

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD MULTIDISCIPLINARIA DE OCCIDENTE  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**TESIS:**

**CUANTIFICACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE RADÓN ( $^{222}\text{Rn}$ )  
Y RADIO ( $^{226}\text{Ra}$ ) APLICANDO LA TÉCNICA DE CENTELLEO  
LÍQUIDO EN AGUAS TERMALES DEL CERRO PACHO,  
LAGO DE COATEPEQUE, DEPARTAMENTO DE SANTA ANA**

**PRESENTADO POR:**

**JOSÉ RAMIRO RODRÍGUEZ CARPIO**

**PARA OPTAR AL TÍTULO DE:**

**LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**DOCENTE DIRECTOR:**

**LICDO. JULIO ERNESTO PAYES HERNÁNDEZ**

**DOCENTE DIRECTOR EXTERNO:**

**LICDO. RODOLFO ANTONIO OLMOS GUEVARA**

**JUNIO DE 2013**

**SANTA ANA**

**EL SALVADOR**

**CENTROAMÉRICA**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

**RECTOR**

**ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO**

**VICE-RECTORA ACADÉMICA**

**MAESTRA ANA MARÍA GLOWER DE ALVARADO**

**SECRETARIA GENERAL**

**DRA. ANA LETICIA ZA VALETA DE AMAYA**

**FISCAL GENERAL**

**LICDO. FRANCISCO CRUZ LETONA**

**SANTA ANA**

**EL SALVADOR**

**CENTROAMÉRICA**

**FACULTAD MULTIDISCIPLINARIA DE OCCIDENTE**

**DECANO**

**LICDO. RAÚL ERNESTO AZCÚNAGA LÓPEZ**

**VICE-DECANO**

**ING. WILLIAM VIRGILIO ZAMORA GIRÓN**

**SECRETARIO**

**LICDO. VICTOR HUGO MERINO QUEZADA**

**JEFE DE DEPARTAMENTO**

**LICDO. Ms. ERICK EDGARDO MÉNDEZ**

**SANTA ANA**

**EL SALVADOR**

**CENTROAMÉRICA**

A mis padres:

Ramiro A. Rodríguez y Ana M. Carpio,  
por su apoyo incondicional y motivación.

*¡Dios los bendiga!*

## AGRADECIMIENTOS

Principalmente a Dios por la vida, por las múltiples bendiciones recibidas y por brindarme su salvación y vida eterna.

A mi papá y mamá por apoyarme en mi formación académica, por sus consejos, motivación y gran esfuerzo por brindarme los recursos económicos necesarios a pesar de las limitaciones.

A mis hermanos Mario, Sandra y Ana por incentivar-me a luchar por ser profesional.

A mi nueva familia Johanna y Davicito, por su amor, apoyo incondicional y paciencia.

Al director de los laboratorios CIAN-FIA-UES, el Ing. Portillo, por brindarme la oportunidad de hacer uso de las instalaciones de laboratorio y disponer del equipo e insumos necesarios para la plena culminación de la tesis.

Al Licdo. Julio E. Payes, por sus innumerables aportes, consejos y paciencia durante todo el proceso de la tesis y por brindarme su confianza y plena libertad en el laboratorio, para realizar las pruebas que yo considerara necesarias.

Al Licdo. Rodolfo A. Olmos, por la confianza brindada, por las gestiones de las pasantías a los laboratorios CICANUM de la Universidad de Costa Rica, por la ayuda económica para los viajes y por el apoyo a los artículos publicados.

A Isis Fernández, jefa del laboratorio CPHR-Cuba, por tomarse el tiempo en responder cada e-mail, por sus consejos, sugerencias y aportes a las metodologías implementadas.

Al director del CICANUM-UCR, Dr. Ralph García, por permitir mi visita a las instalaciones en dos oportunidades y principalmente por el aporte del material de referencia para la cuantificación de radón y radio; también a Mauricio Bonilla, Gerardo Salazar y Arnold Molina por el recibimiento, atenciones y brindarme su conocimiento en las metodologías aprendidas.

Al Ministro Consejero de la embajada de El Salvador en Costa Rica, el Sr. Víctor Castellanos, por brindarme su hospitalidad, conocimientos y motivación para la culminación de este trabajo.

A los docentes del departamento de Química de la FMOcc por sus conocimientos.

A todos, ¡MUCHAS GRACIAS!

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Pág.
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	v
RESUMEN.....	12
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	13
1.1. RADIATIVIDAD .....	14
1.1.1. Historia.....	14
1.1.2. Tipos de radiación ionizante.....	15
1.1.2.1. Partícula alfa ( $\alpha$ ).....	15
1.1.2.2. Partícula beta ( $\beta$ ).....	15
1.1.2.3. Partícula gamma ( $\gamma$ ).....	16
1.1.3. Ley del decaimiento radiactivo .....	17
1.1.4. Series radiactivas.....	19
1.1.5. Equilibrio secular .....	21
1.1.6. Unidades de medición.....	22
1.2. EL GAS NOBLE RADÓN.....	23
1.2.1. Historia.....	23
1.2.2. Características .....	23
1.2.2.1. Propiedades físicas .....	23
1.2.2.2. Propiedades químicas .....	27
1.2.3. Isótopos .....	28
1.2.4. Emanación de radón .....	30
1.2.5. Transporte de radón.....	32
1.2.6. Fuentes.....	33
1.2.6.1. Rocosas.....	33
1.2.6.2. Externas .....	34
1.2.7. Importancia de su medición .....	36
1.2.8. Técnicas de detección.....	36
1.2.8.1. Detector de centelleo de sulfuro de cinc (ZnS) .....	36
1.2.8.2. Detector de cámara de ionización.....	36
1.2.8.3. Detectores semiconductores .....	36

1.2.8.4. Detectores de carbón activado.....	37
1.2.8.5. Detectores DSTN.....	37
1.3. EL ELEMENTO RADIO .....	38
1.3.1. Historia y radioquímica.....	38
1.3.2. Isótopos de radio .....	39
1.3.3. Fuentes.....	40
1.3.4. Transporte de radio.....	41
1.3.6. Importancia de su medición .....	43
1.3.7. Técnicas de detección.....	43
1.3.7.1. Espectrometría alfa .....	43
1.3.7.2. Espectrometría gamma .....	44
1.3.7.3. Centelleo Líquido .....	45
1.3.7.4. Espectrometría de masas .....	46
1.4. CENTELLEO LÍQUIDO COMO TÉCNICA ANALÍTICA NUCLEAR.....	47
1.4.1. Principios generales.....	47
1.4.2. Fundamentos físicos .....	49
1.4.2.1. Fluorescencia .....	49
1.4.2.2. Efecto fotoeléctrico.....	54
1.4.3. Elementos de la técnica de centelleo líquido.....	55
1.4.3.1. Coctel de centelleo.....	55
1.4.3.2. Viales .....	58
1.4.3.3. Tubos fotomultiplicadores (FMT).....	59
1.4.3.4. Secuencia de medición .....	61
1.4.3.5. Fenómeno de quenching.....	62
1.4.3.6. Problema del fondo.....	65
1.6. VIGILANCIA VOLCÁNICA .....	66
1.6.1. AGUAS TERMALES .....	67
1.6.1.1. Clasificación .....	68
1.6.1.2. Origen de las aguas termales .....	69
1.6.1.3. Fuentes termales .....	69
1.6.1.4. Surgencia termal .....	70
1.6.1.5. Manifestaciones hidrotermales .....	71

1.7. VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA ANALÍTICA.....	73
1.7.1. Selectividad .....	73
1.7.1.1. Identificación del analito .....	74
1.7.1.2. Interferencias .....	74
1.7.2. Linealidad.....	75
1.7.3. Sensibilidad .....	75
1.7.4. Límites.....	76
1.7.4.1. Valor crítico (Lc).....	76
1.7.4.2. Límite de detección (LoD) .....	76
1.7.4.3. Límite de cuantificación (LoQ).....	77
1.7.5. Exactitud.....	77
1.7.5.1. Veracidad.....	77
1.7.5.2. Precisión .....	78
1.7.6. Robustez.....	79
1.7.7. Trazabilidad.....	79
1.7.8. Incertidumbre .....	80
1.7.9. Aplicabilidad .....	83
1.7.10. Controles de calidad.....	83
CAPÍTULO II. OBJETIVOS .....	84
2.1. Objetivo general .....	85
2.2. Objetivos específicos.....	85
CAPÍTULO III. DISEÑO METODOLÓGICO .....	86
3.1. Naturaleza de la investigación .....	87
3.2. Tipo de estudio.....	87
3.2.1. Exploratorio, descriptivo y correlacional .....	87
3.2.2. Prospectivo .....	87
3.2.3. Longitudinal .....	88
3.3. Población y muestra.....	88
3.3.1. Universo .....	88
3.3.2. Muestra.....	88
3.3.3. Tipo de muestreo .....	88
3.4. Plan de análisis.....	88
3.4.1. Método de recolección de la información .....	88

3.4.2. Procesamiento de datos .....	89
3.5. SITIO DE ESTUDIO.....	90
3.5.1. El Cerro Pacho.....	90
3.5.2. Petrografía y Geoquímica.....	93
3.5.3. Geología de la zona .....	93
3.5.4. Sismicidad de la zona .....	94
3.6. IMPLEMENTACIÓN DE METODOLOGÍAS .....	97
3.6.1. Elección de metodologías.....	97
3.6.1.1. Método ASTM D5072-09 para radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en agua.....	97
3.6.1.2. Método ARCAL para radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua.....	97
3.6.2. Evaluación del método ASTM D5072-09 para radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en agua .....	98
3.6.2.1. Alcance .....	98
3.6.2.2. Modificaciones .....	98
3.6.2.3. Optimización del método .....	98
3.6.2.4. Muestreo y medición .....	99
3.6.2.5. Preparación de patrones.....	100
3.6.2.6. Parámetros de exigencia .....	101
3.6.2.7. Concentración de la actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) .....	102
3.6.3. Evaluación de parámetros de desempeño para radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en agua .....	103
3.6.3.1. Selectividad .....	103
3.6.3.2. Linealidad .....	103
3.6.3.3. Sensibilidad .....	103
3.6.3.4. Límites .....	103
3.6.3.5. Exactitud.....	105
3.6.3.6. Robustez .....	105
3.6.3.7. Trazabilidad .....	106
3.6.3.8. Incertidumbre.....	106
3.6.3.9. Controles de calidad .....	107
3.6.4. Evaluación del método ARCAL para radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua .....	107
3.6.4.1. Alcance .....	107
3.6.4.2. Modificaciones .....	108
3.6.4.3. Muestreo .....	108
3.6.4.4. Análisis de muestra.....	108

3.6.4.5. Preparación de patrones.....	108
3.6.4.6. Parámetros de exigencia.....	108
3.6.4.7. Cálculos.....	108
3.6.4.8. Controles de calidad.....	110
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	111
4.1. ANÁLISIS DE RADÓN EN EL CERRO PACHO.....	112
4.1.1. Presencia de radón en El Cerro Pacho.....	112
4.1.2. Concentración de radón en El Cerro Pacho.....	115
4.1.3. Comparación de la concentración de radón y la sismicidad de la zona.....	117
4.1.3.1. Relación del contenido de radón con eventos sísmicos tectónicos y de subducción.....	118
4.1.3.2. Relación del contenido de radón con microsismos, sismos volcano-tectónicos y RSAM.....	125
4.1.3.3. Relación del contenido de radón con lluvia, cloruros, pH y TDS.....	132
4.2. ANÁLISIS DE RADIO EN EL CERRO PACHO.....	137
4.3. ANÁLISIS DE METODOLOGÍA DE RADÓN EN AGUA.....	138
4.3.1. Modificaciones.....	139
4.3.1.1. Volumen de muestra.....	139
4.3.1.2. Cambio de matriz.....	140
4.3.1.3. Conteos del fondo.....	141
4.3.1.4. Vial de centelleo.....	142
4.3.1.5. Solutos centelladores.....	143
4.3.1.6. Tiempo de agitación.....	144
4.3.1.7. Extracción de la muestra.....	145
4.3.2. Muestreo y medición.....	146
4.3.2.1. Método de recolección de las muestras.....	146
4.3.2.2. Llenado del recipiente.....	148
4.3.2.3. Preparación de la muestra.....	149
4.3.2.4. Transporte de la muestra.....	149
4.3.2.5. Preservación de la muestra.....	150
4.3.3. Parámetros que exige la norma ASTM para radón en agua.....	151
4.3.3.1. Calibración y estandarización.....	151
4.3.3.2. Precisión y sesgo.....	154

4.3.3.3. Verificación del patrón de calibración.....	157
4.3.4. Evaluación de parámetros de desempeño para radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en agua .....	158
4.3.4.1. Selectividad .....	158
4.3.4.2. Linealidad .....	162
4.3.4.3. Sensibilidad .....	163
4.3.4.4. Límites .....	164
4.3.4.5. Veracidad.....	166
4.3.4.6. Precisión .....	167
4.3.4.7. Robustez .....	170
4.3.4.8. Trazabilidad.....	172
4.3.4.9. Incertidumbre.....	172
4.3.4.10. Aplicabilidad .....	182
4.3.4.11. Controles de calidad .....	184
4.3.4.12. Tratamiento de desechos .....	186
4.4. ANÁLISIS DE RADIO EN AGUA .....	188
4.4.1. Modificaciones .....	188
4.4.2. Muestreo y medición.....	190
4.4.3. Evaluación de parámetros de desempeño para radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua .....	190
4.4.3.1. Calibración .....	190
4.4.3.2. Precisión y sesgo .....	191
4.4.3.3. Verificación del patrón de calibración.....	193
4.4.3.4. Límites.....	194
4.4.3.5. Incertidumbre.....	196
4.4.3.6. Controles de calidad .....	199
4.4.3.7. Tratamiento de desechos .....	201
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES .....	203
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	206
ANEXOS .....	212

## RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo es adaptar metodología analítica para evaluar la concentración de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) disuelto en aguas termales del Cerro Pacho, Complejo volcánico Santa Ana, Izalco y Coatepeque, El Salvador; con el fin de contribuir con la vigilancia volcánica del lugar.

Se implementó y adaptó el método ASTM D5072-09 para cuantificar la actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) con un esquema de calibración usando un material de referencia certificado de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del NIST, con un límite de precisión del 10%, sesgo  $\pm 10\%$  y verificación de  $\pm 15\%$ , de acuerdo a los requisitos que exige dicho método; para la cuantificación de la actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) se desarrolló la propuesta del Proyecto RLA/5/0/48 de armonización de métodos de ARCAL (OIEA); ambos métodos utilizando la técnica de centelleo líquido para la medición.

El monitoreo de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) se realizó durante los meses de junio de 2011 hasta marzo de 2013, encontrándose concentraciones en el rango entre  $0,48 \pm 0,1$  a  $1,54 \pm 0,13$  Bq/L con promedio de actividad de 1,24 Bq/L. Las concentraciones de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) se evaluaron durante enero a diciembre de 2012, los valores encontrados con respecto al límite de detección del método de 4,2 mBq/L, no dieron resultados que permitan establecer que se ha producido la detección de la actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) con un nivel de confianza del 95 %.

Durante el periodo de monitoreo se observaron 2 descensos en la concentración de radón con respecto al valor promedio. La primera disminución ocurrió el 19 de agosto de 2011 y se relacionó a posibles anomalías tectónicas; la segunda se observó el 9 de noviembre de 2012, con probables anomalías de subducción, a 89 km y a 143 km de distancia epicentral del punto del Cerro Pacho, respectivamente. Para la primera disminución, se presenta 23 días antes un aumento de 9 veces el valor normal de sismos volcano-tectónicos; para la segunda disminución, se presenta 40 días antes aumentos de 3 veces la actividad microsísmica y 5 veces la actividad volcano-tectónica.

La implementación de estas metodologías establecen la línea base para la evaluación de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en aguas termales; esto ha permitido describir el comportamiento de dichos radionúclidos en relación con la actividad sísmica, fortaleciendo así las técnicas para el monitoreo volcánico de la zona.

## **CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN**

Las emanaciones de radón son uno de los posibles precursores de sismos y erupciones volcánicas. Alrededor del mundo se ha observado que cerca del 70% de los sismos están asociados a anomalías de radón, mientras que el 30% de las anomalías no se han relacionado con la ocurrencia de sismos.<sup>1</sup>

Conocer como el gas radón puede llegar a ser un geoindicador de eventos sísmicos y volcánicos a partir de su emanación y transporte es clave para la comprensión del fenómeno, por lo tanto, será necesario conocer de antemano los principios fundamentales que gobiernan las radiaciones, como se produce el radón a partir de su progenitor radiactivo el radio, los isótopos y las técnicas de medición de ambos radionúclidos. El origen y manifestaciones de las aguas termales de origen volcánico y el desarrollo de la evaluación de los parámetros de desempeño de la metodología de radón; ese es el contenido del presente capítulo.

## **1.1. RADIATIVIDAD**

La radiactividad es un fenómeno en el cual el núcleo atómico emite espontáneamente partículas atómicas o radiaciones electromagnéticas transformándose en otro diferente al original.

### **1.1.1. Historia**

En el año 1896 el profesor francés Henri Becquerel trabajaba en el estudio de la fluorescencia, coloración amarillo-verdosa que presentan ciertas sustancias sometidas a la luz solar, e intentaba relacionarla con los rayos X. Unos días más tarde, cuando se dispuso a retomar sus experimentos, observó que una placa expuesta junto a sales de uranio estaba impactada. Llegó a la conclusión de que la sal emitía una radiación hasta entonces desconocida.

La nueva radiación llamó la atención de Marie Curie, que llevó a cabo experimentos que demostraron que otros elementos, como el torio, también emitían esta radiación. La pechblenda un mineral de uranio, contiene uranio y torio, pero la actividad del mineral era más intensa que ambos. Por lo tanto, la pechblenda debía contener un elemento o elementos responsables de esta actividad tan elevada. Y así fue como descubrieron el polonio (nombre dado en recuerdo del país natal de Marie Curie), elemento unas 400 veces más activo que el uranio. Posteriormente, junto con Bémont, consiguieron aislar una sal de un elemento un millón de veces más activo. Comprobaron que el comportamiento químico de este elemento

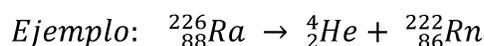
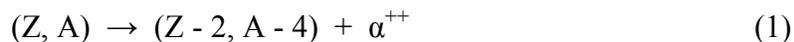
era similar al bario pero, con masa atómica de 226. Denominaron a este nuevo elemento *radio*. Marie Curie llamó *radiactivas* a las sustancias que emitían los rayos de Becquerel y *radiactividad* al fenómeno responsable. <sup>2</sup>

### 1.1.2. Tipos de radiación ionizante

Los núcleos atómicos de una sustancia radiactiva no son estables y se transmutan espontáneamente a otros núcleos emitiendo partículas alfa, beta y gamma.

#### 1.1.2.1. Partícula alfa ( $\alpha$ )

Cuando un isótopo radiactivo emite una partícula alfa ( $\alpha$ ), se transforma en otro isótopo con un número atómico ( $Z$ ) inferior en dos unidades al del núcleo original y una masa atómica ( $A$ ) inferior en cuatro unidades.

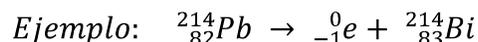


La emisión  $\alpha$  se caracteriza por núcleos de helio (He) doblemente ionizados, debido a la pérdida de 2 electrones. Constan de 2 protones y 2 neutrones confinados en un volumen equivalente al de una esfera de  $10^{-5}$  m de radio. Tiene una carga de  $3,2 \times 10^{-19}$  coulomb y una masa de  $6,65 \times 10^{-24}$  g, equivalente a 4,00216 uma. <sup>3</sup> Posee una velocidad inicial (de emisión) de aproximadamente 20000 km/s. En el aire logran recorrer de 3 a 7 cm dependiendo de la sustancia de la cual se libera. Para el caso de la partícula  $\alpha$  del radio el valor es de 3,31 cm; del torio es de 2,59 cm; del radón es de 4,1 cm; del  ${}^{218}\text{Po}$  es de 4,7 cm y del  ${}^{214}\text{Po}$  es de 6,8 cm. <sup>4</sup>

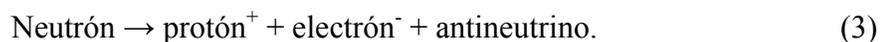
La energía cinética de las partículas  $\alpha$ , liberada en el proceso, respecto al núcleo del radio ( ${}^{226}\text{Ra}$ ), que prácticamente estaba en reposo, es  $4,8 \times 10^6$  eV y del radón es de  $5,49 \times 10^6$  eV. Las partículas  $\alpha$  ionizan gran cantidad del aire donde transitan, transformándose finalmente en He neutro. Si una partícula  $\alpha$  no encontrare obstáculo alguno, en dos segundos podría dar una vuelta entera a la Tierra. <sup>5</sup>

#### 1.1.2.2. Partícula beta ( $\beta$ )

Cuando un isótopo radiactivo emite una partícula beta ( $\beta$ ), se emite un electrón negativo a gran velocidad (cercana a la de la luz, 300000 km/s), el núcleo conserva su masa atómica pero su número atómico aumenta en una unidad.



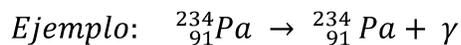
La conversión de un neutrón a un protón fue estudiada en 1934 por Fermi; explicó esta radiación descubriendo al mismo tiempo una partícula no usual, sin carga y casi sin masa, denominada antineutrino que se lleva algo de la energía perdida en el núcleo, mediante el esquema:



La partícula  $\beta$  es unas 7 mil veces más pequeña que una partícula  $\alpha$ , tiene una masa de  $9,11 \times 10^{-28}$  g y es frenada por varios metros de aire, una lámina de aluminio o unos cm de agua.<sup>3</sup>

### 1.1.2.3. Partícula gamma ( $\gamma$ )

Las partículas  $\gamma$  es un tipo de radiación electromagnética, y por tanto constituida por fotones. El núcleo no cambia su número atómico ni el de neutrones, simplemente reduce su energía.



