ion chromatography, SO₂, NO₂, methods validation.

Introducción

Sobre la corrosión atmosférica del zinc se han realizado diversas investigaciones a causa de la gran aplicación que tiene en diversos sectores, sobre todo como recubrimiento del acero. Se ha estudiado su comportamiento en diversos ambientes atmosféricos, debido a que los productos de corrosión que se forman difieren en características (composición y adherencia), como consecuencia de la variación en las atmósferas de un sitio a otro con respecto a la humedad, temperatura y contaminantes. El efecto del SO₂ en la corrosión atmosférica de los metales ha sido objeto de numerosos estudios, por lo cual se conoce bastante sobre el mismo [1-2]. Cuando se alcanza la humedad crítica relativa, el SO₂ adsorbido por la superficie metálica se transforma en sulfito y posteriormente en sulfato, en presencia de humedad y oxígeno. La reacción global es la siguiente:



Como la capa de humedad es acidificada por la oxidación del dióxido de azufre, se produce la disolución de cualquier película de óxido protectora que eventualmente se forme en la superficie del metal, por lo cual se acelera en gran medida la velocidad de corrosión.

Entre los efectos positivos de la implantación de legislaciones más estrictas en cuanto al control de emisiones y protección del medio ambiente, se puede destacar la disminución apreciable en los niveles de SO₂ [3]. Sin embargo, otros contaminantes, entre los cuales se incluye el dióxido de nitrógeno (NO₂), han mantenido un nivel constante o incluso han aumentado ligeramente su concentración, con lo cual su importancia relativa se ha incrementado [4]. Por este motivo, en los últimos años se ha venido estudiando el efecto de los NO₂ en la corrosión atmosférica del acero, el zinc, el cobre y otros metales.

En el estudio de la corrosión atmosférica del zinc en ambientes de SO₂ y NO₂ aún no hay un consenso. Algunos investigadores reportan un efecto sinérgico de ambos contaminantes sobre

el metal [5, 6] atribuido al incremento en la velocidad de oxidación de sulfitos a sulfatos en presencia del NO₂, donde este último no participa de manera directa en el proceso de corrosión y en lugar de esto actúa más bien como catalizador. Otros autores afirman que el NO₂ participa de manera directa tanto en las reacciones químicas del proceso de corrosión como en los productos formados [7]. Por otro lado, algunos investigadores no encontraron sinergia alguna entre el SO₂ y el NO₂ [8].

Con el propósito de arrojar luces respecto al efecto aparentemente contradictorio del NO₂, se planteó la presente investigación en la cual se trató de dilucidar este efecto con la ayuda de diferentes técnicas entre las cuales se destaca la cromatografía de intercambio iónico, técnica caracterizada por su habilidad para detectar y cuantificar analitos. Entre los métodos disponibles para cuantificar sulfatos, además de los cromatográficos, se incluyen los turbidimétricos y los gravimétricos. Sin embargo, los dos últimos presentan la desventaja de tener baja sensibilidad. En los productos de corrosión obtenidos, los sulfatos se encuentran en concentraciones muy bajas y no detectables por dichas técnicas. La cromatografía de intercambio iónico, por el contrario, posee sensibilidad alta, apropiada para este tipo de determinaciones.

Antes de llevar a cabo cualquier análisis mediante cromatografía de intercambio iónico es indispensable realizar la validación del método que se va a emplear. En primer lugar, se desarrolla el método para la determinación del analito de interés. Posteriormente se efectúa la validación, etapa que permite conocer las características de confiabilidad del método para su aplicación rutinaria. Dichas características son las que demuestran la capacidad del método analítico para mantener a lo largo del tiempo los criterios fundamentales de validación.

Las características de confiabilidad comprendieron cinco criterios fundamentales de validación, de los que se derivaron en la práctica todos los parámetros para tener en cuenta en la evaluación de un método analítico de este tipo [9-11]:

1. La capacidad de un método para determinar el analito sin interferencias de impurezas, productos de degradación u otras sustancias presentes en la muestra, se relaciona con el término 'selectividad', que es la capacidad de un método analítico para medir e identificar simultánea o separadamente los analitos de interés, de forma inequívoca, en presencia de otras sustancias químicas que pueden estar presentes en la muestra [12-14].
2. La proporcionalidad entre concentración del analito y respuesta del instrumento. Este concepto se relaciona con los términos linealidad y rango [15-17]. La 'linealidad' se define como la capacidad del método para proporcionar resultados que son directamente (o por medio de transformaciones matemáticas) proporcionales a la concentración del analito en la muestra, dentro de un rango establecido. Por su parte, el 'rango' se define como el intervalo entre la concentración superior e inferior para las cuales se ha demostrado la correcta precisión, exactitud y linealidad del método.
3. La dispersión de los datos en un procedimiento analítico se relaciona con el término 'precisión', que es la capacidad de un método para proporcionar resultados próximos entre sí. Se puede estudiar a tres niveles [10 18]:

Repetibilidad: evalúa la precisión del método (precisión intraensayo).