Los rayos  $\gamma$  tienen su origen generalmente en el núcleo excitado, tras emitir una partícula alfa o beta, el núcleo tiene todavía un exceso de energía, que es eliminado como ondas electromagnéticas de elevada frecuencia.

Los rayos gamma no tienen ni carga ni masa, interaccionan con la materia colisionando con las capas electrónicas de los átomos provocando la pérdida de una determinada cantidad de energía radiante con lo cual pueden atravesar grandes distancias, su energía es variable, pero en general pueden atravesar cientos de metros en el aire, y son detenidas solamente por capas grandes de hormigón, plomo o agua.<sup>5</sup>

La energía de un fotón  $\gamma$  es aproximadamente 10 000 veces más energético que un fotón emitido en el rango visible del espectro electromagnético. Debido a las altas energías que poseen, los rayos  $\gamma$  constituyen un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa y la beta.<sup>3</sup>

### 1.1.3. Ley del decaimiento radiactivo

La medida de la radiactividad es la actividad que tienen  $N$  núcleos radiactivos en un determinado instante, la actividad  $A$  se define como el número de átomos desintegrados en la unidad de tiempo:

$$A = -\frac{dN}{dt} \quad (5)$$

El número de átomos radiactivos  $dN$  que se desintegran en un intervalo de tiempo  $dt$  es constante para cada isótopo radiactivo, lo cual se puede expresar como:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (6)$$

Donde:  $\lambda$  es la constante de desintegración, es específica para cada radionúclido y representa la probabilidad de que un núcleo radiactivo se desintegre en la unidad de tiempo. El símbolo negativo indica que el número de átomos radiactivos disminuye al aumentar el tiempo transcurrido.

De la ecuación (6) se tiene:

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt$$

$$\ln \left[ \frac{N}{N_0} \right] = -\lambda t$$

$$\left[ \frac{N}{N_0} \right] = e^{-\lambda t}$$

Por lo tanto: 
$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (7)$$

Donde:  $N_0$ , es el número de átomos radiactivos en el tiempo  $t=0$ .

El tiempo necesario para que  $N$  número de átomos presentes se haya reducido a la mitad de su valor inicial  $N/2$  se le conoce como semivida, período de semidesintegración o simplemente período ( $T_{1/2}$ ).<sup>2</sup>

Sustituyendo los valores  $t$  y  $N$  por  $T_{1/2}$  y  $N_{1/2}$  en la ecuación (7) se obtiene:

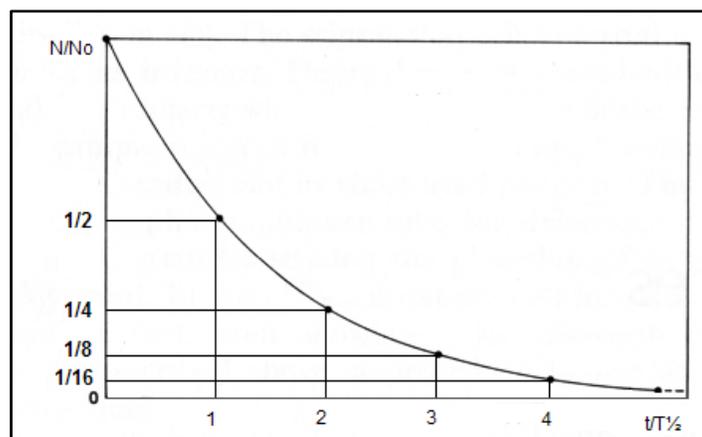
$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (8)$$

Lo más notable de la magnitud de  $T_{1/2}$  es que no depende del número de átomos que inicialmente se consideren. La ecuación (8) indica que es inversamente proporcional a  $\lambda$ , siendo su unidad la de un tiempo, donde sus valores varían desde  $10^{-20}$  s hasta  $10^{16}$  años.

Puede comprobarse que la ecuación (7) es equivalente a la siguiente expresión:

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^n \quad (9)$$

Siendo  $n = t/T_{1/2}$  el número de períodos que corresponden al tiempo transcurrido  $t$ . Así, para dos períodos el número de átomos presentes se reduce a la cuarta parte de su valor inicial; a la octava parte, para tres períodos, y así sucesivamente. La **Figura 1** es una representación gráfica de la ecuación (8), es universal y válida para cualquier sustancia radiactiva (diferenciar con el término de vida media, el cual corresponde al promedio de vida de un núcleo antes de desintegrarse. Son conceptos relacionados pero diferentes, en particular, el término semivida se aplica para sustancias radiactivas y no para partículas libres).

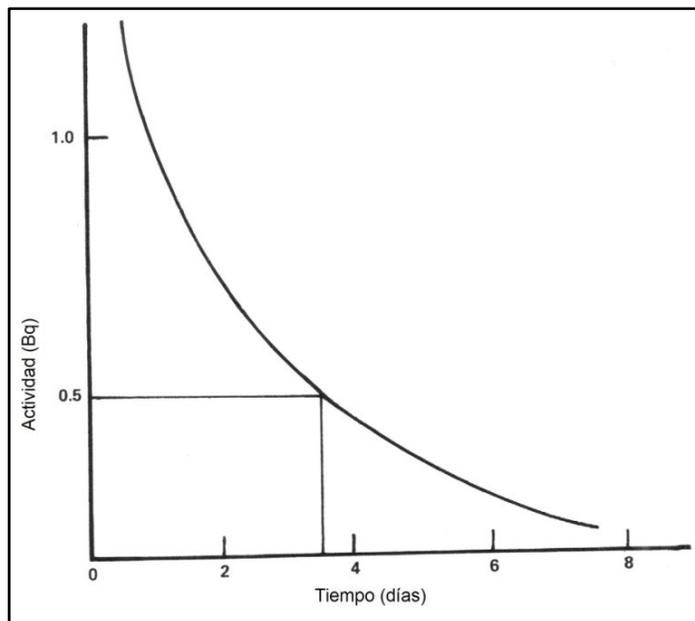


**Figura 1.** Curva universal de la desintegración radiactiva. <sup>6</sup>

Usando como ejemplo el decaimiento de  $^{222}\text{Rn}$ , la actividad  $\lambda N$  como función del tiempo es:

$$\lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = -\frac{dN}{dt} \quad (10)$$

Donde  $\lambda = 0,693/3,825$  d. Un diagrama de decaimiento de ésta actividad se muestra en la **Figura 2**. Puede notarse que la unidad de la constante de decaimiento es inversa al tiempo.



**Figura 2.** Diagrama de decaimiento de radón como una función del tiempo en días. <sup>7</sup>

#### 1.1.4. Series radiactivas

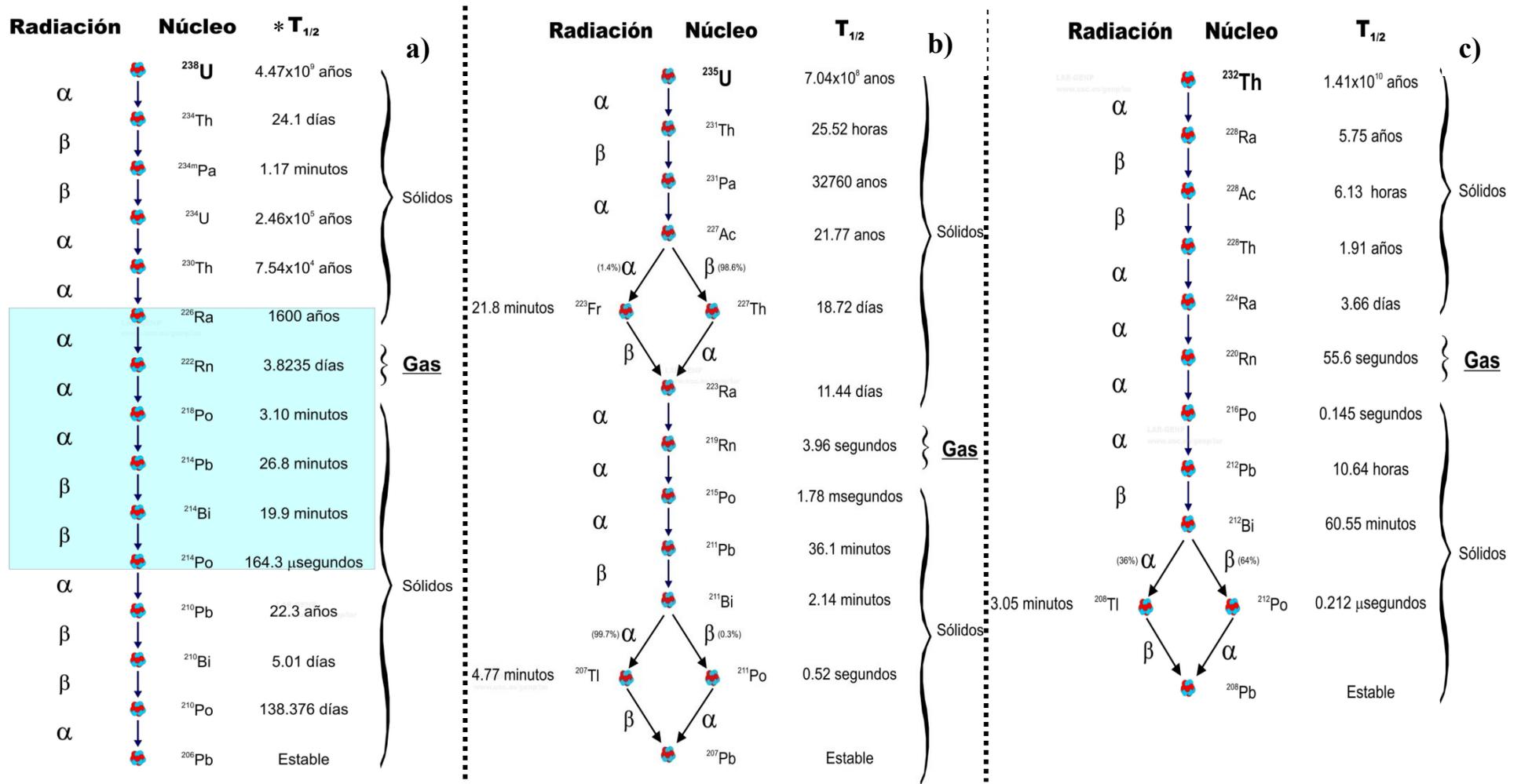
Cuando un núcleo se va desintegrando, emite radiación  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  originada a consecuencia de la desexcitación de los núcleos hijos, dando lugar a otro núcleo distinto también radiactivo, que emite nuevas radiaciones. El proceso continuará hasta que aparezca un núcleo estable, no radiactivo. Todos los núcleos que proceden del inicial (núcleo padre) forman una serie o cadena radiactiva.

Se conocen cuatro series o familias radiactivas, tres de las cuales existen en la naturaleza ya que proceden de los radionúclidos primigenios; esto se debe a que su semivida es comparable a la edad de la Tierra.

Las tres series que existen en la naturaleza son la del  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  y  $^{235}\text{U}$ , la otra serie radiactiva es la del neptunio ( $^{297}\text{Np}$ ), que debería haberse extinguido, pero las pruebas nucleares realizadas han liberado estos núcleos y por lo tanto ha vuelto aparecer esta cadena radiactiva.

En cada serie todos los núcleos están relacionados, en la del  $^{232}\text{Th}$ , por ejemplo, todos los núcleos de la serie tienen números másicos iguales a  $4n$ , siendo  $n$  un número entero cualquiera. En la **Tabla 1** están detalladas las distintas series radiactivas, la **Figura 3** muestra de forma detallada las series radiactivas naturales.

Figura 3. Series radiactivas naturales  $^{238}\text{U}$  (a)  $^{235}\text{U}$  (b) y  $^{232}\text{Th}$  (c). <sup>8</sup>



$T_{1/2}$ : semivida o periodo

**Tabla 1.** Series radiactivas. <sup>6</sup>

Nº Másico*	Cadena	Padre	Semivida (años)	Producto final
4n	Torio	<sup>232</sup> Th	1,41x10 <sup>10</sup>	<sup>208</sup> Pb
4n+1	Neptunio	<sup>237</sup> Np	2,14x10 <sup>6</sup>	<sup>209</sup> Pb
4n+2	Uranio-Radio	<sup>238</sup> U	4,51x10 <sup>9</sup>	<sup>206</sup> Pb
4n+3	Uranio-Actinio	<sup>235</sup> U	7,18x10 <sup>8</sup>	<sup>207</sup> Pb

\* Número total de protones y neutrones.

Una característica notable de las series radiactivas naturales es precisamente la existencia, para cada una de ellas, de un descendiente gaseoso, el cual es un isótopo de radón. Por ser gases, tenderán a escapar de la red del mineral, para incorporarse después al aire que llena los poros del terreno y emigran luego hacia la atmósfera. A partir de <sup>238</sup>U se da la formación a la cadena del <sup>226</sup>Ra, padre radiactivo del gas <sup>222</sup>Rn y su progenie (hijos o descendientes radiactivos) que da origen al <sup>210</sup>Pb relativamente estable con 22,3 años de semivida, hasta llegar al desencadenamiento del elemento estable <sup>206</sup>Pb. <sup>6</sup>

### 1.1.5. Equilibrio secular

Dos situaciones generales se pueden producir por el decaimiento de una serie radiactiva. Primero, que los núcleos padres tengan más longevidad (semividas grandes) que los núcleos progenie ( $\lambda_1 < \lambda_2$ ), y segundo, el caso contrario ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ).

Considerando el primer caso, un estado de equilibrio radiactivo se alcanza cuando la relación de las tasas de desintegración de los núcleos padres y de su progenie es constante. <sup>7</sup>

Obteniéndose la siguiente expresión:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (11)$$

Para el caso límite de la ecuación (11) donde  $\lambda_1 \ll \lambda_2$ , se obtiene:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \quad (12)$$

Para el <sup>226</sup>Ra y el <sup>222</sup>Rn se establece el caso llamado equilibrio secular, el cual se alcanza al llegar a los 30 días (**Figura 4**), debido a que  $\lambda^{226}\text{Ra} (1,36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}) \ll \lambda^{222}\text{Rn} (2,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1})$ .

De forma general, un valor elevado de  $\lambda$  equivale a una semivida pequeña. Para el caso de  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{222}\text{Rn}$ , sus semividas son de 1600 años y 3,825 días, respectivamente. La ecuación (12) indica que la vida del padre es tan larga que su actividad no decrece en forma notoria durante muchas vidas del núcleo hijo. <sup>6</sup>

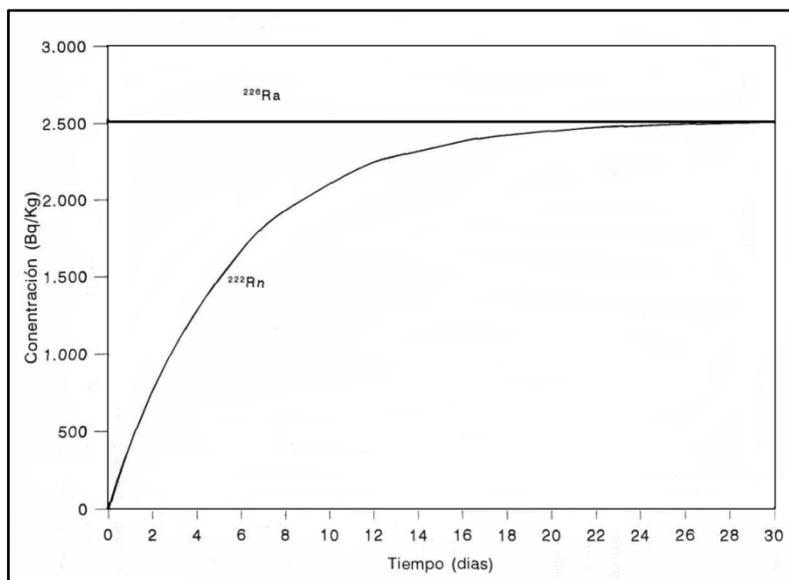


Figura 4. Equilibrio radiactivo entre radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) y radón ( $^{222}\text{Rn}$ ). <sup>9</sup>

### 1.1.6. Unidades de medición

La unidad de actividad radiactiva en el Sistema Internacional (SI), es la desintegración por segundo, denominada como Becquerelio (Bq). Otra unidad es el Curio (Ci), que es la actividad que presenta un gramo de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) y equivale a  $3,7 \times 10^{10}$  Bq. Esta unidad es muy grande y normalmente se utiliza el pCi ( $10^{-12}$  Ci), que equivale a 0,037 Bq. <sup>6</sup>

La actividad de radón se expresa como actividad por unidad de volumen. Las unidades más utilizadas son el Bq/L, Bq/m<sup>3</sup> y el pCi/L,

$$1 \text{ Bq/L} = 27 \text{ pCi/L}$$

$$1 \text{ pCi/L} = 37 \text{ Bq/m}^3 \text{ y}$$

$$1 \text{ Bq/m}^3 = 0,027 \text{ pCi/L}$$

Las unidades de los radionúclidos de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua se indican de acuerdo al SI, en unidades de Bq/L.

## 1.2. EL GAS NOBLE RADÓN

### 1.2.1. Historia

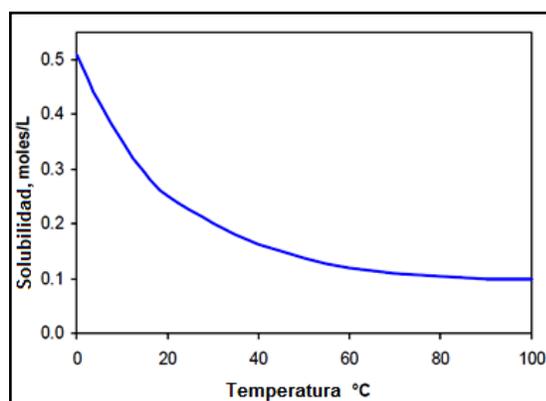
En 1908, Ramsay y Gray, con ayuda de la balanza ideada por Ramsay, determinaron la masa atómica de la emanación de un gas procedente de radio, a la que habían denominado *Nitón*, y encontraron que era el más pesado de los gases hasta entonces conocidos, aproximadamente con el valor de 222. El nuevo elemento había adquirido la identidad dentro del conjunto de los elementos químicos. Fue a partir de 1923, cuando empezó a utilizarse el término *radón*.<sup>2</sup>

### 1.2.2. Características

#### 1.2.2.1. Propiedades físicas

En estado líquido y gaseoso, el elemento químico radón es incoloro, presentando una coloración rojo-anaranjada en estado sólido debido a defectos cristalinos originados por la desintegración de sus átomos. En condiciones de presión atmosférica normal (760 mm de Hg), la temperatura de ebullición (t.e.) es de  $-62^{\circ}\text{C}$  y la temperatura de fusión (t.f.) es de  $-71^{\circ}\text{C}$ , habiendo muy poca diferencia entre ambas. Comparando estos valores con los del xenón (t.e.:  $-108^{\circ}\text{C}$ , t.f.:  $-111,9^{\circ}\text{C}$ ), oxígeno (t.e.:  $-183^{\circ}\text{C}$ , t.f.:  $-218,8^{\circ}\text{C}$ ) y nitrógeno (t.e.:  $-195,79^{\circ}\text{C}$ , t.f.:  $-218,8^{\circ}\text{C}$ ), se advierte que es un gas relativamente fácil de licuar. Esta facilidad de condensación está relacionada con la solubilidad de los gases en agua y otros disolventes.<sup>6</sup>

La concentración acuosa de radón está fuertemente afectada por la temperatura (**Figura 5**), por ello, el coeficiente de solubilidad de radón en agua es inversamente proporcional a la temperatura, y siempre inferior a la unidad. Más propiedades físicas del radón se muestran en la **Tabla 2**.



**Figura 5.** Solubilidad de radón en agua, a presión parcial de 1 atm.<sup>10</sup>

**Tabla 2.** Propiedades físicas del radón. <sup>11</sup>

Propiedad		Valor	
Punto de ebullición		-61,8°C	
Punto de fusión		-71°C	
Temperatura crítica		104°C	
Presión crítica		62 atm.	
Densidad a temperatura y presión normal		9,96 Kg m <sup>-3</sup>	
Presión de vapor a:			
-144,0°C		0,13 kPa*	
-126,3°C		1,3 kPa	
-111,3°C		5,3 kPa	
- 99,0°C		13,0 kPa	
-71,0°C		53,0 kPa	
-61,8°C		100 kPa	
Coeficiente de solubilidad a presión atmosférica en agua a:			
0°C		0,507	
10°C		0,340	
20°C		0,250	
30°C		0,195	
37°C		0,167	
50°C		0,138	
75°C		0,114	
100°C		0,106	
Coeficiente de solubilidad en:	a 37 °C	a 18°C	a 0°C
Alcohol absoluto	---	6,17	8,28
Acetona	---	6,30	7,99
Grasa animal	5,5-6,5	---	---
Benceno	---	12,82	---
Cloroformo	---	15,08	20,5
Éter	---	15,08	20,09
Ácido fórmico	0,96	---	---
Hexano	---	16,56	23,4
Sangre humana	0,43	---	---
Grasa humana	6,33	---	---
Aceite de oliva	---	29,0	---
Petróleo (parafina líquida)	---	9,20	12,6
Tolueno	---	13,24	18,4
Xileno	---	12,75	---

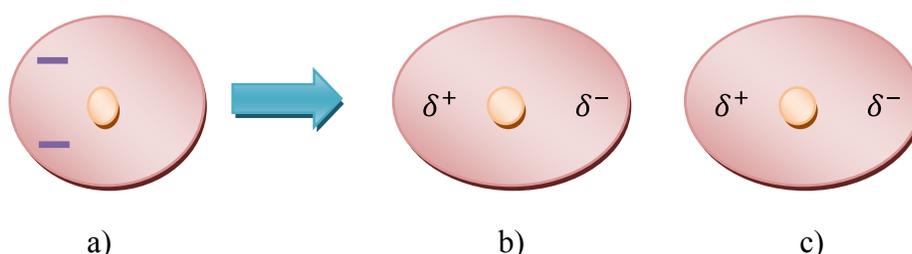
\*kPa (kilo Pascal).