Precisión intermedia: evalúa la precisión frente a variaciones de analista, equipo y día (precisión intralaboratorio o precisión interensayo).

Reproducibilidad: Evalúa la precisión entre laboratorios (precisión interlaboratorios).
4. La diferencia entre el valor hallado en el análisis y el valor verdadero se relaciona con el término 'exactitud' que expresa la proximidad entre el valor que es aceptado convencionalmente como verdadero o valor de referencia y el valor encontrado experimentalmente [11].
5. La cantidad mínima de analito requerida para obtener un resultado significativo está relacionada con los términos límite de detección y límite de cuantificación [19 20]. El límite de cuantificación (LOQ) se define como la mínima cantidad de analito que puede determinarse cuantitativamente con una adecuada exactitud y precisión. Este parámetro tiene sentido y especial interés en la determinación de concentraciones bajas de analito. El límite de detección (LOD) se define como la mínima cantidad de analito en una muestra que puede ser detectado, aunque no necesariamente cuantificado, con precisión y exactitud.

Procedimiento experimental

Para el estudio se emplea una cámara climática HERAEUS HC2033, equipada con un sistema de dosificación de gases contaminantes. La cámara permitió una simulación de las condiciones medioambientales comunes en atmósferas reales: humedad relativa, temperatura y presencia o ausencia de contaminantes. Las condiciones de humedad relativa (HR) y temperatura se logran introduciendo aire de la precámara, que se ha secado previamente, y cuya humedad ha sido ajustada mediante un sistema de evaporación de agua destilada, que permite tener en el recinto de ensayo la HR deseada. Se fijó la tasa de paso de aire en 1 m³/h, de manera que la masa total de aire dentro de la cámara se renovará 8 veces cada hora, en condiciones completamente laminares.

El seguimiento de la temperatura del aire en la precámara se hace mediante una sonda tipo PT-100, mientras que su HR se mide constantemente utilizando una sonda capacitiva [21].

El sistema de suministro de gases posee rotámetros electrónicos individuales para la regulación de la entrada de contaminantes. Estos gases provenían de botellas de composición exactamente conocida, cercana a las 900 ppm de la sustancia de interés (NO₂ o SO₂), con nitrógeno de fondo.

Se usaron probetas planas de zinc, con las siguientes dimensiones: 10 x 5 x 0,06 mm. Las

probetas se sometieron a un proceso de preparación superficial consistente en: lijado en seco con papeles abrasivos de carburo de silicio (número 240, 320, 400 y 600), desengrasado con acetona para análisis (99,5% de pureza —Merck—) y detergente neutro en polvo, limpieza mediante agitación ultrasónica en etanol para análisis (99,8% de pureza —Merck—) durante 15 minutos en un equipo ELMA TRANSSONIC 890/H y secado en chorro de aire caliente. Luego, se expusieron en la cámara a diferentes tipos de atmósferas, según se muestra en la tabla 1.

El nivel de concentración de contaminantes elegido ($800 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), corresponde a picos de concentración detectados en momentos de muy alta contaminación en atmósferas industriales. Para los ensayos se empleó una temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ y una humedad relativa (HR) del $90 \pm 5\%$. En cada ensayo se expusieron 15 probetas, que fueron retiradas, en grupos de 5, a los 7, 14 y 21 días.

Para la caracterización de los productos de corrosión mediante microscopía electrónica (SEM/EDX) se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL JXA-840, equipado con microsonda electrónica LINK SYSTEM.

Para el análisis de sulfatos mediante cromatografía de intercambio iónico se utilizó un equipo METROSEP IC, modelo 761 COMPACT IC, versión 2.761.0020 con módulo supresor y con las siguientes características: detector conductimétrico, loop inyector de $20 \mu\text{L}$, módulo supresor con H_2SO_4 50 mM, bomba isocrática, bomba peristáltica de dos canales, unidad de filtro de ester-celulosa con tamaño de poro de $0,2 \mu\text{m}$

y columna METROSEP ANION DUAL 2, número de catálogo 6.1006.100 (fase estacionaria de polimetilmetacrilato con grupos amonio cuaternarios y dimensiones: $75 \times 4,6 \text{ mm}$). La composición de la fase móvil óptima para llevar a cabo las determinaciones cromatográficas fue $1,3 \text{ mmol/L}$ de Na_2CO_3 y $2,0 \text{ mmol/L}$ de NaHCO_3 , flujo de $0,8 \text{ mL/min}$ y presión del sistema de $3,7 \text{ MPa}$.