Wanty y Schoen <sup>7</sup>, afirman que la movilidad de radón en un medio acuoso se ve afectado principalmente por procesos físicos, tales como la temperatura y la presión, en lugar de los procesos químicos. Debido a que la presión parcial de radón en el aire es normalmente muy baja, el radón se desgasifica fácilmente a partir de agua que se expone al aire. Aunque la solubilidad del radón en agua es relativamente alta, éste tiene preferencia por la fase gaseosa.

La aparente disolución de radón en el agua tiene fundamento gracias a las fuerzas de dispersión. Las fuerzas de dispersión o fuerzas de London (postuladas en 1930 por Fritz London), las más débiles de las fuerzas intermoleculares, y las únicas presentes en sustancias no polares simétricas como O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, y especies monoatómicas como el radón (gases nobles). Son causadas por el movimiento constante de los electrones en la nube electrónica del átomo.

El movimiento de los electrones puede crear un desequilibrio temporal de la carga. La carga en un extremo de la molécula es, por un momento, sólo un poco más negativa ( $\delta^-$ ) que la carga en el otro extremo ( $\delta^+$ ) (**Figura 6**). Esta carga negativa pequeña, atrae a la carga positiva pequeña en otra molécula y una atracción débil se establece entre ellos. Esta atracción puede ser sólo temporal, pero se repite entre las moléculas.

Las moléculas de radón junto a los demás gases nobles tienen punto de ebullición y fusión bajo cero, cuando se enfrían, estas fuerzas pueden provocar que el gas se condense, se reduce la velocidad de las partículas y hay más oportunidades para que estas fuerzas de dispersión se produzcan. <sup>5</sup>



**Figura 6.** Desequilibrio de la nube electrónica del átomo de radón. Elaboración propia.

a) Probabilidad de desigual de distribución de los electrones en la nube electrónica, b) formación de dipolo instantáneo, c) dipolo inducido en el átomo vecino.

La polarizabilidad facilita la distribución de carga de una molécula que puede distorsionarse por la acción de un campo eléctrico externo de otra molécula. Es prácticamente la “maleabilidad” de su nube electrónica; cuanto mayor es la polarizabilidad más intensa es la fuerza de dispersión. En general, las moléculas más grandes tienden a tener una

polarizabilidad mayor porque tienen mayor número de electrones y éstos están más lejos del núcleo. Por tanto, la intensidad de la fuerza de dispersión de London tiende a aumentar al incrementarse el tamaño molecular. <sup>3</sup>

La distorsión creada de la nube de electrones hace que la molécula originalmente no polar adquiriera un momento dipolar. Este momento dipolar inducido ( $\mu$ ) está relacionado con la polarizabilidad ( $\alpha$ ) de la molécula o átomo y la fuerza del campo eléctrico ( $E$ ) por la siguiente ecuación:

$$\mu = \alpha'E \quad (13)$$

La relación entre la polarizabilidad y la fuerza de dispersión se muestra en la siguiente ecuación, que se utiliza para cuantificar la interacción entre los dos átomos o moléculas no polares:

$$V = -\frac{3 \alpha_2 I}{4 r^6} \quad (14)$$

Donde:

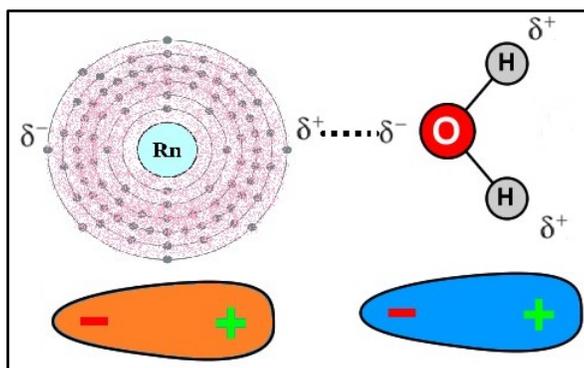
V, energía potencial,

$\alpha$ , polarizabilidad,

I, primera energía de ionización de la molécula,

r, distancia entre moléculas.

En el caso del átomo gaseoso de radón, al transportarse en el agua aprovecha el dipolo momentáneo formado en su extensa nube electrónica y junto con la molécula polar de agua (**Figura 7**) se produce una interacción electrostática instantánea que da como resultado una disolución del gas en el agua, desaparece la interacción pero el fenómeno se repite continuamente en toda la disolución.



**Figura 7.** Transporte de átomo de radón en medio acuoso. Elaboración propia.

Entre más cerca está el gas radón del estado líquido (punto de ebullición más alto) más soluble será debido a las fuerzas intermoleculares análogas del agua, con respecto a los demás miembros de los gases nobles, como lo muestra la **Tabla 3**.

**Tabla 3.** Solubilidad de los gases nobles en agua a 25°C y 1 atm. <sup>11</sup>

Gas	T° ebullición (°C)	Solubilidad agua (10 <sup>-4</sup> )	Polarizabilidad 10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup>	Diámetro atómico nm.	T° máxima de disolución (°C)
He	-269	0,069	0,204	0,263	30
Ne	-246	0,082	0,393	0,278	55
Ar	-186	0,25	1,63	0,349	93
Kr	-152	0,45	2,46	0,360	104
Xe	-109	0,86	4,00	0,410	112
Rn	-62	1,63	5,86	0,436	125

Otra teoría que sustenta la posible disolución de radón en el agua está fundamentada en la formación de clatratos (del latín *clathratus*, "rodeado o protegido, enrejado", es una sustancia química formada por una red de un determinado tipo de molécula, que atrapan y retiene a un segundo tipo diferente de molécula). Los gases nobles pueden formar hidratos inestables, particularmente el gas radón forma un clatrato-hidratado metaestable con el agua: Rn.6H<sub>2</sub>O. De acuerdo con el comportamiento de los clatratos, la solubilidad de los gases nobles aumenta rápidamente con el peso atómico. La solubilidad de cada gas noble disminuye con la temperatura, pero la dependencia de la temperatura es mucho más fuerte para los gases más pesados (**Tabla 3**). En general los clatratos de gases se producen en condiciones de presión alta y de temperatura baja y se destruyen cuando están en condiciones de presión baja o temperatura altas. <sup>10</sup>

#### 1.2.2.2. Propiedades químicas

El radón es el gas monoatómico más pesado en la naturaleza. Es incoloro, inodoro, e insípido, y siendo un gas noble radiactivo, carece prácticamente de actividad química frente a otros elementos de la tabla periódica, por lo que no es ionizado en disolución. La reducida actividad

química que caracteriza a todos los gases nobles no impide que existan agregados de radón basados en fuerzas de Van der Waals. <sup>6</sup>

Cuanto más pesado es el gas noble, mayor será la facilidad que presentan sus átomos, con capas electrónicas completas ( $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$ ), de deformarse adquiriendo momentos dipolares, lo que les confiere su facilidad para la licuación, así como su alta solubilidad en agua y otros líquidos polares, que decrece rápidamente con la temperatura (510, 230 y 169  $\text{cm}^3/\text{Kg}$  a  $0^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  y  $30^\circ\text{C}$ , respectivamente).

El radón suele obtenerse de una disolución de cloruro de radio, pasándolo sucesivamente por cobre caliente y por óxido de cobre (II) caliente (para eliminar el ozono, el oxígeno y el hidrógeno formando por acción de las partículas  $\alpha$  sobre el agua) y secándolo con pentóxido de fósforo, el gas se puede obtener puro. <sup>5</sup>

El radón forma algunos compuestos fluoruros ( $\text{RnF}_2$ ) con propiedad lábiles; Los esfuerzos han sido infructuosos para formar óxidos y otros halogenuros con el radón, debido a la pequeña semivida del radón y a la actividad  $\alpha$  de sus compuestos no ha sido posible estudiar el compuesto de forma más detallada. <sup>7</sup>

### 1.2.3. Isótopos

El radón es el elemento químico de número atómico 86. Se conocen tres isótopos (átomos con el mismo número de protones pero distinto número de neutrones) de este elemento en la naturaleza, el  $^{222}\text{Rn}$ , el  $^{220}\text{Rn}$  o torón y el  $^{219}\text{Rn}$  o actinón. Los nombres torón y actinón tienden a usarse cada vez menos, según las recomendaciones de la IUPAP, denominándose a estos isótopos con el nombre radón seguido del número másico del isótopo.

El radón no tiene ningún isótopo estable conocido. Más bien, tiene 36 isótopos radiactivos e isómeros (pueden conocerse en: [http://ie.lbl.gov/education/parent/rn\\_iso.htm](http://ie.lbl.gov/education/parent/rn_iso.htm)), que varían en número de masa 198 a 228, que han sido sintetizados por medio de reacciones nucleares de transmutación artificial realizadas en ciclotrones y aceleradores lineales; sin embargo, ninguno de estos isótopos tiene una vida tan larga como el  $^{222}\text{Rn}$ .

El radón tiene un periodo o semivida de 3,825 días (aprox. 91 h, 40 min y 48 s) y se origina en la desintegración del  $^{226}\text{Ra}$ , descendiente a su vez del  $^{238}\text{U}$ . El  $^{220}\text{Rn}$  tiene un periodo de 55 segundos y procede de la desintegración del  $^{232}\text{Th}$ . El  $^{219}\text{Rn}$  tiene un periodo mucho menor, de

tan sólo 4 segundos y se origina en la cadena de desintegración del  $^{235}\text{U}$ . Por este motivo, el  $^{222}\text{Rn}$  y  $^{219}\text{Rn}$  se encuentran en los minerales de uranio y el  $^{220}\text{Rn}$  en los de torio, en consecuencia, estos tres isótopos no se pueden considerar como una mezcla natural. Si se encuentran mezclados, es de forma arbitraria y debido a que sus progenitores se encuentran juntos en la corteza terrestre.

Si se considera una mezcla de radón, torón y actinón, por los cortos períodos de desintegración del torón y del actinón, resulta que en un minuto, el  $^{219}\text{Rn}$  habrá desaparecido prácticamente y una hora después, lo hará el  $^{220}\text{Rn}$ . Por lo tanto, transcurrido el breve período de tiempo de una hora sólo se hallaría presente el  $^{222}\text{Rn}$ . Por este motivo este isótopo es el más importante y el más estudiado por su toxicidad.<sup>10</sup>

En la **Tabla 4** se muestra información correspondiente a las características de los tres isótopos y los descendientes de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ).

**Tabla 4.** Características de los isótopos de radón.<sup>7</sup>

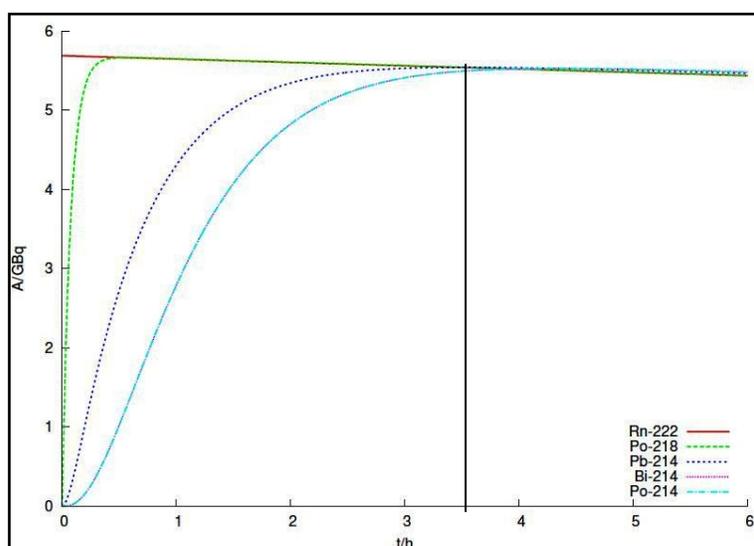
	Radionúclido	Nombre	Semivida	Energía principal de radiación (MeV)		
				Alfa ( $\alpha$ )	Beta ( $\beta$ )	Gamma ( $\gamma$ )
ISÓTOPO	$^{222}\text{Rn}$	radón (Rn)	3,823 días	5,49	---	---
	$^{220}\text{Rn}$	torón (Tn)	55,6 s	6,29	---	---
	$^{219}\text{Rn}$	actinón (An)	3,96 s	6,42 6,55 6,82	---	---
DESCENDIENTES DE $^{222}\text{Rn}$	$^{218}\text{Po}$	polonio	3,05 min	6,00	---	---
	$^{214}\text{Pb}$	plomo	26,8 min	---	0,67 0,73 1,02	0,295 0,352
	$^{214}\text{Bi}$	bismuto	19,7 min	---	1,0 1,51 3,26	0,609 1,12 1,764
	$^{214}\text{Po}$	polonio	164 $\mu\text{s}$	7,69	---	---

El  $^{222}\text{Rn}$  es hijo directo del  $^{226}\text{Ra}$  a través de una desintegración  $\alpha$ . Sus productos de desintegración forman una serie de radionúclidos, de semivida corta, que decaen a  $^{210}\text{Pb}$ , el cual tiene una vida media de 22 años. Debido a sus cortas vidas medias, los hijos de radón se aproximan rápidamente al equilibrio con su padre.

Si se asume que la concentración de todos los hijos de un núcleo son inicialmente cero, la concentración de un núcleo cualquiera de la cadena de desintegración vendría dada por la ecuación de Bateman <sup>8</sup>:

$$n_i(t) = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{i-1} n_i(0) \sum_{j=1}^i \frac{e^{-\lambda_j t}}{\prod_{k=1, k \neq j}^i (\lambda_k - \lambda_j)} \quad (15)$$

Según la ecuación (15), el <sup>226</sup>Ra tardará unos 30 días en alcanzar el equilibrio secular con el <sup>222</sup>Rn, <sup>12</sup>, <sup>13</sup>, <sup>14</sup> a los 4 días es del 60%, después de pasados 14 días es del 92% <sup>15</sup> y alcanzando el equilibrio isotópico dentro de los 30 días (equilibrio 99,56%) después de la preparación de la muestra; <sup>16</sup> mientras que el <sup>222</sup>Rn tardará apenas 3,5 h en alcanzarlos con sus hijos de periodo corto.



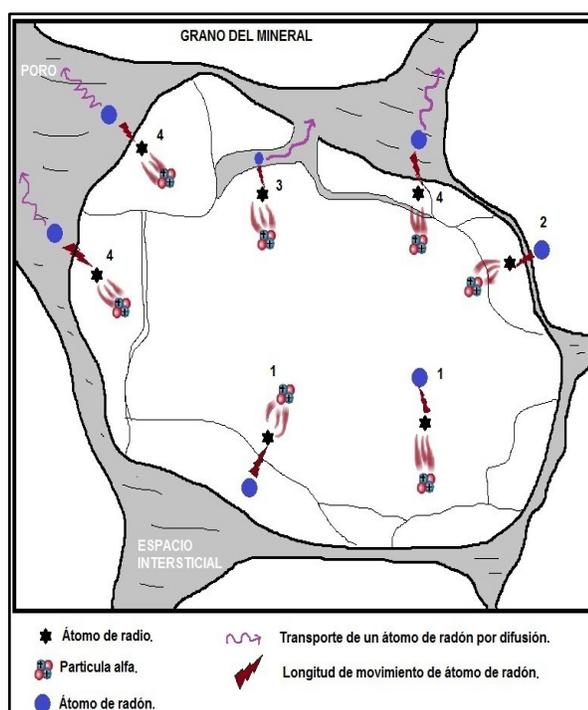
**Figura 8.** Actividades del radón y sus hijos de vida corta en función del tiempo. <sup>17</sup>

En la **Figura 8** es notable que, a las tres horas las actividades de la progenie de radón difieren en un 5%, y a las tres horas y media se alcanza el equilibrio secular. También, debido a la baja semivida del <sup>214</sup>Po en comparación con los demás, su actividad es siempre la misma que la de su padre, el <sup>214</sup>Bi. <sup>17</sup>

#### 1.2.4. Emanación de radón

El fenómeno básico que permite que un átomo de <sup>222</sup>Rn se libere y escape de un grano mineral es el movimiento de retroceso (recoil), que le impele la emisión de la partícula alfa emitida por

el átomo de  $^{226}\text{Ra}$  en el proceso de desintegración (**Figura 9**). En un grano mineral, el rango de movimiento por retroceso de un átomo de radón, con energía de retroceso de 85 KeV, <sup>17</sup> es del orden de 20 a 70 nm, en el agua es de 100 nm y en el aire de 63  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, sólo los átomos de  $^{226}\text{Ra}$  localizados a una distancia al borde de grano inferior pueden producir átomos de  $^{222}\text{Rn}$  susceptibles de escapar hacia el espacio intersticial.



**Figura 9.** Migración de radón del grano. Modificado <sup>18</sup>

1) átomos de radón liberados viajando cortas distancias y atrapados en el mismo grano. 2) átomos liberados del grano original pero se incrustan en un grano adyacente. 3) átomos liberados que escapan a través de las microfisuras del poro. 4) átomos liberados que escapan a través de la superficie del grano y se mezcla con los fluidos intergranulares (aire, agua, gases).

A la fracción de la actividad del radio que es efectiva en la incorporación de radón al aire intersticial, se le denomina coeficiente de emanación o poder emanador de una roca o mineral. Los valores típicos dados en la literatura varían entre fracciones inferiores al 0,01 % y próximos al 70 %, dependiendo de diversos factores como la composición, granulometría, temperatura y grado de humedad en el caso de los suelos. Por ejemplo, el rango de retroceso para rocas silicatadas y similares es de 0,036  $\mu\text{m}$ , pudiéndose calcular que, para partículas de 1  $\mu\text{m}$ , el 4,9% del radón generado puede escapar por el mecanismo de retroceso. Si no existiere salida de radón de los poros al exterior, se estableciera un equilibrio entre la concentración de radio en la roca y la de radón en los poros. <sup>18</sup>

### 1.2.5. Transporte de radón

El hecho de que el radón sea un gas prácticamente inerte hace que sea uno de los radioelementos naturales más utilizados en investigación, dado que una vez formado en la cadena de desintegración del uranio en el interior de la corteza terrestre, se difunde libremente a través del aire (o agua, siendo el más soluble) intersticial, escapando a la atmósfera bien mediante flujo convectivo o advectivo, en el seno de algún gas transportador (gases fumarólicos, CO<sub>2</sub>, etc); o por simple difusión.<sup>6</sup>

La difusión molecular es un proceso en el cual la materia se transporta de un lugar a otro dentro de un sistema, como resultado de movimientos moleculares al azar inducidos por diferencias de concentración. La mayor probabilidad ocurre desde donde existe una mayor concentración hacia donde es menor. Esta tendencia está descrita por la Ley de Fick (ecuación 16). La difusión molecular depende de la concentración, la porosidad del terreno y la distancia a recorrer.

$$J = -\frac{D}{n} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (16)$$

Siendo “J” la tasa de emanación de radón (Bq/m<sup>2</sup>s); “n” la porosidad del medio; “D” el coeficiente de difusión (característico del medio);  $\partial C$  es la concentración en los poros del medio, cuya diferencia de profundidad es  $\partial z$  ( $\partial C/\partial z$  es el gradiente de concentración entre dos punto). El valor de D/n depende en gran medida de la porosidad, aumento del contenido de agua, e incluso el tamaño del grano.<sup>19</sup>

Por su naturaleza gaseosa, el radón se difunde fácilmente a través de diferentes medios. Así, para el aire, su coeficiente de difusión es 1x10<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>/s, mientras que para el agua es de 1,13x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s, siendo más difícil su difusión en este último medio.<sup>20</sup>

El radón que se encuentra en los poros puede ser impulsado por el movimiento del fluido intersticial. En este caso, se habla de transporte convectivo.

El flujo de radón debido a la convección se describe por la ley de Darcy:

$$v = -\frac{k}{\mu} \frac{\delta P}{\delta z} \quad (17)$$

Donde:

$k$ , permeabilidad del medio ( $m^2$ ),

$\mu$ , viscosidad del fluido (Pa s),

$P$ , presión del fluido (Pa).