Las muestras de zinc se sometieron a un proceso de decapado según la norma ISO/DIS 8407 [22], sumergiéndolas por un tiempo de 5 min a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en 5 mL de solución de NH_4OH al 15% (V/V) para remover los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica. La solución resultante del decapado fue llevada a un volumen de 500 mL con agua ultrapura obtenida en un equipo MILLIPORE, marca SIMPLICITY, de $0,054 \mu\text{S/cm}$. La solución obtenida fue analizada por cromatografía de intercambio iónico.

La validación se efectuó evaluando los siguientes parámetros: selectividad, linealidad, precisión, exactitud, límite de cuantificación y límite de detección.

Resultados

Validación del método cromatográfico

Selectividad

Para evaluar este parámetro y decidir si el método desarrollado tenía la capacidad de determinar el analito (sulfatos) dentro de una mezcla compleja (solución decapante y pro-

Tabla 1 Niveles de contaminantes para las atmósferas simuladas en cámara

Tipo de atmósfera	Concentración de SO_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Concentración de NO_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Sin contaminar	0	0
SO_2	800	0
$\text{SO}_2 + \text{NO}_2$	800	800

ductos de corrosión), sin ser interferido por otros componentes de la matriz de la muestra, se llevó a cabo el seguimiento de varias muestras y de estándares puros. Se obtuvieron los cromatogramas de la matriz (blanco), que es la solución diluida de NH_4OH al 15% (V/V), único interferente considerado, el analito y la combinación de ambos. En el cromatograma de la figura 1, correspondiente al blanco, se representa la variación en la conductividad de la muestra en $\mu\text{S}/\text{cm}$ en función del tiempo (en minutos). Sólo se puede destacar la presencia del ión cloruro alrededor de 5 min, lo que da indicio de que éste no contiene sulfatos ni ninguna otra especie que pueda actuar como interferente en la medición

cromatográfica. Los picos negativos que se observan en el cromatograma corresponden a especies que poseen una conductividad menor que la del eluyente. En la figura 2 se muestra el cromatograma resultante al analizar una muestra que contiene tanto el analito (sulfatos) como el blanco o matriz, exhibiéndose la presencia de los cloruros provenientes del blanco y una señal alrededor de 16 y 17 min que corresponde a los sulfatos presentes en la muestra. En la figura 3 se analiza una solución estándar de diferentes especies iónicas: cloruro, nitrito, nitrato y sulfato, con el objeto de determinar el tiempo de elución de los sulfatos y además de determinar si la muestra problema contenía otra especie iónica