El fluido puede ser el aire, el agua (líquido o vapor), gases tal como  $CO_2$ , los cuales pueden verse impulsados por aguas lluvias filtradas que afectan la forma y tiempo de la corriente, presión, fallas geológicas, etc.<sup>18</sup>

En la mayoría de situaciones, los poros entre los granos de material contienen una mezcla de aire y agua. A menudo, un átomo de radón retroceso llegará a descansar en el agua. Además de este proceso directo, un gas se reparte entre el aire y el agua en los poros. Esta partición se describe por la ley de Henry en términos del coeficiente de Ostwald:

$$K = \frac{C_w}{C_a} \quad (18)$$

Donde  $C_w$  y  $C_a$  son las concentraciones de radón en el agua y el aire, respectivamente. El coeficiente de Ostwald varía inversamente con la temperatura. A  $10^\circ C$ ,  $K_{Rn} = 0,3$  aumentando a aproximadamente 0,5 cerca de  $0^\circ C$ . Si el suelo o lecho de roca está completamente saturado con agua, todo el radón disponible se disuelve en ella.<sup>21</sup>

## 1.2.6. Fuentes

### 1.2.6.1. Rocas

Las rocas que constituyen la corteza terrestre contienen concentraciones de uranio a nivel de trazas de 2 a 4 ppm algunas rocas ígneas contienen mayor concentración de uranio que las rocas metamórficas y sedimentarias. El radón se va a encontrar en el seno de todos los materiales que contengan uranio, en donde la concentración de radón es proporcional a la de uranio.<sup>22,23</sup>

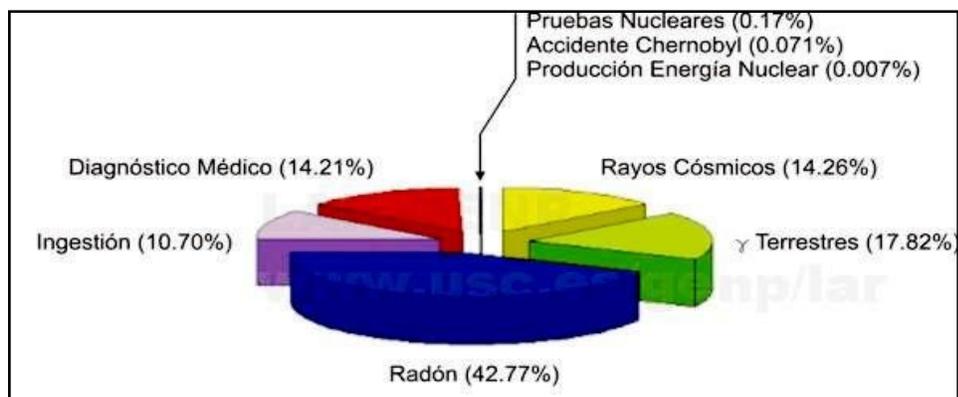
El  $^{222}Rn$  ocurre naturalmente en rocas y en suelos en concentraciones determinadas por los radioisótopos padres presentes, siendo el  $^{238}U$  el principal precursor en la corteza terrestre, distribuido durante la fusión parcial y cristalización fraccionada del magma, debido a esto, el uranio se concentra en la fase líquida y se incorpora en los productos más ricos en sílice, por este motivo, las rocas ígneas de composición granítica están fuertemente enriquecidas en uranio.<sup>24</sup>

Las investigaciones previas revelan que las milonitas son fuentes muy concentradas de gas radón. Granitos, gneises, esquistos, pizarras y algunas areniscas y depósitos glaciares están enriquecidos en uranio. Las lutitas negras depositadas en ambientes marinos y en rocas utilizadas como yacimientos comerciales de fosfato, tienen elevada concentración de uranio.

Un bajo contenido de uranio en el sustrato rocoso, favorece que ésta tenga bajos contenidos de radón, pero el carácter de la roca del sustrato no es siempre un indicador fiable. La caliza y las dolomías suelen tener bajos contenidos en uranio, pero pueden alterarse mediante la meteorización del sustrato rocoso dando como resultado suelos arcillosos insolubles ricos en minerales radioactivos. Incluso rocas “limpias” podrían presentar elevados niveles de radón, si las condiciones de formación de los suelos son favorables para la concentración de minerales ricos en uranio.<sup>25</sup>

### 1.2.6.2. Externas

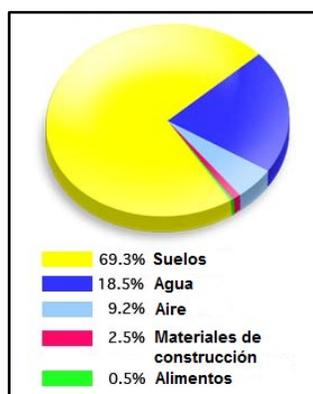
En condiciones normales, el  $^{222}\text{Rn}$  constituye la mayor fuente de exposición a la radiación natural en humanos, el 50% del total de radiación natural recibida y el 43% de la dosis anual según científicos de las Naciones Unidas sobre los efectos de la radiación (**Figura 10**).



**Figura 10.** Gráfica de dosis radiactiva anual recibida por el ser humano.<sup>26</sup>

En términos generales, el 85% de la radiación es de origen natural y un 15% es de origen artificial.<sup>27</sup> La mayor contribución de radiación natural es debida a las fuentes de radón. El radón se encuentra en los materiales y sustancias que contengan en cierta medida una contribución de su predecesor el uranio, por ello, se puede encontrar en mayor medida en los suelos, en las aguas superficiales principalmente en las aguas subterráneas, así mismo en los

alimentos, los materiales de construcción y disuelto en el aire. Las proporciones de las contribuciones de fuentes de radón se muestran en la **Figura 11**.



**Figura 11.** Contribuciones de los diferentes medios de fuentes de radón. <sup>26</sup>

Es claro como la mayor contribución de radón es un aporte del suelo, pues en este se encuentra en diversas proporciones contenidos de uranio y radio, predecesores radiactivos del radón.

El promedio de la emisión promedio-anual total de contribuyentes de radón hacia la atmósfera a los cuales está expuesto el ser humano, se muestran en la **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Valores de la exhalación anual de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ). <sup>6</sup>

Origen	Bq/año	%
Exhalación continental	$7,41 \times 10^{19}$	78,7
Aguas subterráneas	$1,85 \times 10^{19}$	19,7
Exhalación oceánica	$1,11 \times 10^{18}$	1,2
Residuos de fosfatos	$1,11 \times 10^{17}$	0,12
Minería del uranio	$7,41 \times 10^{16}$	0,11
Escorias y cenizas del carbón	$7,40 \times 10^{14}$	0,001
Combustión del carbón	$3,33 \times 10^{13}$	$3,5 \times 10^{-5}$
Exhalación humana	$3,70 \times 10^{11}$	$4 \times 10^{-7}$
<b>TOTAL</b>	<b><math>9,40 \times 10^{19}</math></b>	

De acuerdo a la **Tabla 5**, las emisiones en más de un 95 % provienen de fuentes naturales que exhalan gas radón hacia la atmósfera y otras son producto de la intervención humana, como producto de procesos industriales.

### **1.2.7. Importancia de su medición**

El radón que se encuentra naturalmente en el suelo, es utilizado en geología como precursor de eventos mayores, tales como sismos y erupciones volcánicas, indicador de fallas geológicas, en el campo de la geotermia, como indicador de zonas hidrotermales explotables y, en el campo de la hidrogeología, en el estudio de aguas subterráneas y superficiales.<sup>28</sup>

La utilización del radón en el campo de las ciencias de la Tierra es de gran interés debido a sus múltiples aplicaciones en la prospección de uranio e hidrocarburos, como trazador atmosférico, y como factor para la determinación del sistema de circulación y ventilación en minas y cuevas.<sup>6</sup>

### **1.2.8. Técnicas de detección**

Existe una serie de métodos para la medición y cuantificación de actividad de radón, estas técnicas se describen a continuación.

#### **1.2.8.1. Detector de centelleo de sulfuro de cinc (ZnS)**

Algunos electrones en un medio como el ZnS brillan debido a la activación con Ag, tienen la particularidad de emitir fotones que regresan a su estado basal cuando es excitado por una partícula alfa. Estos fotones pueden ser detectados mediante un fotomultiplicador. Este es el principio adoptado por los viales de centelleo, tales como viales de Lucas, que se utiliza a corto plazo para las medidas de radón (ISO 11665-6).<sup>29</sup>

#### **1.2.8.2. Detector de cámara de ionización**

Mientras se mueve a través del aire, cada partícula alfa crea decenas de miles de pares de iones que, bajo ciertas condiciones experimentales, generan una corriente de ionización. Aunque es muy baja, esta corriente se puede medir utilizando una cámara de ionización que da la concentración de actividad de radón y su progenie. Cuando el muestreo se realiza a través de un medio filtrante, sólo el radón se difunde en la cámara de ionización y la señal es proporcional a la concentración de actividad radón (ISO 11665-5).<sup>29</sup>

#### **1.2.8.3. Detectores semiconductores**

Un detector de semiconductores, tales como un detector de silicio, convierte la energía en cargas eléctricas después de una partícula alfa incidente. Estas cargas eléctricas son

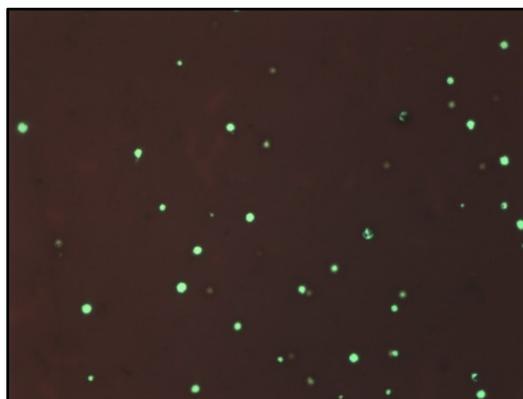
convertidas en impulsos cuya amplitud es proporcional a la energía de las partículas alfa emitidas por radón y sus productos de desintegración de corta semivida. Este método de detección se asocia a veces con la precipitación electrostática de los isótopos emisores alfa.

#### 1.2.8.4. Detectores de carbón activado

Una propiedad interesante del radón en el aire es la facilidad que presenta para ser adsorbido por una gran variedad de sólidos, entre los que destaca el carbón activado. Esta propiedad es una consecuencia de su facilidad para condensarse, puesto que el estado adsorbido es, un estado condensado.<sup>6</sup>

#### 1.2.8.5. Detectores DSTN

Durante su trayectoria, la partícula alfa del radón puede ser analizada mediante detectores DSTN (DéTECTEURS Solides de Traces Nucléaires). Estos detectores sólidos de trazas nucleares son sensibles a la partícula  $\alpha$ , por lo que puede ser analizada su actividad en la unidad de volumen ( $\text{Bq/m}^3$ ) en un sitio específico. Generalmente se utilizan para determinar la concentración en un intervalo de tiempo largo, por lo que se les conoce como detectores de medición pasivos. Los detectores CN-85, CR-39 y LR-115, este último compuesto de nitrato de celulosa, son indicados para el análisis de radón en donde la partícula alfa deja una huella (tracks), las cuales pueden ser contadas y analizadas para determinar la concentración de flujo (Figura 12).



**Figura 12.** Detección de radón sobre película de nitrato de celulosa LR-115 tipo II. Cortesía IV-UES.

Un resumen de los detectores para la medición de gas radón, junto a parámetros en su medición se describen en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.** Características de las técnicas de medición de radón en agua.<sup>29</sup>

Análisis Técnico	Transferencia de radón	Volumen habitual de muestreo (L)	Rango de medición (Bq.L <sup>-1</sup> )	Tiempo de medición	Aplicaciones
Espectrometría gamma	no	0,5 a 2	1 a > 100 000	Unas horas más	La medición rutinaria de actividad de radón en el agua
Centelleo Alfa	Desgasificación	0,01 a 0,75	0,1 a >100 000	Menos de una hora <sup>a</sup>	Prueba rápida e inmediata de radón en agua
Cámara de ionización		0,1	5 a 20 000	Menos de una hora	Rápida e inmediata identificación de radón en el agua
Detector silicio		0,1 a 0,4	1 a 37 000	Menos de una hora	La rápida e inmediata de la concentración de actividad de radón en el agua
Centelleo líquido	Sí / No <sup>b</sup>	1 a 2	0,1 a 100 000	Un par de horas	La medición rutinaria de actividad de radón en el agua
Detector de silicio	Permeación <sup>c</sup>	A pocos litros a un muestreo continuo	0,5 a 100 000	Un par de horas	Medida puntual y continua de la concentración de actividad de radón en el agua

<sup>a</sup> Este método se utiliza para el análisis continuo de la concentración de actividad de radón en el agua por inmersión in situ.

<sup>b</sup> depende del tipo de cóctel de centelleo utilizado

<sup>c</sup> una vez que se alcanza el equilibrio entre el <sup>222</sup>Rn y su progenie

### 1.3. EL ELEMENTO RADIO

#### 1.3.1. Historia y radioquímica

El radio es un metal alcalinotérreo con el número atómico 88 y un peso atómico de 226,05 uma, perteneciente al grupo IIA de la tabla periódica. Tiene varios isótopos, todos ellos radiactivos. Dos isótopos de radio, <sup>226</sup>Ra y <sup>228</sup>Ra son muy importantes debido a su relativamente larga semivida, la presencia en los recursos de la naturaleza y los altos factores de toxicidad.<sup>30</sup>

El radio fue descubierto en 1898 por Marie y Pierre Curie. El metal puro tiene una apariencia de color blanco brillante, aunque al contacto con el aire se vuelve opaco y se oscurece.

Presenta un radio iónico de 1,40 Å, un estado de oxidación de +2, actuando normalmente con valencia 2. Su punto de fusión es de 700 °C mientras que el de ebullición es de 1150 °C.

El radio en forma de cloruro de radio ( $\text{RaCl}_2$ ), el cual es el compuesto que se vende generalmente o como bromuro y no como material puro, se extrajo del compuesto uranita.

El radio fue aislado en su estado metálico por Marie Curie y André-Louis Debierne a través de la electrólisis de cloruro de radio en 1910 utilizando un cátodo de mercurio y un ánodo de platino-iridio.<sup>31</sup>

El ion  $\text{Ra}^{2+}$  forma sales solubles con cloruros, bromuros y nitratos. Sin embargo, al igual que con el bario, el estroncio y el calcio, las sales con sulfatos, carbonatos y cromatos, son insolubles en agua, lo que hace que pueda ser eliminado de la fase acuosa, por lo general, mediante coprecipitación con Ba, Ca, Mg, Fe o Mn.

La abundancia natural del radio en aguas del medio ambiente es siempre muy baja para el producto de solubilidad del sulfato de radio, o cualquier otro compuesto de radio, para ser superado. Por lo tanto la adsorción y coprecipitación (con bario y calcio) desempeñan el papel más importante en la formación de depósitos de radio.

### 1.3.2. Isótopos de radio

El radio es un elemento radiactivo del cual no se conocen isotopos estables, tiene más de 25 isotopos diferentes (pueden conocerse en: [http://ie.lbl.gov/education/parent/Ra\\_iso.htm](http://ie.lbl.gov/education/parent/Ra_iso.htm)), su semivida se encuentra en el rango de unos pocos nanosegundos hasta miles de años. Tan solo cuatro se encuentran en la naturaleza ( $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Ra}$ ), el resto tienen un origen antropogénico.

El  $^{223}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 11,4$  d) es parte de la serie del actinio con  $^{235}\text{U}$  como núcleo padre,  $^{224}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 3,7$  d) y  $^{228}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 5,75$  a) ambos miembros de la serie del torio  $^{232}\text{Th}$ , y  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 1600$  a) pertenecen a la serie del uranio encabezada por  $^{238}\text{U}$ .

La serie del neptunio, comienza con  $^{237}\text{Np}$ , incluye el isótopo de radio  $^{225}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 14,9$  d) el cual es utilizado en algunos procedimientos como un trazador de rendimiento adecuado para la determinación del  $^{226}\text{Ra}$ . Los isótopos de radio  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  y  $^{226}\text{Ra}$  son emisores de partículas  $\alpha$ , mientras que  $^{228}\text{Ra}$  y  $^{225}\text{Ra}$  son emisores  $\beta$ . La **Tabla 7** muestra un resumen detallado de los isótopos de radio y sus propiedades.

**Tabla 7.** Emisiones radiactivas de isótopos de radio. <sup>32</sup>

Isótopo	E $\alpha$ (MeV)	Emisión	E $\gamma$ (KeV)	% Emisión	T $_{1/2}$
<sup>223</sup> Ra	5,71	53%	84	25%	11,4 días
	5,60	24%	12	25%	
	5,54	10%	81	15%	
	5,34	9%	269	14%	
			122	9%	
<sup>224</sup> Ra	5,69	95%	241	4%	3,62 días
	5,45	5%	4,0	1%	
<sup>226</sup> Ra	4,78	95%	186	4%	1600 años
	4,60	5%			
<sup>228</sup> Ra	<b>E<math>\beta</math> (KeV) = 39</b>		<b>Emisión = 100%</b>		5,7 años

### 1.3.3. Fuentes

Fuentes potenciales donde se acumulan contenidos de radio (<sup>226</sup>Ra) surgen en la fabricación y utilización de compuestos de torio, dióxido de titanio (de uso en pigmento industrial), extracción de petróleo y gas, industria de fosfato, minería de carbón y combustión, plantas de tratamiento de aguas residuales, erupciones volcánicas y muchos tipos de rocas (**Tabla 8**). Todos ellos constituyen medios naturales de contenidos de radio, catalogadas como fuentes NORM (presencia natural de materiales radiactivos, por sus siglas en inglés).

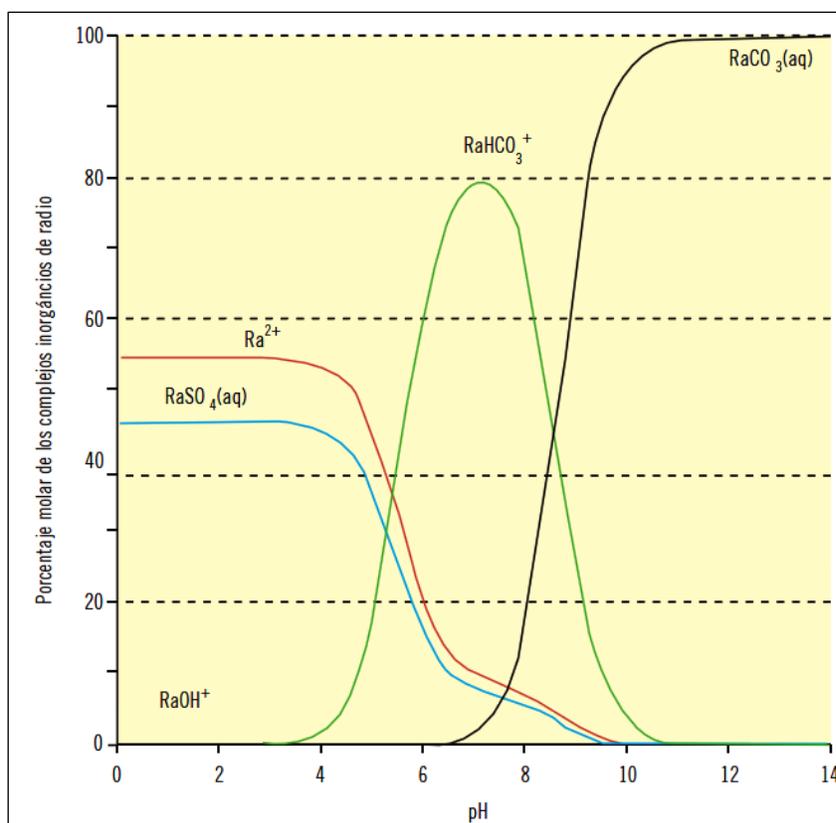
**Tabla 8.** Valores de radio (<sup>226</sup>Ra) para distintos tipos de rocas. <sup>26</sup>

Tipo de roca	[ <sup>226</sup> Ra] (Bq/Kg)
Granitos	78
Basalto	11
Cal(s)	45
Arcillas, arenas	60
Metamórficas	40

### 1.3.4. Transporte de radio

Debido a su reactividad, relacionada al grupo II de los elementos alcalinotérreos, su transporte en el medio acuoso se lleva a cabo en condiciones de formación de sales.

Boltón,<sup>31</sup> en su estudio de distribución de radio en agua en Maryland (USA) en 1998, reportó que la actividad de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  y actividad alfa-beta total tienden a aumentar con la disminución de pH ( $\leq 4,5$ ) (**Figura 13**). Así mismo, tienden a aumentar con el aumento del contenido de sólidos totales disueltos (TDS) (**Figura 14**), en particular con el aumento de sodio y concentración de cloruros. Encontrando que el agua que tenga aprox. 10 mg/L de sodio y aprox. 15mg/L de cloruros tiene  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Ra}$  en concentraciones mayores a 5 pCi/L (0,20 Bq/L). Siendo las actividades de estos radionúclidos menores a medida que aumenta la profundidad en los sitios de muestreo. Valores reportados tomando en cuenta la geología de la zona.



**Figura 13.** Variación de especies químicas de radio con respecto al pH.<sup>33</sup>

Especies ácidas que tienen una relación proporcional al disminuir el pH (líneas roja y celeste), mientras que, nuevas especies básicas surgen en ambientes básicos (líneas verde y negra).

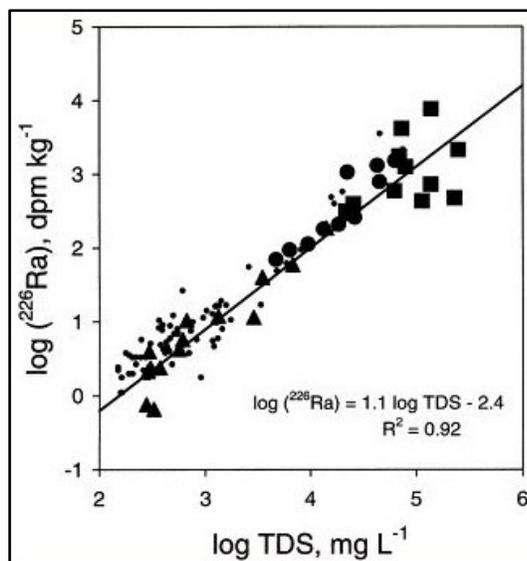


Figura 14. Correlación entre el contenido de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) y TDS. <sup>34</sup>

El radio aparentemente se puede movilizar en las aguas subterráneas en condiciones de alto TDS, pH bajo, o una combinación de ambos. <sup>31</sup>, <sup>35</sup> Además puede correlacionarse con la concentración de elementos alcalinotérreos (Figura 15), <sup>34</sup> y con la presencia de iones sulfatos e hierro (II y III) en aguas débilmente ácidas; condiciones que también lixivian y movilizan al Pb. <sup>33</sup>

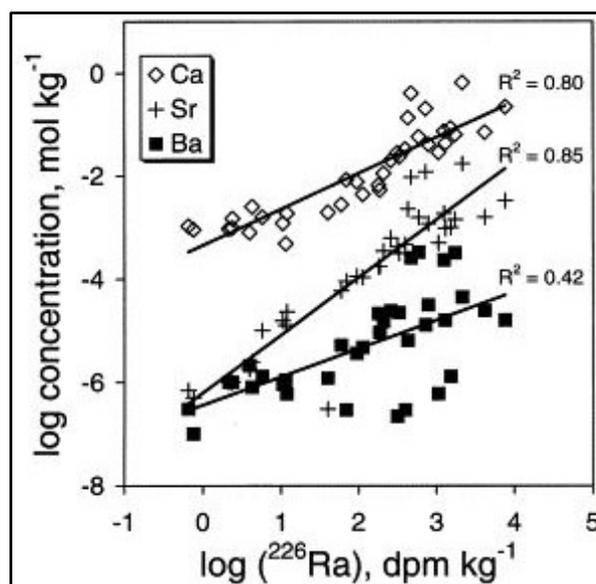


Figura 15. Correlación entre los elementos Ca, Sr y Ba en función del contenido de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ). <sup>34</sup>

Ciertas sales de radio como los cloruros son muy solubles y pueden acompañar a las aguas de formación en su recorrido a la superficie. Las anomalías en el contenido de radio de las aguas

subterráneas de alta salinidad puede deberse al hecho que su solubilidad varía con los gases y su presión parcial (fenómeno de partición). Estudios geoquímicos han determinado que es más alta la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  en aguas cloro-calcicas que bicarbonato-sódicas.<sup>35</sup>

### 1.3.6. Importancia de su medición

- La determinación de  $^{226}\text{Ra}$  puede resultar esencial para evaluar el impacto radioecológico de diferentes fuentes de origen y actividades humanas.
- Datación de determinados sistemas geológicos y biológicos. Además su determinación en diversos estratos que conforman las formaciones sedimentarias, es esencial para poder aplicar el método de fechado por  $^{210}\text{Pb}$  a las minas.
- El  $^{226}\text{Ra}$  a través del cociente  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ , se utiliza ampliamente en el estudio de la circulación oceánica y del ciclo marino biogeoquímico, así junto al  $^{222}\text{Rn}$ , en la detección y cálculo de flujos de aguas subterráneas.
- El  $^{226}\text{Ra}$  es una herramienta para cuantificar flujos de SGD (aguas subterráneas submarinas) e indicar sus fuentes.<sup>32</sup>

### 1.3.7. Técnicas de detección

#### 1.3.7.1. Espectrometría alfa

La espectrometría alfa puede ser descrita como el impacto de la energía de las partículas alfa emitidas en la forma de una distribución de la altura del pulso. Los pulsos se crean en un volumen detector sensible el cual se encuentra en el vacío, y es registrado después de la amplificación electrónica. Aunque la radiación alfa exhibe energías discretas de la interacción entre las partículas alfa y el detector, está sometido a variaciones estadísticas que causan la aparición de un pico ampliado en lugar de una línea discreta (**Figura 16**).

Algunas dificultades presentes en la técnica de radio por espectrometría alfa es la separación química por medio de precipitación con  $\text{BaSO}_4$ , la cual involucra una marcha analítica cuantiosa que precisa de la pericia del analista, además de procesos de autoabsorción que pueden estar presentes en el microprecipitado obtenido en el método.<sup>32</sup>

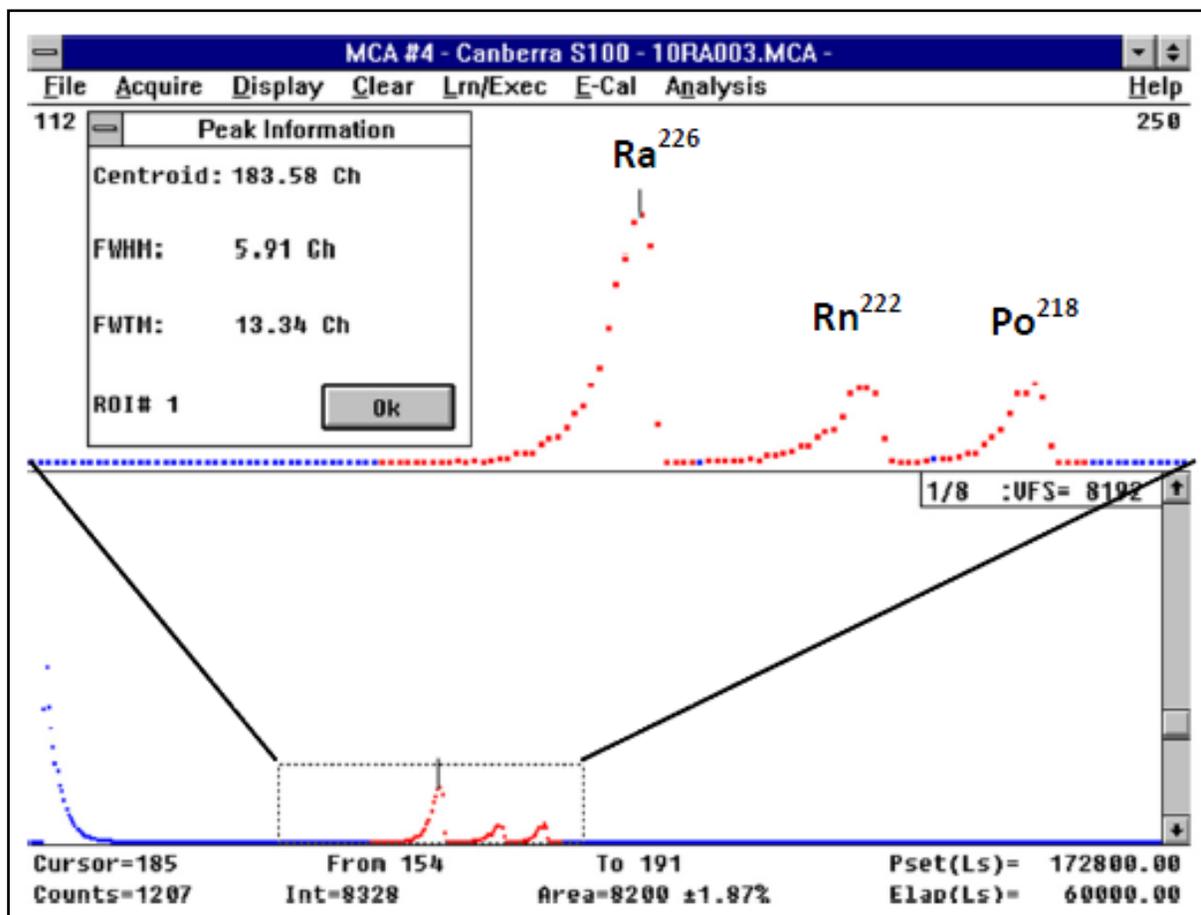


Figura 16. Espectro de radio y progenie obtenido en equipo de espectrometría alfa. <sup>36</sup>

### 1.3.7.2. Espectrometría gamma

Espectrometría gamma es una técnica analítica no destructiva que permite la simultánea determinación de muchos radionúclidos en una muestra a granel, sin la necesidad de complejas y dificultosas separaciones radioquímica como las emprendidas para espectrometría alfa.

La espectrometría gamma con detectores de germanio hiperpuro (HPGe) es una técnica muy utilizada en el análisis de muestras de altas concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$ . Para disminuir el límite de detección, se requiere aumentar considerablemente el tiempo de conteo o bien emplear métodos de concentración del radio, además del blindaje, las mejoras del detector junto a los nuevos softwares de análisis ayuda al analista a la interpretación espectral de su señal (Figura 17), identificando los radionúclidos presentes en la muestra.

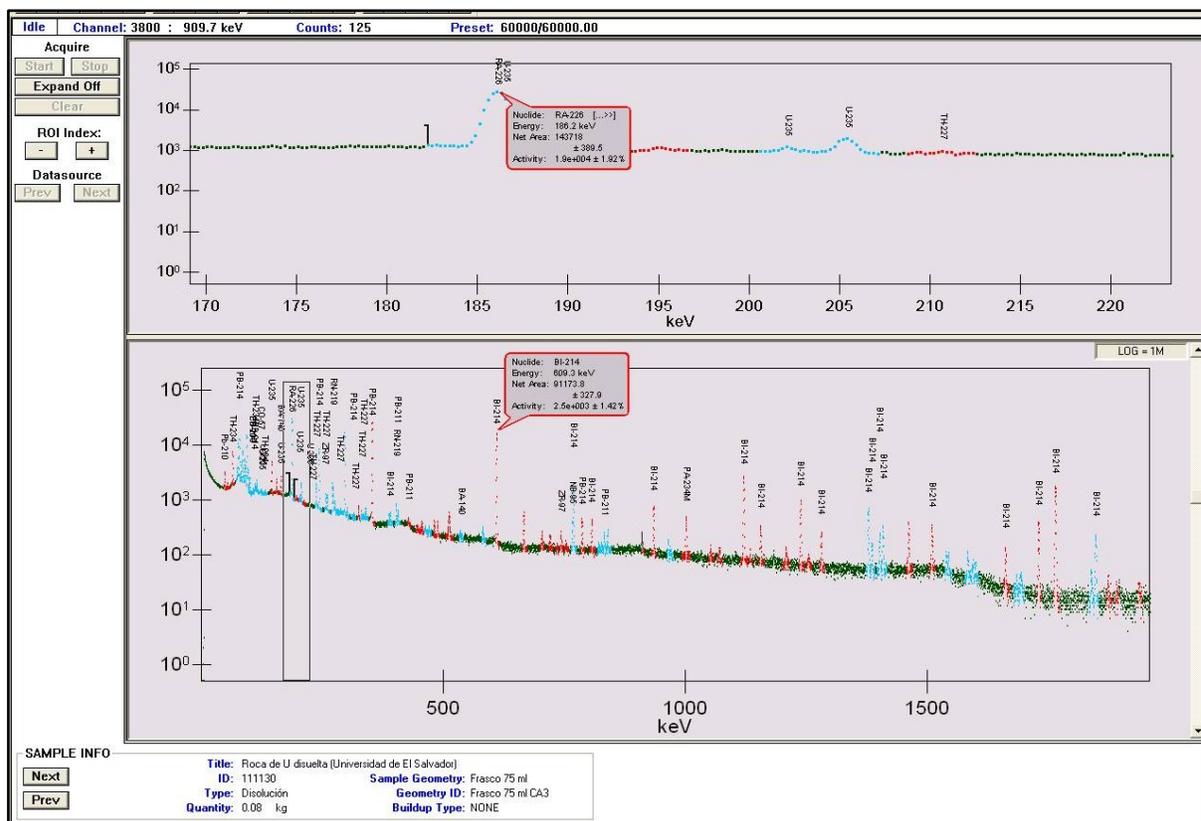


Figura 17. Espectro de radio obtenido en equipo de espectrometría gamma. Cortesía CICANUM-UCR.

El  $^{226}\text{Ra}$  es emisor gamma con energía de 186,2 KeV, pero su intensidad es baja (4%), si una muestra tiene contenido de  $^{235}\text{U}$  con emisión de 185,7 KeV, interceptan la señal del radio limitando su identificación.<sup>32</sup>

Una variación es hacer la medición indirecta por sus descendientes de  $^{214}\text{Bi}$  y  $^{214}\text{Pb}$ , cuando están en equilibrio con su progenitor (aprox. 3 semanas), donde estos isótopos se presentan en una zona de radiación de bajo fondo lo cual aumenta la sensibilidad de la determinación.<sup>36</sup>

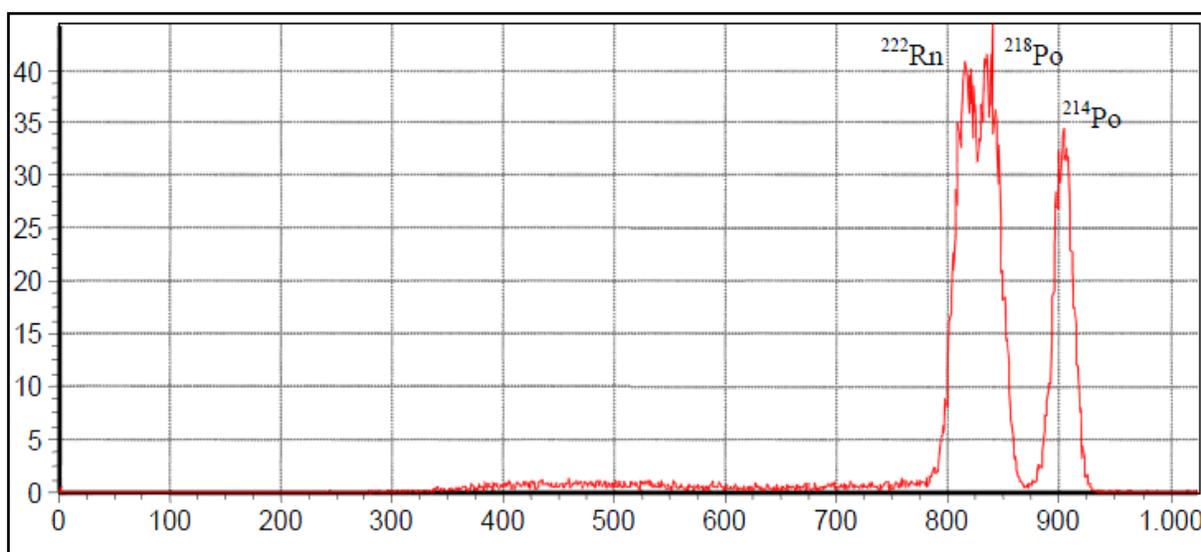
### 1.3.7.3. Centelleo Líquido

La técnica se utiliza a menudo para la determinación de isótopos de radio en muestras ambientales, especialmente en líquidos. El método puede proporcionar límites aceptables de detección de isótopos de radio (hasta del 100%). Varios métodos de preparación de la muestra y diferentes cocteles se pueden aplicar, lo que permite el análisis de una variedad de muestras.

Los métodos para la determinación de radio por centelleo líquido pueden dividirse en procedimientos en los que o bien no se lleva a cabo la preparación de muestras (recuento

Cerenkov, donde no se añade coctel de centelleo), o la muestra se mezcla simplemente con un coctel inmiscible en agua (por lo general el  $^{226}\text{Ra}$  se puede medir a través de  $^{222}\text{Rn}$  y su progenie). El método se puede utilizar solamente para las muestras con actividad relativamente alta o el tiempo de contaje tiene ser bastante largo.<sup>30</sup>

Los nuevos equipos de centelleo líquido disponen de componentes de descarte de emisiones  $\beta/\gamma$  (PERALS) o discriminador  $\alpha/\beta$ , son novedades que mejoran las detecciones disminuyendo sustancialmente el fondo de medición,<sup>36</sup> lo cual se refleja en los espectros de emisión (**Figura 18**).



**Figura 18.** Espectro de los productos de decaimiento de radio, obtenidos con equipo de centelleo líquido.<sup>2</sup> El espectro en su sector izquierdo, refleja una notable disminución del fondo y de la separación de conteo discriminando la señal de los descendientes emisores  $\beta$  tales como  $^{214}\text{Bi}$  y  $^{214}\text{Pb}$ .

#### 1.3.7.4. Espectrometría de masas

En la espectrometría de masas, especies descompuestas e ionizadas de la muestra son dispensados por medio de campos eléctricos y/o magnéticos y analizados según sus masas iónicas específicas (masa/carga). La sensibilidad de los métodos de espectrometría de masas para el análisis de  $^{226}\text{Ra}$  es alta, pero es más adecuado para la determinación de  $^{228}\text{Ra}$ . Los cortos tiempos de solo algunos minutos, no requiere pre-concentración ni separación analítica, aunque disminuye el límite de detección, son ventajas relativas, ya que su costo y mantenimiento son muy cuantiosos.<sup>32</sup>

## 1.4. CENTELLEO LÍQUIDO COMO TÉCNICA ANALÍTICA NUCLEAR

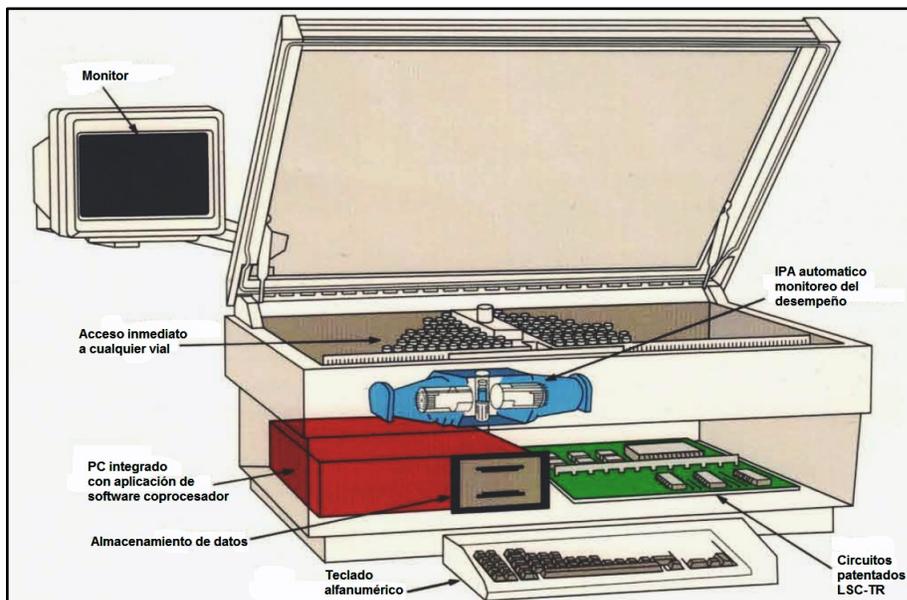
### 1.4.1. Principios generales

La técnica de centelleo fue de las primeras utilizadas para la detección de radiación ionizante, y se basa en la capacidad que tienen ciertos materiales de emitir luz cuando son atravesados por la radiación. A principios del siglo pasado Cookes y Rutherford se valieron de esta técnica para sus experimentos, este último para la detección de partículas nucleares. Pero habría de esperarse hasta 1944, con la aparición de los tubos fotomultiplicadores, para que la técnica se usara de forma rutinaria.

Las primeras experiencias en centelleo líquido con disolventes aromáticos, llegaron de la mano de Broser y Kallmann (1947) que fueron los primeros en usar solutos centelleadores (fluorescentes), disueltos en disolventes orgánicos, como detectores de radiación nuclear. Tres años más tarde, Ageno y sus colaboradores (1950) notificaron la producción de luz de centelleo producida por radiación alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) y gamma ( $\gamma$ ) en disoluciones de xileno y naftaleno.

Rápidamente surgió el interés por esta técnica y comenzaron a publicarse numerosos artículos de diferentes autores. Aunque inicialmente esta técnica se desarrolló para la detección de emisores  $\beta$ , desde un principio, se supuso que también podría aplicarse a emisores  $\alpha$ . Los primeros en aplicarla a detección de partículas  $\alpha$  fueron Basson y Steyn en 1954 con eficiencias cercanas al 100%.

La gran aplicación de esta técnica se ha realizado en los últimos veinte años, con las mejoras introducidas en los sistemas de detección, que dependen fundamentalmente de la configuración mecánico-óptica del detector (**Figura 19**). Estas mejoras se han orientado a conseguir una máxima reducción del fondo observado (uno de los grandes inconvenientes de esta técnica) y la incorporación de circuitos electrónicos o discriminadores para separar los eventos producidos por una desintegración alfa de los producidos por una desintegración beta, hecho que ha favorecido su aplicación a espectrometría  $\alpha$ .<sup>2</sup>



**Figura 19.** Partes internas de un equipo de centelleo líquido. <sup>37</sup>

El proceso de centelleo líquido es interesante ya que presenta ciertas ventajas:

- Tiene una geometría  $4\pi$ , al estar la muestra en disolución con el propio detector, y rodeada por los fotomultiplicadores, se evita en gran medida la auto-absorción de la misma.
- Las eficiencias de recuento están cerca del 100%. <sup>12, 13, 38</sup>
- El método de preparación de muestras es muy simple y, en general no requiere largos y tediosos procedimientos químicos.

No obstante, también presenta varios problemas que han limitado su empleo:

- Cuantificación del fondo, ya que no se conoce con exactitud cómo interacciona la radiación incidente sea  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  con el coctel de centelleo y se presenta el problema de caracterizar el elevado fondo observado.
- No hay un método de introducir el radionúclido de interés en el centellador sin introducir al mismo tiempo elementos no deseados como agua, ácido, sales, etc. que degradan la eficacia del centellador y aumentan el grado de quenching de la muestra.
- La resolución espectral, en comparación con otras técnicas de medida de radiación, es pobre: entre 250 y 300 keV.

La gran aplicación de esta técnica a emisores  $\alpha$  vino con la aparición de discriminadores electrónicos que, clasifican los impulsos según la forma de caída, en desintegraciones  $\alpha$  o  $\beta$ . <sup>2</sup>

Actualmente, y debido sobre todo al empleo de dispositivos que disminuyen en gran medida el fondo, y que son capaces de discriminar entre partículas alfa y beta, el centelleo líquido se ha convertido en una de las técnicas de detección de la radioactividad más versátiles y empleadas para multitud de aplicaciones ambientales y biológicas.<sup>32</sup>

## 1.4.2. Fundamentos físicos

El centelleo líquido se convirtió, gracias a los avances y mejoras, en una técnica que combina dos fenómenos físicos: la fluorescencia y el efecto fotoeléctrico.

### 1.4.2.1. Fluorescencia

#### 1.4.2.1.1. Principios generales

En centelleo la emisión de luz básicamente se realiza por fluorescencia. El fenómeno de fluorescencia sucede cuando algunas sustancias tienen la capacidad de absorber fotones a una determinada longitud de onda, generalmente en el rango ultravioleta, y emiten fotones con menor energía, casi de inmediato en tan solo unas millonésimas de segundo.