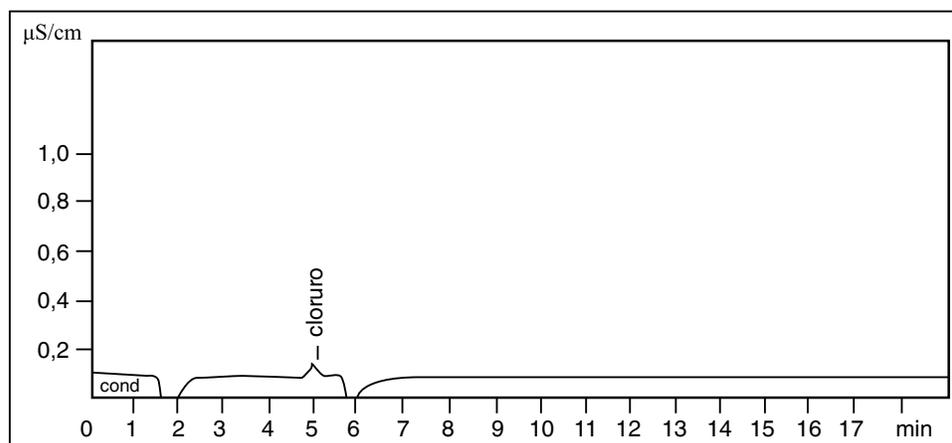


Figura 1 Cromatograma del blanco

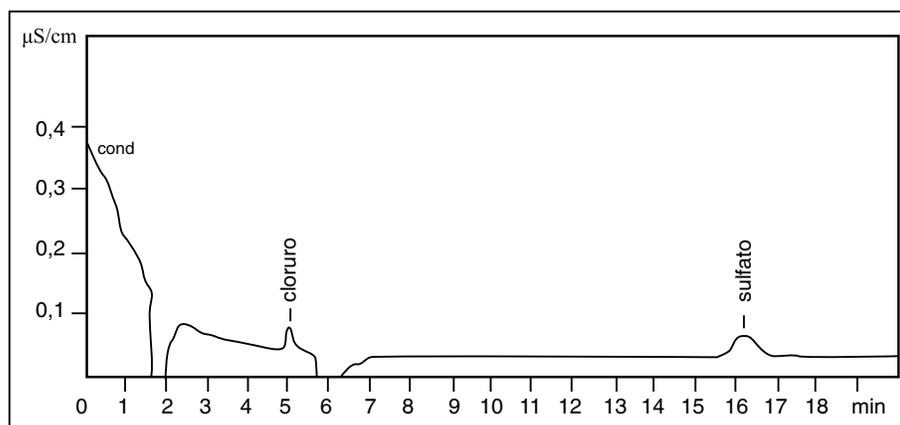


Figura 2 Cromatograma de una muestra, combinación de analito y blanco

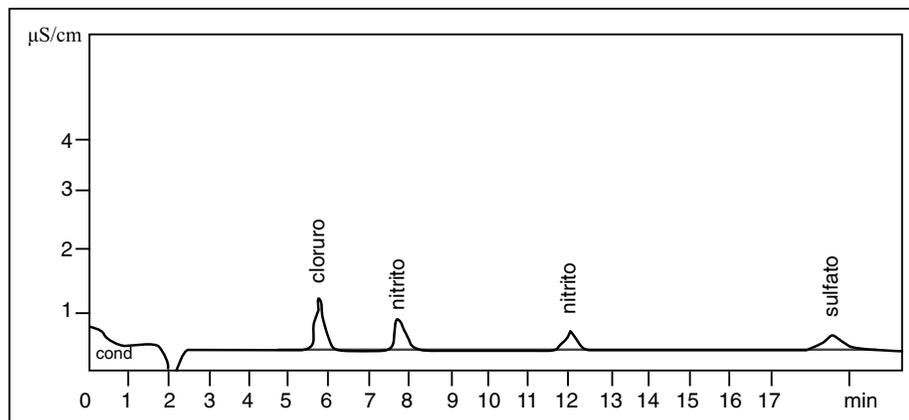


Figura 3 Cromatograma de un estándar de 10 ppm en $\text{SO}_4^{=}$

que pudiera estar presente en la muestra o que pudiera actuar como interferente.

Linealidad

Para evaluar la linealidad del método fueron preparados 5 estándares de concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 ppm de ión $\text{SO}_4^{=}$, por triplicado. Una vez realizadas las diferentes lecturas, se procedió a graficar el área obtenida bajo el pico de sulfatos (respuesta del instrumento) como variable independiente (Y) contra la concentración del ión sulfato como variable dependiente (X), con el objeto de encontrar una función que relacionara la concentración del analito y la respuesta del método, así como la bondad del ajuste de dicha función. Se obtuvo una línea recta como la mostrada en la figura 4.

Se verificó estadísticamente la linealidad del método efectuando una prueba t de Student con

un nivel de confiabilidad del 95%, obteniéndose la existencia de una correlación lineal entre X y Y con una probabilidad mayor del 99%.

Por otro lado se evaluó el límite de confianza para el estimador de la pendiente (b) en función de su varianza S_b y el límite de confianza del estimador de la ordenada al origen (a), obteniéndose los siguientes intervalos:

Intervalo de confianza de b = (8,70; 9,74). Resultado que comprueba que existe una pendiente significativamente distinta de cero para un grado de significación $\alpha = 0,05$ (en el intervalo no se incluye el cero).

Intervalo de confianza de a = (-28,29; 6,09). Este test de proporcionalidad permite evaluar si la recta pasa por el origen de coordenadas determinando si la variable independiente es significativamente distinta de cero. La ordenada

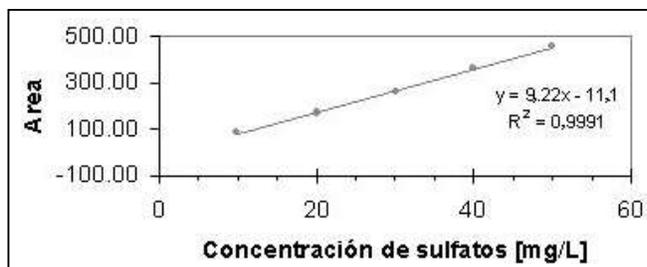


Figura 4 Linealidad del método cromatográfico

en el origen tiene que ser estadísticamente igual a cero para el grado de significación escogido ($\alpha = 0,05$), como se prueba en el intervalo obtenido ya que se incluye el cero.

Precisión

Para determinar la precisión del método se tomó una muestra con una concentración porcentual aproximada de 16% de analito a la que se le realizaron 6 lecturas consecutivas. Se obtuvieron los siguientes resultados para seis repeticiones realizadas ($n = 6$): Media: 15,242, desviación estándar (s): 0,318, desviación estándar relativa (RSD): 2,085%, intervalo de confianza del 95% de la media: (14,908; 15,576). El intervalo de confianza se calculó con un $t = 2,5706$ para $6 - 1 = 5$ grados de libertad y una confiabilidad del 95% ($\alpha = 0,05$), donde el intervalo de confianza indica el rango de concentración en el que se encuentra la muestra que se está analizando.