El fenómeno parte de los centelladores, los cuales son compuestos aromáticos en los cuales la característica principal de su estructura molecular es la presencia de grupos de dobles enlaces conjugados, basados en gran parte en uniones entre átomos no saturados de carbono. Esta no saturación, implica que sólo dos o tres de los cuatro electrones de valencia de cada átomo de carbono están fuertemente localizados dentro de la estructura molecular, ocupando los denominados orbitales  $\sigma$ . Los restantes electrones de valencia están deslocalizados dentro de la molécula y no están asociados con un átomo en particular, ocupan orbitales moleculares  $\pi$ , los cuales se extienden por encima y por debajo del plano molecular que contiene los orbitales  $\sigma$  (Figura 20).<sup>39</sup>

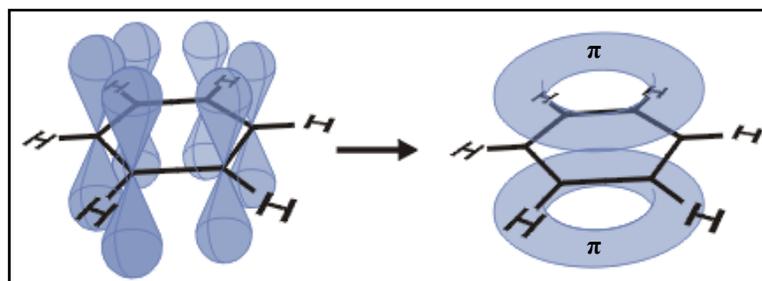
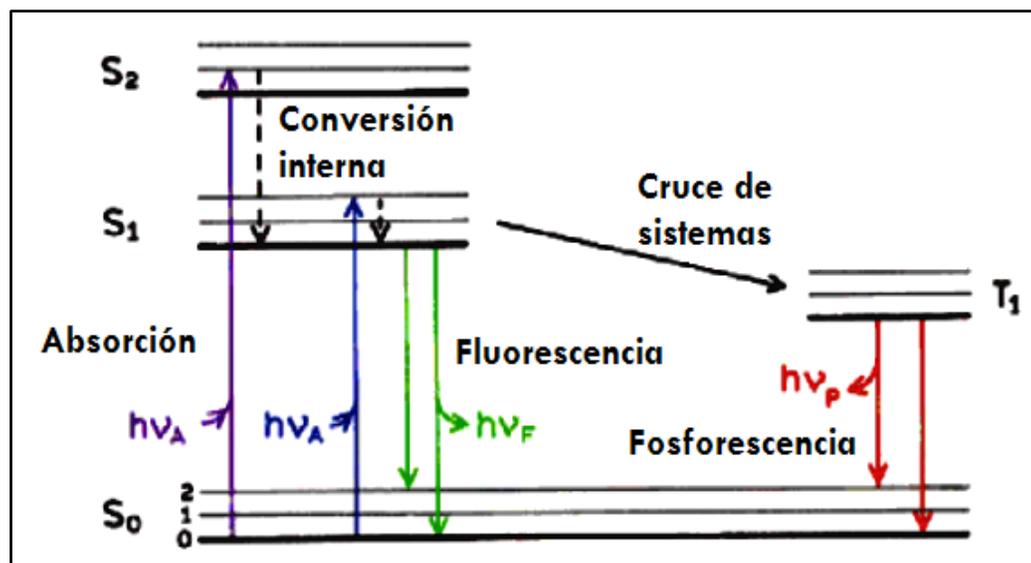


Figura 20. Ilustración de orbitales  $\pi$  de molécula aromática.<sup>40</sup>

Los estados electrónicos  $\pi$  son de particular interés ya que las transiciones entre dichos estados son las que provocan la luminiscencia (fluorescencia y fosforescencia) observada en el proceso de centelleo. El proceso general se puede representar en un diagrama de Jablonski, como el que se muestra en la **Figura 21**.



**Figura 21.** Diagrama típico de Jablonski. Modificado <sup>41</sup>

Los estados electrónicos singletes son representados por  $S_0$ ,  $S_1$  y  $S_2$ , respectivamente. Las transiciones entre los estados son representados como líneas verticales para ilustrar la naturaleza instantánea de la absorción de la luz, donde ocurren transiciones alrededor de los  $10^{-15}$  s.

Tras la absorción de luz, varios procesos ocurren generalmente. Un fluoróforo excitado normalmente a un nivel más alto de  $S_1$  o  $S_2$ , las moléculas se relajan rápidamente al nivel más bajo de  $S_1$ , este proceso se denomina conversión interna y generalmente se produce dentro de  $10^{-12}$  s o menos. Los tiempos de vida de fluorescencia son típicamente cerca de  $10^{-8}$  s, por lo que la conversión interna suele terminar antes de la emisión. <sup>41</sup>

La emisión solamente tendrá lugar a partir del primer estado electrónico excitado, fundamentado en la regla de Kasha, la cual es un principio fotoquímico que postula que tras la absorción de un fotón por una molécula en su estado fundamental y la consiguiente población de estados electrónicos excitados, la emisión radiativa, tanto fluorescencia como fosforescencia, sucede desde el estado excitado de menor energía de la molécula, principio

que explica la transparencia de los centelleadores orgánicos a sus propias emisiones. Cuando ocurren transiciones entre el estado  $S_1$  y el estado fundamental  $S_0$ , sucede un proceso conocido como *fluorescencia*, con un tiempo de 1 a 80 ns.

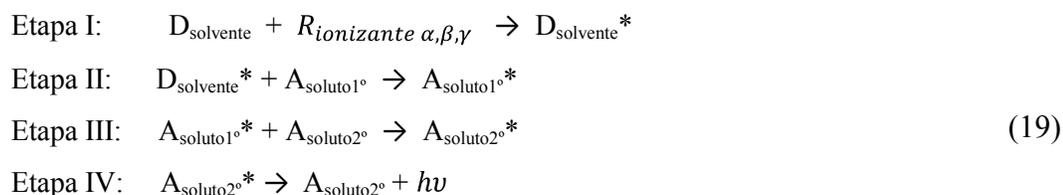
Una vez en el estado  $S_1$ , la molécula puede sufrir una transición a un nivel del estado *tripleto*  $T_1$ , por un mecanismo conocido como cruce entre sistemas. Este proceso no radiante conlleva un cambio en la multiplicidad del espín. En este caso, después de la desactivación hasta el nivel más bajo de  $T_1$ , la molécula puede emitir un fotón. Esta última transición radiante se conoce como *fosforescencia*, sin embargo, su vida media del orden de los milisegundos o más, es relativamente más larga que la de la fluorescencia, por lo que el fenómeno de la fosforescencia no afectará en exceso al proceso de centelleo.<sup>32</sup>

#### 1.4.2.1.2. Proceso de centelleo

Durante el proceso de centelleo, el paso de partículas nucleares en un líquido centellador crea cambios fotofísicos y fotoquímicos. Cuatro etapas se pueden distinguir:

- a. Absorción de energía por el solvente
- b. Formación de un estado excitado del solvente
- c. Transferencia de energía del solvente al soluto
- d. Emisión de fluorescencia por el soluto (transición radiactiva del estado excitado singlete  $S_1$ ).<sup>42</sup>

De forma general las etapas anteriores pueden presentarse mediante el mecanismo de transferencia de energía de resonancia de fluorescencia (FRET) de Förster (ecuación 19). Para el caso de un líquido centellador, si este está compuesto por un disolvente y dos solutos centelleadores, un primario y secundarios respectivamente. El mecanismo general del proceso de centelleo líquido es:



[D → Donador, A → Aceptor, R → Radiación] (Esquema adaptado por el autor)

El mecanismo de Förster parte de la absorción de la energía de radiación (alfa, beta o gamma) por el disolvente, para el caso de centelleo líquido en contacto directo con el material radiactivo, esta energía promueve una transición hacia los niveles electrónicos excitados del disolvente (etapa I). El disolvente por su parte tiene mayor probabilidad de transferencia de su energía hacia otra molécula de disolvente mediante los mecanismos postulados de migración de la energía de excitación por Birks-Conte y Voltz,<sup>42</sup> la transferencia entre moléculas de disolvente termina hasta encontrar una molécula de centellador primario, el cual se encuentra en mayor concentración, promoviendo también, una transición a un estado electrónico excitado (etapa II). Luego, el centellador primario puede desactivarse y emitir un fotón, sin embargo, existe mayor probabilidad de encontrarse con una molécula de centellador secundario y poder llevar a cabo una transferencia de energía hacia este (etapa III). Por último, el centellador secundario se desactiva hacia el estado fundamental emitiendo un fotón (etapa IV) con una longitud de onda, de menor energía que la de excitación de la etapa I, pero ideal de acuerdo a la sensibilidad del tubo fotomultiplicador.

#### 1.4.2.1.3. Transferencia de energía

La transferencia de energía de excitación desde el disolvente hacia las moléculas de soluto se efectúa por colisión molecular, transferencia radiativa e interacción dipolo-dipolo. De los tres, la interacción dipolo-dipolo es probablemente la más importante. Este es un tipo de transferencia sin radiación, ya que implica una relación donante-aceptor que requiere un solapamiento del espectro de absorción del aceptor con el espectro de emisión del donante.

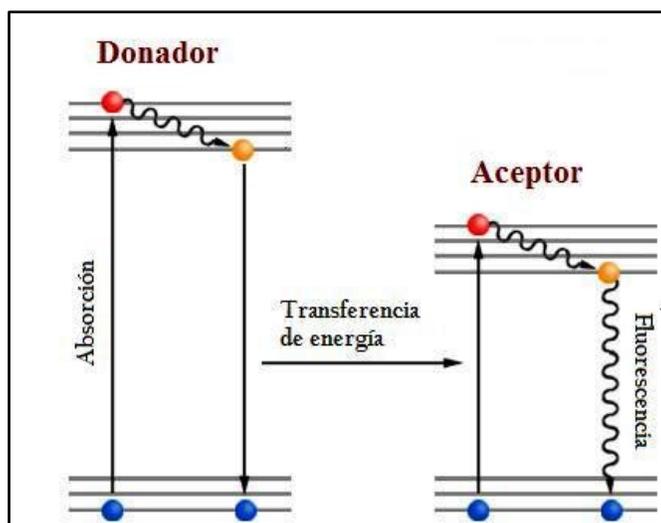
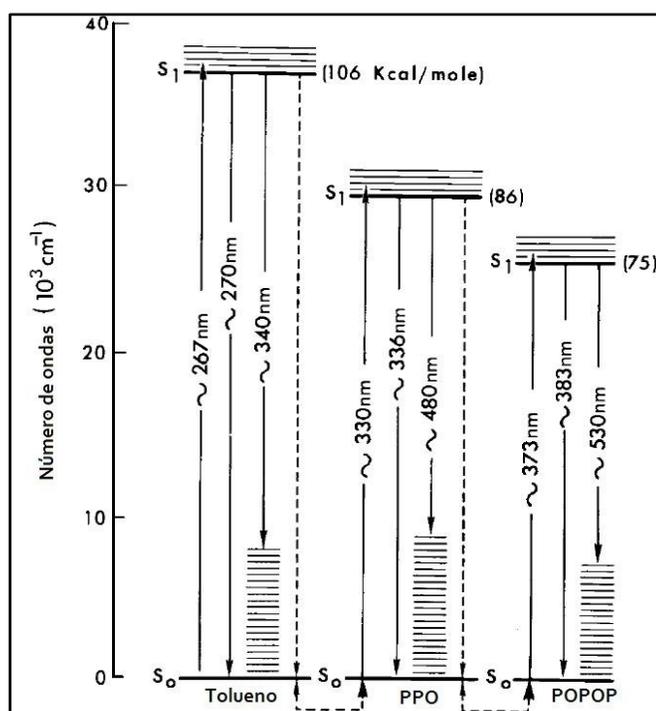


Figura 22. Diagrama de Jablonski ilustrando el proceso FRET. Modificado <sup>43</sup>

La **Figura 22** es un diagrama de Jablonski que ilustra las transiciones acopladas involucradas entre la emisión del donante y la absorbancia del aceptor de FRET. En presencia del aceptor adecuado, el fluoróforo donante puede transferir su energía del estado excitado directamente al aceptor sin emitir un fotón.<sup>43</sup>

Puesto que la diferencia de energía entre el primer estado excitado  $S_1$  y el estado fundamental  $S_0$  es más grande en el disolvente que en el soluto, la transferencia de energía se manifiesta a través de la disminución o quenching de la fluorescencia del donante y una reducción de la vida del estado excitado, también, acompañado por un incremento en la intensidad de fluorescencia del aceptor, una vez que la energía de excitación del disolvente es transferida a la molécula de soluto el retroceso de la transferencia es energéticamente prohibida.

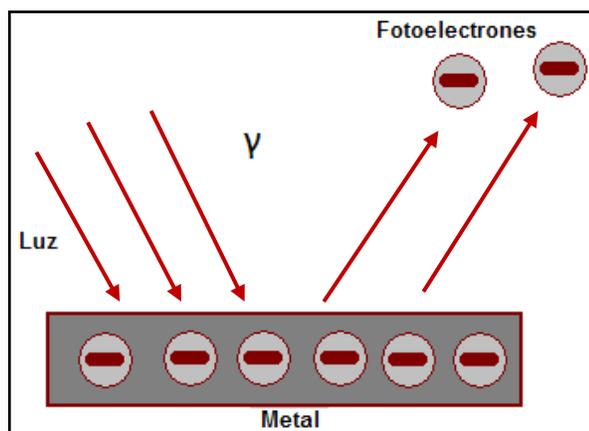
La energía de excitación es atrapada en la molécula de soluto y reemitida como fluorescencia con una eficiencia cuántica cercana a 1. Una transferencia de energía acoplada entre los componentes, tolueno-PPO-POPOP, en un sistema ternario de centelleo se representa en la **Figura 23**.<sup>42</sup> El tolueno absorbe la energía radiante y la transmite mediante el sistema FRET a los solutos centelladores, que posteriormente emiten fotones que son detectados por los tubos fotomultiplicadores del equipo de centelleo líquido.



**Figura 23.** Transferencia de energía acoplada y diagrama de los niveles de energía de los componentes en un sistema ternario de centelleo líquido. Modificado<sup>42</sup>

### 1.4.2.2. Efecto fotoeléctrico

En el efecto fotoeléctrico, un haz de radiación electromagnética (luz), al iluminar una superficie metálica, hace que el metal emita electrones; los electrones absorben energía del rayo luminoso adquiriendo de ese modo energía suficiente para escapar del metal (**Figura 24**).



**Figura 24.** Esquema general de proceso fotoeléctrico. Elaboración propia.

Las observaciones sobre el efecto fotoeléctrico no pueden ser entendidas mediante la imagen clásica de la luz como onda. La energía de una onda es proporcional a su intensidad, pero independiente de su frecuencia. Esto predice que el efecto fotoeléctrico ocurrirá a cualquier frecuencia siempre que la luz fuera suficientemente intensa.<sup>44</sup>

En 1905, Einstein explicó el efecto fotoeléctrico al extender el concepto de Planck de cuantización de la energía a la radiación electromagnética; Planck había aplicado la cuantización de la energía a los procesos de emisión, pero había considerado la radiación electromagnética como onda. Einstein propuso que además de las propiedades ondulatorias, la luz podría considerarse constituida de entes corpusculares (cuantos), teniendo cada cuanto una energía  $h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la luz. Estos entes se denominaron más tarde fotones, siendo la energía del fotón:

$$E_{\text{fotón}} = h\nu \quad (20)$$

El efecto fotoeléctrico tiene lugar cuando un fotón choca contra un electrón. El fotón desaparece y su energía  $h\nu$  es transferida al electrón. Parte de la energía absorbida por el electrón se utiliza para superar las fuerzas que mantienen al electrón en el metal, y el resto

aparece como energía cinética del electrón emitido. La conservación de la energía da, por tanto:

$$h\nu = \Phi + \frac{1}{2}mv^2 \quad (21)$$

Donde la función trabajo  $\Phi$  es la mínima energía que precisa un electrón para escapar del metal y  $\frac{1}{2}mv^2$  es la energía cinética del electrón libre. Los electrones de valencia en los metales tienen una distribución de energías de tal manera que algunos de sus electrones necesitan más energía que otros para dejar el metal.

La ecuación 21 (ecuación de Einstein) explica todas las observaciones sobre el efecto fotoeléctrico. Si la frecuencia de la luz es tal que  $h\nu < \Phi$ , un fotón no tendrá suficiente energía para permitir a un electrón abandonar el metal y no tendrá lugar ningún efecto fotoeléctrico. La frecuencia mínima a la cual ocurre el efecto viene dada por  $h\nu_0 = \Phi$ . (La función trabajo  $\Phi$  difiere para los distintos metales, siendo la más baja la de los metales alcalinos). La ecuación de Einstein muestra que la energía cinética de los electrones emitidos aumenta con  $\nu$  y es independiente de la intensidad de luz. Un incremento en la intensidad sin cambio de frecuencia aumenta la energía del haz luminoso y por tanto aumenta el número de fotones por unidad de volumen en el haz luminoso, incrementado así la velocidad de emisión de electrones.<sup>45</sup>

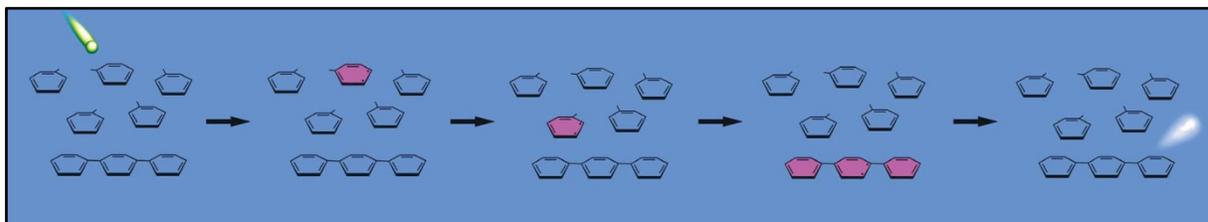
### 1.4.3. Elementos de la técnica de centelleo líquido

#### 1.4.3.1. Coctel de centelleo

El coctel de centelleo es una disolución formada por uno o más solutos centelleadores en un disolvente orgánico. A veces se añade algún otro componente, como detergente, alcohol o dioxano, para que el coctel pueda aceptar fase acuosa y formar mezclas homogéneas. Esta disolución debe contener una concentración mínima de moléculas que absorban luz (oxígeno, cloruros, cetonas, etc.) y un contenido alto en sustancias que emitan y transmitan luz (fluoróforos) para obtener una respuesta luminosa óptima.

El disolvente es el componente mayoritario del coctel y es el que interacciona de modo directo con la partícula ionizante. Su función es la de disolver a los solutos primario y secundario y transferir la energía depositada por la radiación incidente a dichos solutos (**Tabla 9**). Por ello

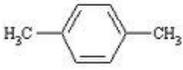
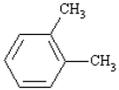
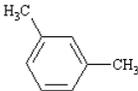
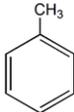
debe poseer propiedades moleculares tales que faciliten tanto la conversión de la energía como su transmisión.<sup>2</sup>



**Figura 25.** Diagrama de conversión de la radiación ionizante a luz (fotones).<sup>46</sup>

La **Figura 25** es una representación gráfica de las transiciones de energía desde la absorción de la radiación ionizante hasta la emisión de fotones por parte de los solutos centelladores, la cual es similar a la **Figura 23** en donde se esquematiza mediante un diagrama de energías las transiciones involucradas.

**Tabla 9.** Características de algunos solventes aromáticos.<sup>47</sup>

Solvente	Fórmula	Rendimiento cuántico	Altura de pulso relativo	Longitud de onda emitida (nm)	Decaimiento de la fluorescencia (nseg)
p-Xileno		0,40	1,12	291	30
o-Xileno		0,19	0,98	289	32
m-Xileno		0,17	1,09	289	31
Tolueno		0,17	1,00	285	34
Benceno		0,07	0,85	283	29

La alta eficiencia del disolvente se atribuye a la presencia de electrones  $\pi$  aromáticos, con gran movilidad dentro de la estructura molecular y fácilmente excitables.<sup>47</sup>

Desde los inicios del uso de la técnica de centelleo líquido se planteó la utilización de compuestos aromáticos por su gran capacidad para aceptar y transferir energía. Entre los más usados está el tolueno y el xileno. Pero todos estos disolventes son muy tóxicos. Actualmente se usa como disolvente más adecuado para centelleo líquido el Diisopropilidennaftaleno (DIN) que presenta las características de un disolvente ideal, de acuerdo a las características siguientes:

- Alta temperatura de inflamabilidad,
- Baja presión de vapor,
- Baja difusión a través de los viales,
- Buena solubilidad en el soluto,
- Alta eficiencia de conteo,
- Baja fotoluminiscencia y quimiluminiscencia,
- Resistente al quenching por color y química,
- Baja toxicidad e irritabilidad,
- Inodoro.<sup>2</sup>

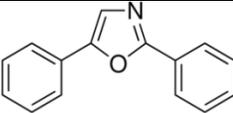
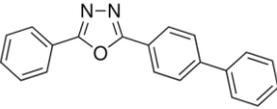
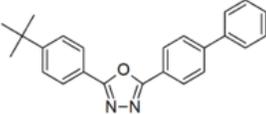
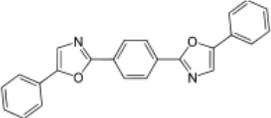
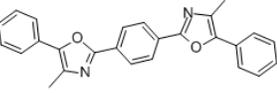
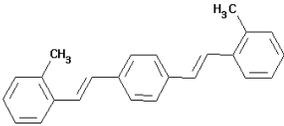
La cantidad de luz producida para una energía determinada, depende del soluto y de su concentración. Aumentando ésta se logra aumentar la intensidad de luz, pero sólo hasta un punto a partir del cual decrece debido al proceso de autoabsorción. La concentración del soluto determina el rendimiento de producción de fotones.<sup>47</sup> Un buen soluto centellador eficiente debe reunir las siguientes características:

- Elevada capacidad fluorescente (elevada capacidad para producir fotones).
- Espectro de máxima fluorescencia en la zona de mayor respuesta del fotocátodo.
- Tiempo de decaimiento de fluorescencia corto.
- Suficiente sensibilidad.
- Afectación mínima por parte de agentes interferentes, y
- Poseer un número atómico lo más elevado posible.

La concentración del soluto primario suele ser del orden  $10^{-2}$ M y, en cuanto a su composición suelen estar constituidos por compuestos orgánicos fluorescentes, tales como poliarilos sustituidos, derivados de oxazoles, oxadiazoles, fenilenos, etc., el más común es el PPO. La

transferencia de energía del disolvente al soluto secundario es poco probable, pues la concentración de este segundo soluto es muy pequeña,  $10^{-4}$  M. Un soluto secundario muy común es el POPOP y el dimetil-POPOP, de mayor solubilidad que el primero y, por tanto, más empleado (**Tabla 10**). Este soluto secundario es excitado por el fotón del soluto primario. Al desactivarse el soluto secundario emite un fotón de luz con menos energía que los fotones del soluto primario. El soluto secundario actuará entonces como un desplazador de longitud de onda (415-430 nm).<sup>2</sup>

**Tabla 10.** Características de centelleadores.<sup>47</sup>

	Nombre	Abreviatura	Fórmula	Concentración óptima (g/l)	Fluorescencia máxima (nm)
PRIMARIOS	2,5-Difeniloxazol	PPO		4-7	375
	2-Fenil-5-(4-difenilil)-1,3,4-oxadiazol	PBD		8-10	375
	2-(4-Bifenilil)-5-(p-terbutilfenilil)-1,3,4-oxadiazol	Butil PBD		12	385
SECUNDARIOS	1,4-Bis-2-(5-fenilo-xazolil)-benceno	POPOP		0,05-0,2	415
	1,4-Bis-2-(4-metil-5-feniloxazolil)-benceno	Dimetil POPOP		0,1-0,5	427
	p-Bis-(o-metilestilil)-benceno	Bis-MSB		1,5	425

### 1.4.3.2. Viales

La mezcla centelleadora y la muestra radiactiva se introducen en viales o recipientes de tamaño y forma tipificados. Estos viales deben disponer de cierre hermético, ser transparentes

a la luz emitida, resistentes a la acción disolvente de líquidos orgánicos y tener muy baja radiactividad intrínseca.

Se fabrican de vidrio, polietileno y de teflón-cobre. Los primeros presentan un alto fondo debido al  $^{40}\text{K}$  que contienen. Los segundos poseen la ventaja de tener muy baja radiactividad intrínseca y mejor difusión de la luz, pero presentan el problema de la electricidad estática, y la penetración de la disolución en las paredes. Aunque la resolución es mejor en los viales de polietileno, la separación  $\alpha$ - $\beta$  empeora.<sup>2</sup> No obstante, se comercializan viales de tereftalato de polietileno (PET) que no presentan estos inconvenientes. Para medida de bajos niveles de fondo se suelen emplear los viales de teflón-cobre, que mejoran la resolución de medida, pero su principal inconveniente es su alto coste.

#### 1.4.3.3. Tubos fotomultiplicadores (FMT)

El fotomultiplicador (**Figura 26**) es el dispositivo conversor de la luz emitida desde el interior del vial a corriente eléctrica.

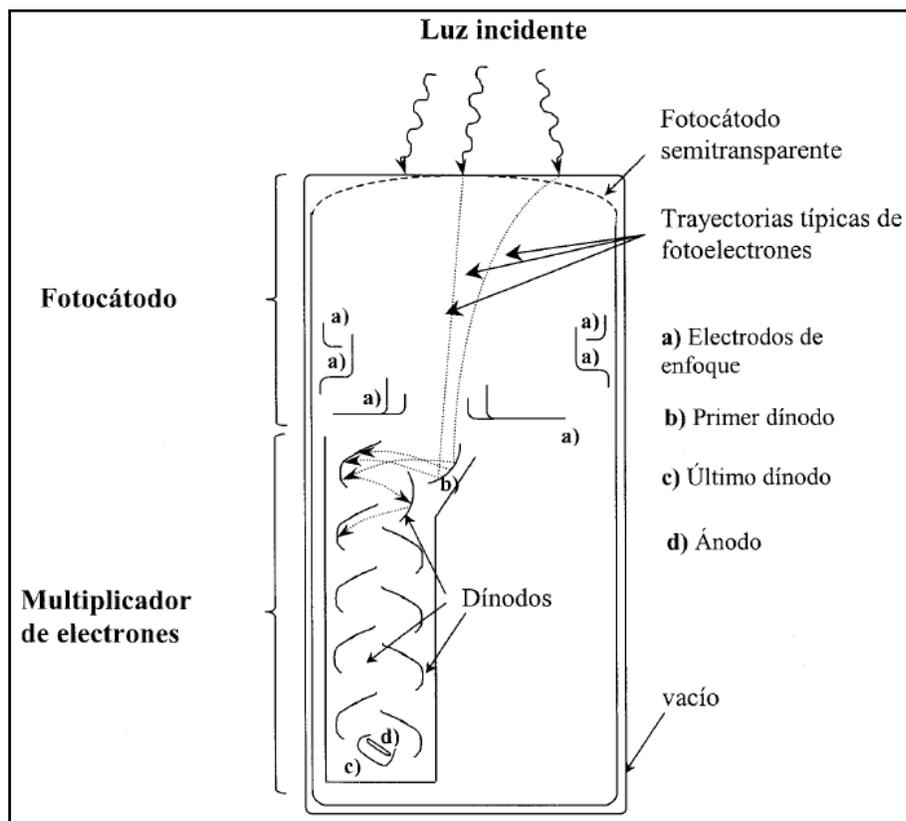


Figura 26. Esquema de tubo fotomultiplicador.<sup>39</sup>

El fotomultiplicador está integrado por:

- Una **ampolla cilíndrica de vidrio** en la que se ha hecho el vacío. En la parte interna de una de sus bases se encuentra el **fotocátodo**, aleación de antimonio, cesio y potasio, en forma de capa muy fina semitransparente que absorbe fotones y emite electrones.
- **Óptica de entrada**, formada por un electrodo de enfoque que recolecta los fotoelectrones y los dirige al primer dinodo.
- **Dinodos**, serie de electrodos en disposición geométrica y polarizada respecto al fotocátodo a tensión positiva creciente (tensión interdinódica de unos 100 V).
- **Ánodo**, encargado de recolectar el flujo de electrones y transmitir el impulso eléctrico correspondiente.

Al incidir la luz sobre el fotocátodo se emite un flujo de electrones por efecto fotoeléctrico en la misma dirección y sentido que la luz incidente. Los electrones que salen son acelerados por el campo eléctrico y concentrado en el primer dinodo, donde se produce, por emisión secundaria, un número variable de electrones.

La ganancia del primer dinodo es fundamental para obtener un buen número de electrones secundarios. El proceso de multiplicación se repite en cada dinodo recolectándose en el ánodo un número total de electrones igual a:

$$n_T = n_k \prod_{i=1}^N g_i \quad (22)$$

Donde,

$n_k$ , número de electrones incidentes,

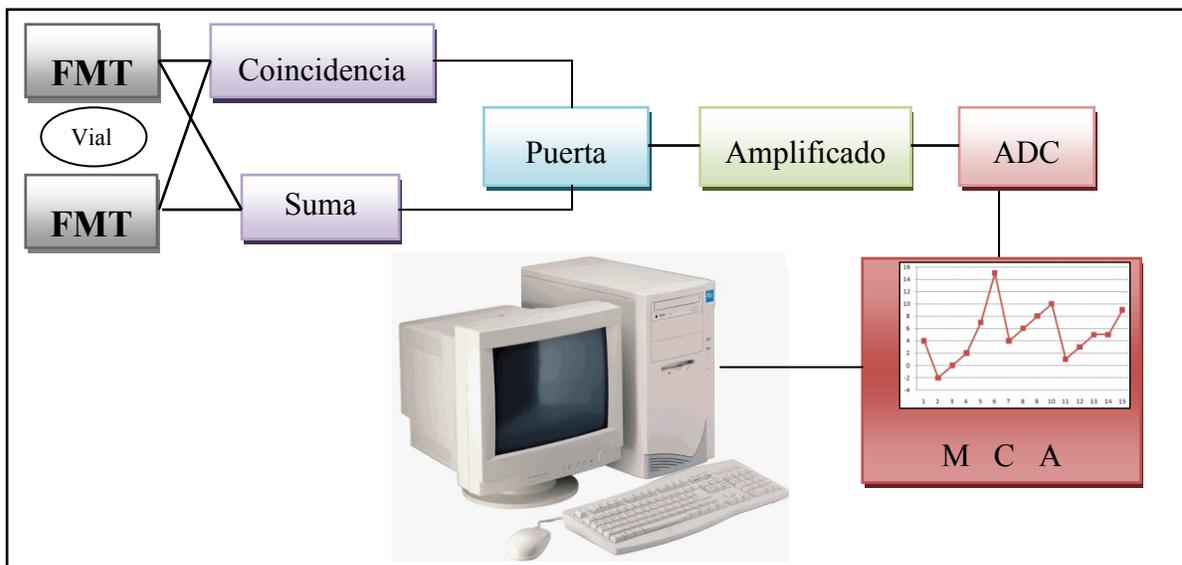
$N$ , número total de dinodos, y

$g_i$ , ganancia en cada dinodo.

La ganancia en corriente es variable, en función de la tensión de polarización, número de dinodos y naturaleza de los mismos. Los valores de ganancia más usuales están entre  $10^5$  a  $10^7$ , la intensidad de la corriente final es proporcional a la intensidad de los fotones emitidos por la muestra. La proporcionalidad entre la intensidad del pulso (altura) y la de los fotones emitidos es esencial cuando los contadores de centelleo se usan como espectrómetros.

#### 1.4.3.4. Secuencia de medición

La secuencia de la medición de la muestra hasta el registro de los conteos medidos por el equipo de centelleo líquido se muestra en la **Figura 27**.



**Figura 27.** Esquema general de detector de centelleo líquido. Elaboración propia.

El número de fotomultiplicadores suele ser de dos, pues sólo aquellos impulsos que sean recibidos simultáneamente en ambos fotocátodos serán procesados, para ello se dispone de la unidad de coincidencia. Con este dispositivo se consigue reducir el fondo procedente del ruido electrónico, generalmente debido al efecto termoiónico del fotocátodo. Este hecho afecta, principalmente, a espectros  $\beta$  de baja energía.

La unidad de suma se incorpora para evitar la diferencia de intensidad de impulsos según el lugar dentro del vial donde tenga lugar la cesión de energía de la partícula incidente. Antes de pasar al siguiente elemento, la señal es amplificada y modelada por un analizador multicanal. La amplificación puede ser lineal o logarítmica dependiendo del tipo de detector.

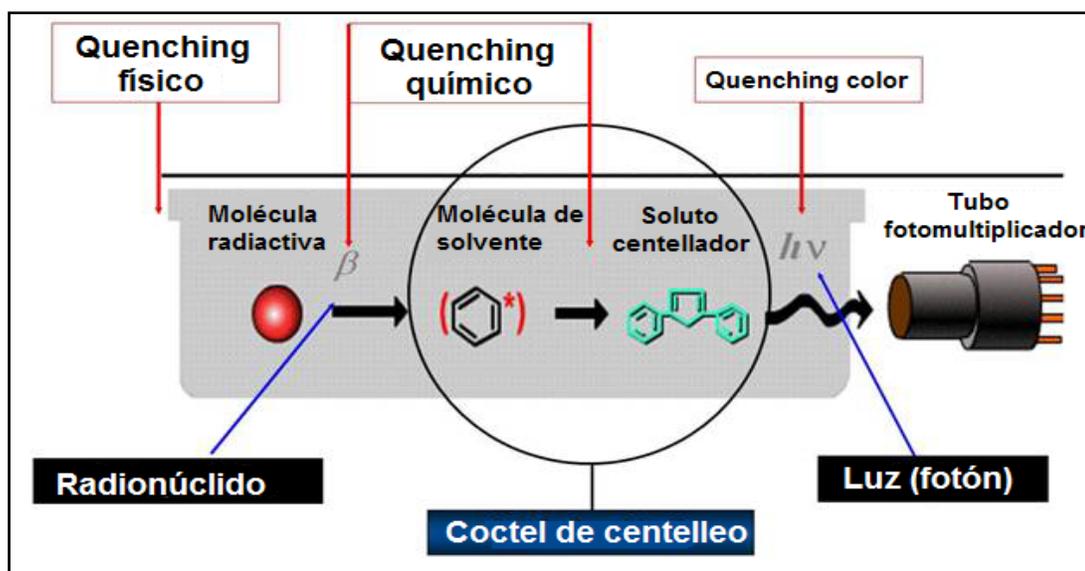
El analizador multicanal (MCA), situado a la salida del amplificador, consta de un convertidor analógico-digital (ADC) y una memoria de almacenamiento. La misión del MCA es clasificar los impulsos en función de su amplitud y obtener el espectro o histograma, el cual es visualizado por el operador mediante el software del computador del equipo.<sup>2</sup>

### 1.4.3.5. Fenómeno de quenching

La eficiencia de centelleo se define como la fracción de energía procedente de las partículas incidentes que se convierte en luz visible. Si existe interferencia en los pasos de transferencia de energía entre disolvente y soluto, con la consiguiente disminución de producción de luz, y por lo tanto una disminución de la tasa de conteos se produce el fenómeno de quenching.

En la fabricación y uso de un centellador orgánico es importante eliminar impurezas (como oxígeno disuelto en los centelladores líquidos) que degradan el rendimiento de producción de luz al proporcionar mecanismos alternativos para la energía de desactivación.<sup>39</sup>

Una reducción de los conteos de una muestra se debe a motivos fisicoquímicos diversos y que generan los distintos tipos de quenching que ilustra la **Figura 28**.



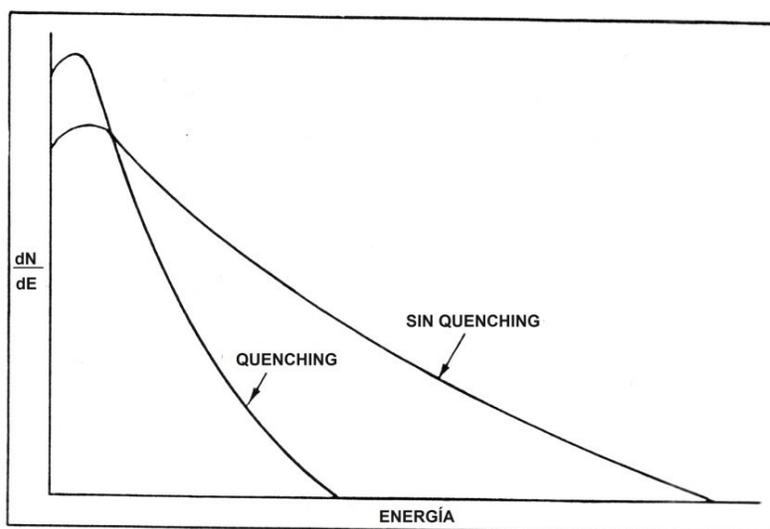
**Figura 28.** Tipos de quenching producidos en técnica de centelleo líquido. PerkinElmer Inc.

- **Quenching físico:** se produce cuando el radioisótopo está físicamente separado de la solución en la que el centellador se disuelve. Otro ejemplo es cuando un obstáculo está presente, tales como la actividad en soportes sólidos. Homogeneizar correctamente la solución evitará la extinción física.
- **Quenching químico:** se produce a partir de la mala transferencia de la energía del disolvente al centellador por falta de un mecanismo efectivo, generalmente por presencia de moléculas que disipan su energía en modo rotacional o vibracional, producen calor y

no emisión de luz, y extintores que absorben la energía radiactiva antes que esta se convierta en luz. Como moléculas extintoras químicas se encuentran: agua, oxígeno, metales pesados, compuestos de cloro y alcohol.

- **Quenching por color:** cuando la luz es absorbida antes de llegar al fotocátodo, por la presencia de sustancias que absorben en las longitudes de onda (azul y ultravioleta cercano, principalmente) en las que emite el soluto. En este caso el número de fotones emitidos no cambia, pero el número que alcanza el fotomultiplicador es reducido.<sup>48</sup>

Es posible medir con precisión el quenching a través del análisis espectral de alta resolución. El quenching se manifiesta por un cambio del espectro de energía hacia los canales de menor energía en el analizador multicanal (**Figura 29**); este efecto se utiliza para medir el quenching en los equipos Tri-Carb de Packard.

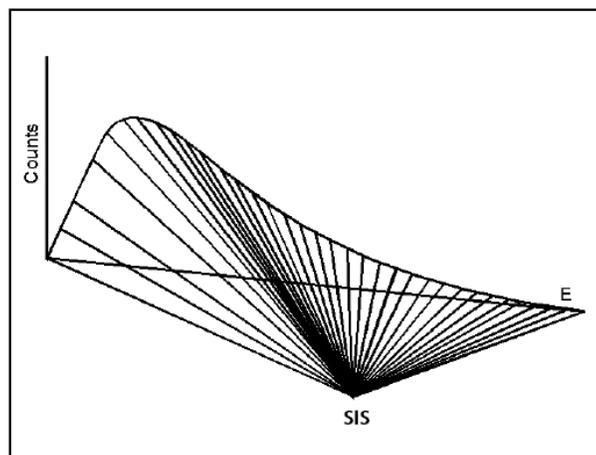


**Figura 29.** Gráfica representativa de fenómeno de quenching en equipo de centelleo.<sup>49</sup>

El espectro con quenching reduce su energía a niveles energéticos inferiores, lo cual puede afectar el análisis, ya que un determinado radionúclido se espera que emita su energía en cierta región, el desplazamiento de este puede solaparse con otros picos ocultando la presencia de otros radionúclidos o presentar confusión en la identificación de estos.

Existen dos métodos de análisis espectral para medir el quenching. El primer método es el índice espectral de las muestras (SIS), o matemáticamente, el primer momento de la distribución de la altura del pulso, también significa la altura del pulso o centro de gravedad

(Figura 30), el cual relaciona el quenching químico de la muestra con la deformación espectral, a partir del cálculo del centro de gravedad del mismo.



**Figura 30.** Gráfico representativo del cálculo del SIS en equipo de centelleo líquido. Packard Inc. Todas las características del espectro de la muestra son condensadas en un punto.

El SIS es un índice utilizado para determinar el nivel de quenching relativo de la muestra para la posterior determinación de los DPM. Los valores del SIS para una serie de estándares de quenching son comparados con los valores desconocidos de quenching de la muestra para determinar la eficiencia de la medición.

El segundo método es el índice de quenching de la transformada del estándar externo (tSIE) que se calcula a partir del espectro Compton inducido en el coctel de centelleo por una fuente gamma externa  $^{133}\text{Ba}$ . La fuente está posicionada bajo el vial de la muestra, causando un espectro Compton que será producido en la solución coctel. De una transformación matemática de este espectro, el valor de tSIE se determina; tSIE es un valor relativo, en una escala de 0 (más extinción) a 1000 (sin extinción). El cálculo del valor tSIE se ajusta a 1000 cuando el instrumento está calibrado. El tSIE disminuye a medida que aumenta el quenching.

El SIS y tSIE son usados como indicadores del parámetro de quenching (QIP's). El valor de tSIE es independiente del isótopo de la muestra y de la actividad en el vial, y tiene un amplio rango dinámico, esto hace que sea un medio reproducible para el seguimiento del quenching del coctel. El SIS utiliza el espectro del isótopo muestra para realizar un seguimiento del quenching, es más exacto con muestras de alta tasa de conteo; además, el rango de valores SIS refleja el rango de energía del isótopo. <sup>37</sup>

#### 1.4.3.6. Problema del fondo

Uno de los principales problemas que presenta la técnica del centelleo líquido es el elevado fondo observado. Afortunadamente en la actualidad los detectores de centelleo líquido poseen elementos que permiten reducir estas cuentas no deseadas y que pueden provocar medidas poco precisas en muestras ambientales con poca actividad. Por ello, es muy importante tener bien caracterizado el fondo del sistema.

Las principales fuentes de fondo son:

I) ***De la propia muestra:*** En ciertas reacciones químicas la energía liberada se convierte en energía de excitación electrónica molecular, que por desintegración radiactiva resulta en la emisión de luz (fotones). Estas reacciones generalmente se conocen como la quimioluminiscencia.

En las mediciones radiactivas la quimioluminiscencia puede ser muy peligrosa y pueden interferir fuertemente con el proceso de recuento de centelleo líquido. Aunque las reacciones de quimioluminiscencia sólo generan eventos de un solo fotón, la intensidad de los procesos puede resultar en un gran número de fotones que los pulsos de luz pueden pasar a la puerta de coincidencia del espectrómetro dentro de su tiempo de resolución. El aumento de la sensibilidad del equipo de centelleo, predominantemente ha bajos rangos de energía del espectro, tiene como consecuencia un incremento de las posibilidad de interferencia a efectos tales como la quimioluminiscencia.<sup>48</sup> Excepto a tasas de conteo elevadas, la mayoría de los eventos de quimioluminiscencia se excluyen por el circuito de coincidencia.<sup>46</sup> Un ejemplo típico de quimioluminiscencia ocurre en muestras con pH alcalino y/o contenido de peróxidos, cuando se mezclan con cocteles de centelleo de tipo emulsificadores, como es el caso de Tritón-100.<sup>49</sup> El espectro de fotones de quimioluminiscencia se localiza en el rango de las energías del tritio, por lo que habrá que tener presente este fenómeno cuando se trabaja con este radionúclido.

Otros fenómenos que pueden interferir en la medida son la *fosforescencia* o *fotoluminiscencia*, debido a la excitación de las moléculas de soluto al ser expuesto el coctel a una fuente de luz, principalmente por rayos ultravioleta; es por ello que dichos cocteles de centelleo deben guardarse en lugares preservados de la luz y a temperaturas no muy elevadas. Se recomienda

introducir las muestras unos 30 minutos en la oscuridad del equipo detector antes de su medida.