Exactitud

Para estimar la exactitud del método se tomaron 3 estándares de 15, 19 y 23 ppm, correspondientes al 80, 100 y 120% de analito agregado respectivamente. A cada estándar se le realizaron 4 lecturas consecutivas. Para un número total de 12 muestras se obtuvo un porcentaje de recuperación media ($\%R_{prom}$) de 100, 104%, una desviación estándar (s) de 2,1042 y una desviación estándar relativa (RSD) de 2,1021%. Para determinar si el factor concentración tenía alguna influencia en los resultados se utilizó un test de igualdad de varianzas de varios grupos muestrales y del mismo tamaño (test de Cochran). Al final se obtuvo que las varianzas de las tres concentraciones utilizadas son equivalentes, es decir, que el factor concentración no influye en la variabilidad de los resultados. En cuanto a la recuperación, se halló que es bastante satisfactoria ($\%R = 100$ 104%). Para confirmarse se aplicó un test de Student, concluyéndose que no existe diferencia significativa entre la recuperación media y el 100%, por lo que la exactitud es correcta. Se comprobó nuevamente la exactitud del método graficando la masa hallada *versus* la

masa agregada de analito. La pendiente debería ser unitaria y la ordenada al origen debería pasar por cero (estimando los parámetros de regresión, en general con $p = 0,05$), resultados que fueron obtenidos satisfactoriamente. Para verificar estadísticamente la correlación entre el porcentaje de masa de analito agregada y el porcentaje de masa de analito hallada se efectuó la prueba t de Student para el nivel de confianza requerido (nivel de significancia del 95%), siendo la correlación lineal significativa con la probabilidad calculada, finalmente se pudo concluir que existe una correlación lineal entre X y Y con una probabilidad mayor del 95%.

Por otro lado se evaluó el límite de confianza para el estimador de la pendiente (b) en función de su varianza S_b y el límite de confianza del estimador de la ordenada al origen (a) en función de su varianza S_a , obteniéndose los siguientes intervalos de confianza:

Intervalo de confianza de $b = (0,55; 1,59)$, con el cual se comprueba que existe una pendiente significativamente distinta de cero, acercándose a la unidad para un grado de significación $\alpha = 0,05$ (en el intervalo no se incluye el cero).

Intervalo de confianza de $a = (-59,52; 45,96)$. Con este test de proporcionalidad se corrobora que la recta pasa por el origen de coordenadas, lo que indica que la variable independiente es significativamente distinta de cero. Se concluye que la pendiente y la ordenada al origen incluyen a la unidad y a cero respectivamente con una probabilidad del 95%.

Sensibilidad

Tomando la curva de calibración para la cual se evaluó el parámetro de linealidad, representada por la ecuación $y = 9,22x - 11,1$ calculada entre 10 y 50 ppm, se efectuaron tres mediciones por triplicado en la zona inferior de la curva (0,25, 0,50 y 0,75 ppm) para el cálculo de los límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ). Para obtener dichos valores fue necesario realizar dos cálculos:

a. Cálculo de respuesta a concentración cero (Y_{bl}): a partir de este pequeño estudio de linealidad a concentraciones bajas se dedujo una nueva recta de calibración que sería extrapolada. Tomando los valores medios de área de la recta se obtuvo: $y = 0,0837x - 0,0039$. Extrapolando a concentración cero la ecuación de esta recta, se obtuvo como señal ruido la correspondiente al término independiente, es decir, $Y_{bl} = -0,0039$. En la figura 5a se muestran tanto la recta obtenida en la calibración para un rango amplio de concentraciones como la recta correspondiente a la calibración a concentraciones bajas. Puede observarse en la figura 5b que

en el rango bajo de concentraciones también se obtiene buena linealidad.

b. Cálculo de la desviación estándar de la respuesta a concentración cero (s_{bl}): se efectuó el análisis de regresión tomando la concentración como X y la desviación estándar como Y. La recta calculada fue $y = -0,0047x + 0,0233$, donde s toma $s_{bl} = 0,0233$. Una vez calculado el valor medio de la señal del ruido por extrapolación y la desviación estándar de esta señal y tomando como pendiente $b = 9,22$ se pueden calcular los límites teóricos de detección y cuantificación, obteniéndose de esta forma los siguientes valores: LOD = 0,0041 ppm y LOQ = 0,0143 ppm de SO_4^{2-} .

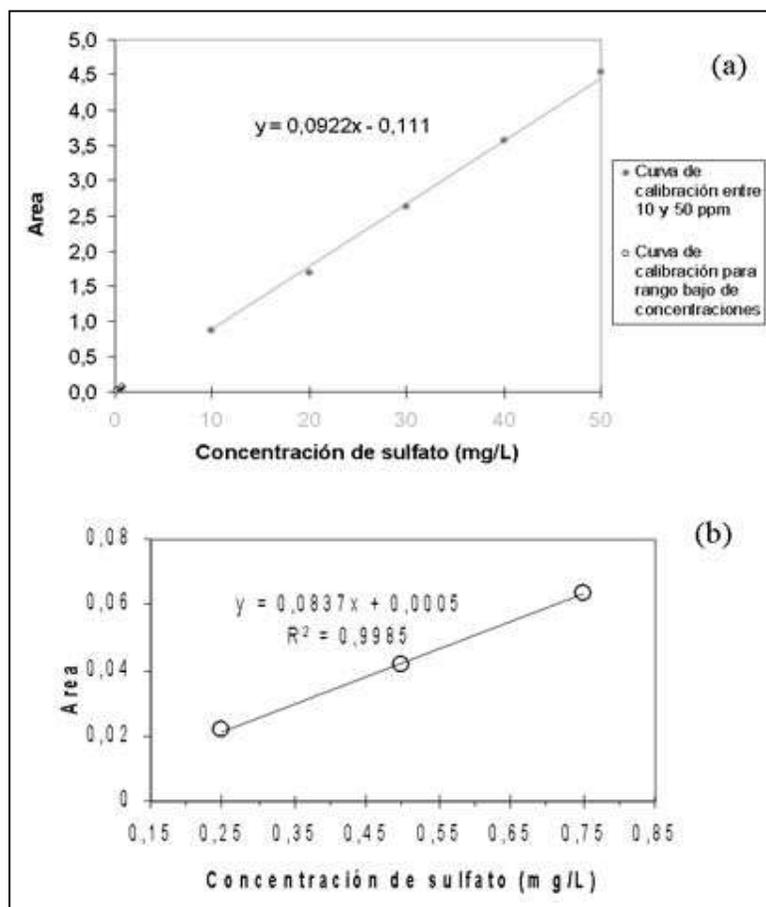


Figura 5 a) Gráfico de regresión para calcular LOD y LOQ del método cromatográfico y b) ampliación del gráfico de regresión para calcular LOD y LOQ en el rango bajo de concentraciones

El lector interesado en consultar el análisis estadístico completo de esta validación puede remitirse al trabajo de grado que sustenta esta publicación [23].

Análisis cromatográfico de productos de corrosión

Los resultados se representan en la figura 6 que muestra la cantidad de sulfatos hallada (en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) a los 7, 14 y 21 días de exposición en los dos tipos de atmósfera (SO_2 y $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$), para facilitar la visualización de la influencia tanto del tiempo de exposición como del contaminante sobre los sulfatos formados sobre el zinc.

Tanto en la primera como en la segunda semana de exposición, la cantidad de sulfatos hallada en ambas condiciones puede considerarse similar. Sin embargo, a la tercera semana de exposición se pueden observar diferencias de comportamiento. La cantidad de sulfatos en atmósferas de $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$ es aproximadamente el triple de lo hallado en atmósferas de SO_2 .

Los resultados obtenidos indican que en presencia de NO_2 la formación de sulfatos se favorece y mantiene crecimiento constante con relación al tiempo de exposición.

Análisis mediante SEM/EDX

En las atmósferas sin contaminar la aparición de productos de corrosión fue incipiente. En las atmósferas con SO_2 y $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$ se obtuvieron morfologías similares. En ambos ambientes, sobre la superficie de las probetas se observó inicialmente una capa continua, de muy bajo espesor (figura 7), y una serie de “islas” de color blanco y distribución aleatoria, que correspondían a acumulaciones de mayores cantidades de productos de corrosión (figura 8). En la capa continua (figura 7), el espectro EDX registra ante todo la señal del metal base, aunque aparecen cantidades muy pequeñas de azufre y oxígeno.

En la figura 8b se muestra en detalle una de las ‘islas’, tras 14 días de exposición. Se observa que está compuesta por unas placas hexagonales que reflejan un alto grado de cristalización y otros cristales más pequeños e irregulares. Ambas estructuras se asocian con hidroxisulfatos de zinc. El espectro EDX confirma la presencia de cantidades importantes de azufre y oxígeno. Conforme avanza el tiempo de exposición, estas “islas” van creciendo y se van uniendo unas con otras hasta formar una capa continua de productos de corrosión.

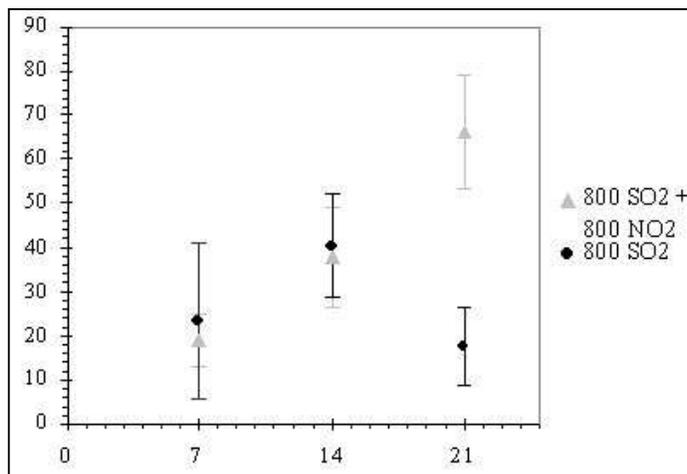


Figura 6 Variación de la concentración de SO_4^{2-} con el tiempo de exposición, para las diferentes condiciones de exposición

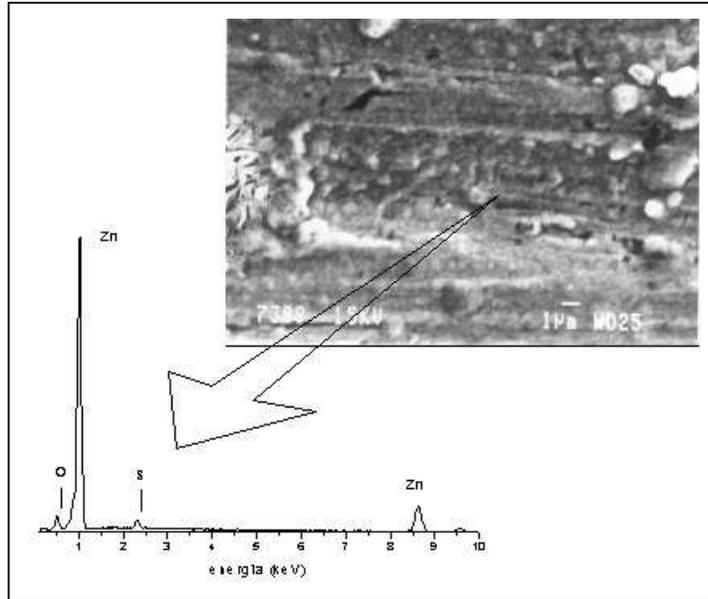


Figura 7 Superficie del zinc expuesto en atmósfera de $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$ y espectro de dispersión de energía

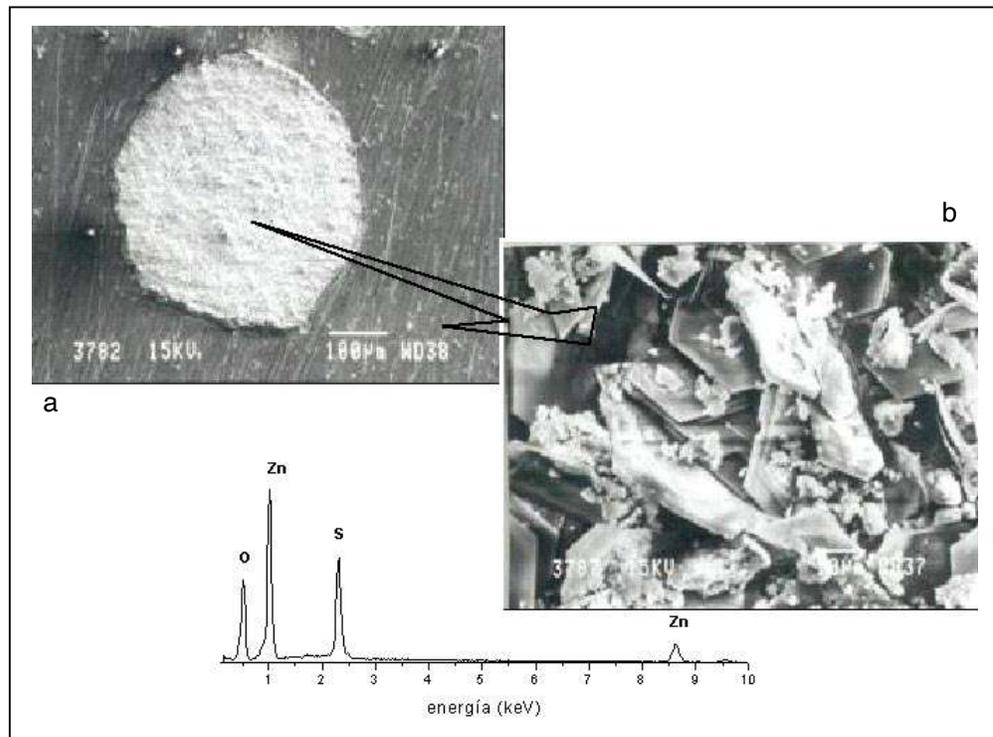


Figura 8 a) Acumulación de productos de corrosión en forma de islas, hallados en atmósferas con SO_2 y $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$; b) detalle y EDX de los cristales que conforman esta isla

Tanto la cantidad de productos de corrosión como el grado de cristalización fue mayor en las probetas expuestas en ambientes de $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$, lo cual corrobora que en presencia de NO_2 se favorece la formación de sulfatos del metal.

Conclusiones

Una vez validado el método cromatográfico para determinar sulfatos en productos de corrosión del zinc, se obtuvo evidencia estadística suficiente para comprobar que el método desarrollado es apto para cuantificar este analito de una manera confiable en los niveles de concentración encontrados.

En cuanto al posible efecto acelerante inducido por el NO_2 cuando actúa en conjunto con el SO_2 , las determinaciones realizadas mediante la técnica de cromatografía de Intercambio Iónico proporcionaron indicios sobre la ocurrencia de dicho efecto en la corrosión del zinc cuando se expone a ambos contaminantes en concentraciones similares a las de atmósferas industriales. Transcurridas tres semanas de exposición, la formación de sulfatos es mayor en ambientes de $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$ que en ambientes de SO_2 y la mayor presencia de sulfatos indica que el proceso corrosivo ocurre con mayor rapidez. El análisis mediante SEM/EDX corrobora que en presencia de NO_2 se favorece la formación de sulfatos con muy buen grado de cristalización.

Referencias

- Zhang, Xiaoge G. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York. Plenum Press. 1996. pp. 241-278.
- Odnevall, I. y C. Leygraf. *Atmospheric Corrosion, STP 1239*. Ed. Kirk, W. W. y Lawson, H. Philadelphia. ASTM. 1995. pp. 215-229.
- UN/ECE *International Cooperative Programme on Effects on Materials Including Historic and Cultural Monuments*. Progress Report. Stockholm. UN/ECE. 1994.
- Tidblad, Johan et al. "Final dose-response functions and trend analysis from the UN-ECE project on the effects of acid deposition". En: *Proceedings 14th International Corrosion Congress*, South Africa, paper 337.1. 1999.
- Svensson, J.-E. and L. G. Johansson. "A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl; Influence of SO_2 and NO_2 ". En: *Corrosion Science*. Vol. 34. N.º 5. 1993. p. 721.
- Castaño, Juan G. et al. "Nitrogen dioxide effect on atmospheric corrosion of zinc exposed in climate chamber". En: *Proceedings 15th International Corrosion Congress*, Granada, Paper 018. 2002.
- Mansfeld, F. et al. "A New atmospheric corrosion rate monitor-development and evaluation". En: *Atmospheric Environment*. Vol. 20. N.º 6. 1986. p. 1179.
- Oesch, S. and M. Faller. "Environmental effects on materials: The effect of the air pollutants SO_2 , NO_2 , NO and O_3 on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures". En: *Corrosion Science*. Vol. 39. N.º 9. 1997. p. 1505.
- Wood, R. "How to validate analytical methods". En: *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 18. No. 9-10. 1999. pp. 624-632.
- Hokanson, G. "A life cycle approach to the validation of analytical methods during Pharmaceutical product development, part II: changes and need for additional validation". En: *Pharmaceutical Technology*. Septiembre de 1994. pp. 118-130.
- Weed, D. "A statistically integrated approach to analytical method validation". En: *Pharmaceutical Technology*. Octubre de 1999. pp. 116-129.
- Valcárcel, M. et al. "Selectivity in analytical chemistry revisited". En: *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 20. N.º 8. 2001. pp. 386-393.
- Aboul-Enein, H. "Selectivity versus specificity in chromatographic analytical methods". En: *Accred Quality Assurance*. Vol. 5. 2000. pp. 180-181.
- Zoonen P. et al. "Some practical examples of method validation in the analytical laboratory". En: *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 18. N.º 9-10. 1999. pp. 584-593.
- Liao, J. "An insight into linear calibration: univariate case". En: *Statistics & Probability Letters*, Vol. 56. N.º 3. 2002. pp. 271-281.
- Almeida, A. M. et al. "Linear regression for calibration lines revisited: weighting schemes for bioanalytical methods". En: *Journal of Chromatography B*. Vol. 774. 2002. pp. 215-222.

17. Loco, J. et al. "Linearity of calibration curves: use and misuse of the correlation coefficient". En: *Accred Quality Assurance*. Vol. 7. 2002. pp. 281-285.
18. Aguirre, L. et al. *Validación de métodos analíticos*. Barcelona. AEFI. 2001. pp. 249-314.
19. Geiss, S. and J. W. Einax. "Comparison of detection limits in environmental analysis —is it possible? An approach on quality assurance in the lower working range by verification". En: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 370. 2001. pp. 673-678.
20. Currie, LI. "Detection and quantification limits: origins and historical overview". En: *Analytica Chimica Acta*. Vol. 391. N.º 2. 1999. pp. 127-134.
21. Castaño, Juan G. "Efecto del NO₂ en la corrosión atmosférica del zinc". Tesis doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 2002. pp. 103-113.
22. ISO 8407: "*Metals and alloys—procedures for removal of corrosion products from corrosion test specimens*". International Organization for Standardization. Geneva. 1985.
23. Montoya, Paula. "*Validación de un método cromatográfico para la determinación de sulfatos en productos de corrosión atmosférica del zinc expuesto en ambientes de SO₂ y NO₂*". Tesis de Grado. Instituto de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Antioquia. Medellín. 2003.