Otra fuente de problemas de aumento del fondo proviene de la descarga de *electricidad estática* en los viales de polietileno como se indicó. Este fenómeno ocurre con más frecuencia en climas secos y calurosos; para evitar este problema, ciertos autores proponen limpiar los viales, antes de su medida, con un paño húmedo. El método utilizado para evaluar la quimioluminiscencia y la electricidad estática se realiza mediante la preparación de fondos estándares, esto es patrones preparados en el laboratorio con agua destilada y coctel de centelleo, en las mismas condiciones en las que posteriormente se medirán las muestras experimentales.

II) **Componente externa:** representa un 68% del fondo total y puede deberse a cuatro contribuciones:

1. El propio detector, ruido electrónico procedente de los tubos fotomultiplicadores y de la cadena electrónica. Influye en bajas energías.
2. La radiactividad intrínseca de los materiales del detector, principalmente debido al  $^{40}\text{K}$ .
3. La radiación cósmica.
4. La radiactividad ambiental. <sup>2</sup>

## 1.6. VIGILANCIA VOLCÁNICA

Cada volcán presenta manifestaciones físicas y químicas específicas y tiene su propia forma de comportamiento. La vigilancia volcánica tiene como finalidad monitorear manifestaciones para determinar cuál es la línea base de actividad de un volcán, es decir su comportamiento normal y lograr determinar cuándo se producen cambios que pudieran indicar una reactivación volcánica.

La mayoría de veces los cambios en la actividad volcánica se presentan en forma de variaciones en el número y características de los eventos sísmicos, modificación en la composición química e incremento de la temperatura del agua, cambio en la química de los gases en fumarolas, modificación de grietas y ocurrencia de derrumbes, cambios en el campo magnético terrestre, potencial eléctrico espontáneo, el régimen térmico del volcán entre otros. Si se presentan cambios en diferentes parámetros y estos cambios persisten con tendencia a

aumentar se tiene una crisis volcánica asociada con la intrusión magmática. Los cambios en el comportamiento de los volcanes activos antes de una crisis volcánica son graduales, se aceleran progresivamente y no siempre culminan en erupción.

Para los fines de la vigilancia volcánica, es importante atender, sobretodo, a los componentes gaseosos que, debido a su alta movilidad, serán los primeros en indicar cualquier variación del estado de la actividad volcánica en profundidad. Los constituyentes gaseosos más importantes de las emaciones volcánicas son:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $CH_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $NH_2$ ,  $Ar$ ,  $Rn$ , gases raros, etc.

La mayoría de las erupciones, por no decir todas, vienen precedidas y están acompañadas por cambios geofísicos del terreno y/o geoquímicos del agua y los gases asociados al edificio volcánico. Los parámetros geoquímicos más estudiados para determinar correlaciones temporales entre las variaciones geoquímicas y los eventos volcánicos son:  $S/Cl$ ;  $H_2/H_2O$ ,  $Rn/CO_2$ ;  $He/CO_2$ , etc.

Los datos geovulcanológicos, geoquímicos y geofísicos es la única vía para sustentar adecuadamente un modelo general de la actividad de un sistema volcánico, que resulta indispensable para afinar el grado de confiabilidad en la previsión de eventos sísmicos y/o volcánicos.<sup>50</sup>

### **1.6.1. AGUAS TERMALES**

Aguas termales son todas aquellas que emanan de la superficie a una temperatura de  $5^{\circ}C$  mayor que la ambiental. Estas aguas poseen factores energéticos como una potente ionización, mineralización, radiactividad, gases y variaciones de pH.

Las observaciones y estudios han puesto de manifiesto que es la infiltración del agua de lluvia la fuente principal de todas las aguas subterráneas y que la mineralización y la temperatura de las aguas minerales y termales se explica por la circulación de las aguas subterráneas a diferentes profundidades, donde entran en contacto con materiales del basamento, más caliente, lo que produce movimientos convectivos que provocan su emigración hacia zonas porosas y permeables, llegando en algunos casos a aparecer en superficie como manifestaciones hidrotermales: fuentes termales, escapes de vapor, hervideros, etc.<sup>51</sup>

### 1.6.1.1. Clasificación

#### 1.6.1.1.1. Temperaturas

- Aguas termales frías (menos de 20 °C)
- Aguas hipotermas (20-35 °C)
- Aguas mesotermas (35-45 °C)
- Aguas hipertermas (45-100 °C)
- Aguas supertermas (100-150 °C) (vulcanismo y geotermia) <sup>52</sup>

#### 1.6.1.1.2. Composición

- Aguas minerales ferruginosas: presentan fundamentalmente hierro en su composición.
- Aguas cloruradas: presentan cloro.
- Aguas minerales sulfuradas y sulfurosas: con azufre.
- Aguas minerales sulfatadas: aparte de azufre pueden incluir sodio, calcio, magnesio o cloro en su composición.
- Aguas minerales bicarbonatadas: con bicarbonato. Pueden ser sódicas, cálcicas, mixtas, cloruradas o sulfatadas.
- Aguas minerales carbónicas o gaseosas: alto contenido de CO<sub>2</sub> disuelto.
- Aguas radioactivas: presencia de uranio (<sup>238</sup>U) y radio (<sup>226</sup>Ra).
- Aguas radónicas: isótopos de radón (<sup>222</sup>Rn) con contenido mayor a 67 Bq/L. <sup>52, 14</sup>

#### 1.6.1.1.3. Mineralización

- Oligominerales, menos de 100 mg/litro
- Mineralización muy débil, entre 101 y 250 mg/litro
- Débil mineralización, entre 251 y 500 mg/litro
- Mineralización media, entre 501 y 1500 mg/litro
- Fuerte mineralización, más de 1500 mg/litro
- Mineralización marina o hipermarina, Igual o superior al agua de mar. <sup>51</sup>

### **1.6.1.2. Origen de las aguas termales**

Las aguas de origen meteórico que se infiltran en el subsuelo descienden por gravedad hacia capas más profundas, elevando su temperatura en el curso de su circulación subterránea. Estas aguas pueden ascender posteriormente hasta la superficie, a través de las fisuras y fracturas existentes en las rocas. Este es sin lugar a dudas el origen más frecuente de las aguas termales, denominándose comúnmente origen geotérmico.

Las características físico-químicas de estas aguas vienen dadas por la de los terrenos de donde provienen. La mineralización de las aguas termales depende siempre de la composición del terreno por el que circulan o se acumulan. En general contienen flúor, hierro, bromo, boro, yodo, cromo, sodio, fósforo, arsénico y silicio carbónico, entre los minerales más destacados.

En algunos casos, sin embargo, la sola circulación de las aguas de origen meteórico en profundidad no permite explicar satisfactoriamente las características físico-químicas de las aguas termales, debiéndoles atribuir un origen endógeno, es decir magmático, volcánico y químico.<sup>51</sup>

### **1.6.1.3. Fuentes termales**

Hay dos tipos de fuentes de calor que originan las aguas termales: el calor subterráneo normal (gradiente térmico) y la actividad volcánica.

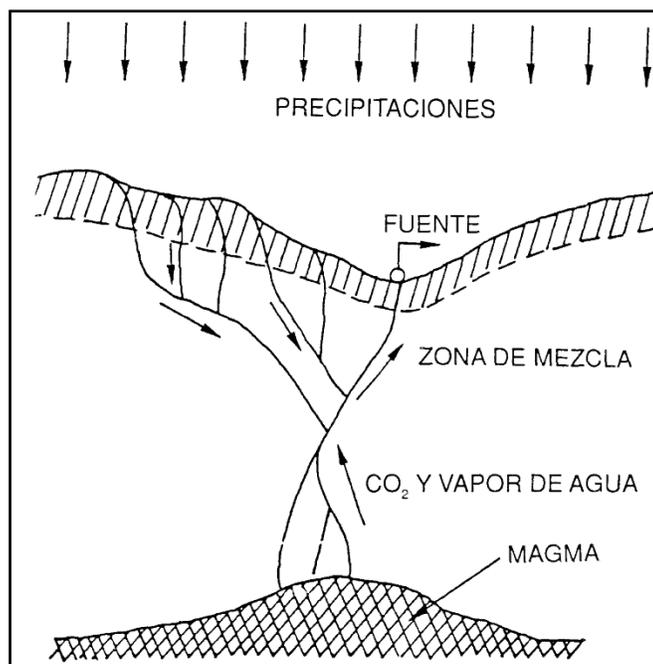
En el primer caso las aguas termales ocurren fuera de las regiones volcánicas debido al simple calentamiento bajo el suelo de profundos manantiales subterráneos. La energía proviene del calor normal de la corteza terrestre y que corresponde a un promedio de 30°C por km de profundidad, denominado gradiente térmico. Entre más profundo se encuentren las aguas subterráneas, más calor recibirán de la Tierra, y si encuentran en su camino alguna ruptura o falla que así lo propicie, se canalizan hacia la superficie brotando en forma de naciente termal.<sup>51</sup>

Cuando el origen es volcánico (magma) son el resultado de la combinación de aguas subterráneas que se han calentado por rocas volcánicas que a su vez lo han sido por el magma interno del volcán. Respecto a las aguas de origen magma se puede afirmar que existe la posibilidad de que como consecuencia de la cristalización de los magmas se liberen

constituyentes volátiles que pueden escaparse en forma de fumarolas, compuestas esencialmente de hidrógeno y vapor de agua, junto con elementos como flúor, cloro, azufre, carbono, fósforo y boro.

La composición en sales y la temperatura de estas aguas termales de origen endógeno, con independencia de la roca de la que proceden, son relativamente constantes y de carácter hipertermal. De forma análoga, las aguas juveniles o endógenas pueden también proceder de la consolidación de lavas y de vapor de agua de origen volcánico, acompañados generalmente de gases como el anhídrido carbónico, nitrógeno, sulfhídrico, fluorhídrico, etc.<sup>53</sup>

Es de esperar que, las aguas termales puedan tener también un origen mixto, por mezcla de aguas meteóricas de infiltración reciente con aguas endógenas (**Figura 31**).



**Figura 31.** Esquema del origen mixto de las aguas termales.<sup>51</sup>

#### 1.6.1.4. Surgencia termal

Las surgencias termales (movimientos ascendentes mediante los cuales las aguas de los niveles subsuperficiales son llevadas hasta la superficie) vienen determinadas por dos tipos de condicionantes principales. Una fracturación intensa con una o varias fases tectónicas, debida a movimientos recientes por algún tipo de actividad volcánica, y la presencia de valles o depresiones. Así mismo, los contactos geológicos entre rocas graníticas y sedimentarias son

también vías preferentes por las que circulan y emergen las aguas termales. Del mismo modo, los filones y los diques eruptivos favorecen la emergencia rápida de las aguas termales.

### 1.6.1.5. Manifestaciones hidrotermales

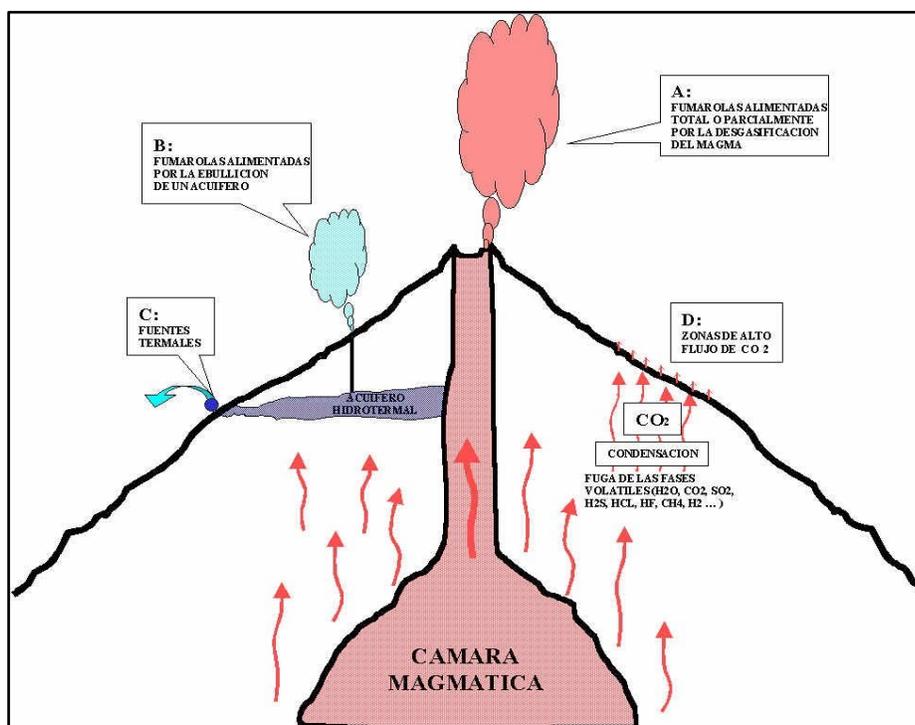
Las manifestaciones de la actividad hidrotermal, como las fumarolas, constituyen un excelente instrumento para la previsión de las erupciones, puesto que, sobre la base de un modelo, permiten reconocer anticipadamente, los cambios que ocurren en el estado de la actividad volcánica, mucho antes de que aparezcan los primeros fenómenos detectables con los métodos geofísicos de vigilancia volcánica.<sup>53</sup>

Las manifestaciones descritas en la **Tabla 11**, se explican por la fugacidad, característica de los gases, que les permite ascender hacia la superficie a través de las discontinuidades naturales de las rocas, ya que el radón presenta una alta difusividad en la naturaleza y más particularmente si se origina o discurre en terrenos graníticos o antiguas zonas volcánicas.<sup>14</sup>

**Tabla 11.** Tipos de manifestaciones de actividad hidrotermal en un sistema volcánico.<sup>50</sup>

<b>Manifestación Tipo</b>	<b>Actividad hidrotermal</b>	<b>Actividad hidrotermal junto a actividad volcánica</b>
<b>TIPO A</b>	Fumarolas directamente alimentadas, total o parcialmente, por los gases provenientes de una cámara magmática en proceso de desgasificación	Incremento de la temperatura y del caudal de descarga; cambios en la composición química. Estas variaciones deberían presentarse en forma rápida, debido a su conexión directa con la cámara.
<b>TIPO B</b>	Fumarolas alimentadas por la ebullición de un acuífero calentado por fluidos de origen magmático	Incremento del volumen y caudal del vapor debido al sensible incremento del flujo de calor que produciría el ascenso de un mayor volumen de gases magmáticos
<b>TIPO C</b>	Fuentes termales, que representan la descarga de la fase líquida de los fluidos provenientes de un acuífero hidrotermal	Incremento de la temperatura; cambios en la composición química
<b>TIPO D</b>	Aéreas con un elevado flujo de CO <sub>2</sub> de origen profundo	Incremento del flujo

Las manifestaciones descritas de la **Tabla 11** de la actividad de un sistema volcánico, se ilustran en la **Figura 32**.



**Figura 32.** Actividad hidrotermal en zona volcánica. <sup>50</sup>

Los acuíferos cercanos a los volcanes, particularmente de origen termales, recorre distancias del orden de metros antes de llegar a la naciente. Si la velocidad de circulación del agua termal permite que el gas radón transportado por ella, en disolución, no se desintegre por completo antes de llegar a la naciente, entonces se podrá encontrar una cantidad importante de radón en este lugar. De aquí que los acuíferos deban ser considerados sitios de interés a la hora de efectuar mediciones de las concentraciones de radón, pues estos pueden llevar más rápidamente la señal geoquímica a la superficie, donde generalmente se instalan los equipos de medición. <sup>28</sup>

Para el caso de El Salvador, el fenómeno de actividad hidrotermal, se extiende bajo la cadena volcánica que atraviesa el país, desde la zona de Ahuachapán pasando por la Caldera Coatepeque, volcán San Salvador, volcán San Vicente, volcán Tecapa, Conchagua y otras zonas que presentan manifestaciones hidrotermales como: actividad geovulcanológica, fumarolas, manantiales de agua caliente, indicadores del potencial geotérmico almacenado en el subsuelo salvadoreño. <sup>54</sup>

## 1.7. VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA ANALÍTICA

La validación de un método analítico es el proceso de confirmación mediante examen y suministro de evidencia objetiva que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere la aplicación. Llevar a cabo la validación es importante ya que un resultado analítico debe ser lo suficientemente confiable para que cualquier decisión basada en éste pueda tomarse con confianza.<sup>55</sup>

En relación a los parámetros de desempeño del método estos deberán determinarse de acuerdo al tipo de método. Si se considera un método normalizado al cual se le realizan modificaciones acordes a los recursos disponibles, la **Tabla 12** se utilizada como guía para el diseño de los parámetro a evaluar.

**Tabla 12.** Guía de parámetros para la validación de métodos.<sup>56</sup>

No.	Parámetro a evaluar		Característica(s)	Evaluación método Normalizado	Evaluación método Modificado
1	Selectividad		Identificación del analito Interferencias	No	Sí
2	Linealidad		Rango lineal	Sí	Sí
3	Sensibilidad		Pendiente	Sí o No	Sí
4	Límites		Crítico (Lc) Detección (LoD) Cuantificación (LoQ)	Sí o No	Sí
5	Exactitud	Veracidad	Sesgo Recuperación	Sí	Sí
		Precisión	Repetibilidad Reproducibilidad	Sí	Sí
6	Robustez		Pruebas de parámetros	No	Sí o No
7	Incertidumbre		Valor de incertidumbre	Sí	Sí

*Modificado.*

### 1.7.1. Selectividad

La selectividad en validación está referida a la capacidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en presencia de otros componentes en una matriz de muestra bajo las condiciones de prueba establecidos.<sup>55</sup>

### 1.7.1.1. Identificación del analito

Es necesario establecer que la señal producida en la etapa de medición o alguna otra propiedad medida, la cual se atribuye al analito, se debe únicamente al analito y no a la presencia de algo química o físicamente similar o que surja como una coincidencia. Esta es la confirmación de la identidad.<sup>55</sup>

### 1.7.1.2. Interferencias

La interferencia de otros compuestos en la medición del analito, dependerá de la selectividad/especificidad de la etapa de medición. La selectividad y la especificidad son medidas que garantizan la confiabilidad de las mediciones en presencia de interferencias.

Ya que las interferencias pueden inhibir la confirmación, la selectividad se investiga mediante la medición del analito de interés en porciones de prueba a las cuales deliberadamente se han introducido interferencias específicas (aquéllas que se cree probable estén presentes en las muestras), también se puede investigar medir el analito comparado con otros métodos o técnicas independientes.<sup>55</sup>

Algunos interferentes para el radón son sus isótopos naturales de torón ( $^{220}\text{Rn}$ ) y actinón ( $^{219}\text{Rn}$ ). Si se considera una mezcla de ellos, por los cortos períodos de desintegración de los últimos, resulta que en un minuto, el  $^{219}\text{Rn}$  habrá desaparecido prácticamente y una hora después, lo hará el  $^{220}\text{Rn}$ . Por lo tanto, transcurrido el breve período de tiempo de una hora sólo se hallaría presente el radón ( $^{222}\text{Rn}$ ).<sup>7</sup> La presencia de radio ( $^{228}\text{Ra}$ ) contribuye en el conteo con un 1%, pero la presencia de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) aumentaría significativamente los conteos ya que emite cinco partículas por cada desintegración.<sup>15</sup> Este último, Además al ser emisor gamma (4% de su energía) y alfa (4,87 MeV), y teniendo en cuenta que el equipo de centelleo líquido detecta partículas alfa, beta y gamma, y no posea una discriminación de energías, esto aumentaría el conteo y producirá una interpretación errónea de los resultados.

Por lo que si se detecta una cantidad considerable de radón, se tendría que realizar un análisis de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) para conocer si este último no contribuye al conteo del radón inicial. [Conversación privada. Isis Fernández, *laboratorio CPHR, Cuba*, 2012]

### 1.7.2. Linealidad

La linealidad es la capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo, de dar una respuesta o resultados instrumentales que sean proporcionales a la cantidad del analito que se habrá de determinar en la muestra de laboratorio.

Con el fin de determinar el rango lineal se realiza un gráfico de concentración versus respuesta, que se conoce como Función Respuesta (normalmente llamada recta de calibrado). Esta se establece con una cierta cantidad de valores formados por un blanco y los patrones de trabajos de valor teórico conocido, que cubran el intervalo de trabajo. En este sentido se recomienda abarcar valores desde cercano al cero y al valor de interés. El número de puntos a analizar deberá ser establecido por el analista (en general, se utiliza un mínimo de 4 valores).

Para realizar una evaluación de la curva de calibración global se puede llevar a cabo una evaluación estadística de prueba *t-Student*, como un mejor indicador del método lineal.

La evaluación consiste en calcular el valor de *t* para luego compararlo con el valor tabulado al nivel de confianza deseado ( $\alpha = 0,05$ , 95%), utilizando un contraste *t* de dos colas y (n-2) grados de libertad. La fórmula para el cálculo es:

$$t_r = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (23)$$

Donde:

$t_r$ , valor del estimador *t-Student* obtenido para el coeficiente de correlación

$|r|$ , valor absoluto del coeficiente de correlación

n-2, número de grados de libertad

$r^2$ , valor del coeficiente de determinación.<sup>56</sup>

### 1.7.3. Sensibilidad

La sensibilidad se puede describir como la habilidad del instrumento para detectar cambios pequeños en la concentración del analito. Dos factores se pueden utilizar para representar la sensibilidad:

- La pendiente de la curva de calibración, definido por la IUPAC como “sensibilidad de la calibración”

- La precisión de las mediciones

Una manera de calcular la sensibilidad analítica es a través de la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{m}{S_i} \quad (24)$$

Donde:

$\gamma$ , sensibilidad analítica

$m$ , pendiente de la curva de calibración

$S_i$ , desviación estándar de la medición  $i$ .<sup>36</sup>

#### 1.7.4. Límites

En la validación de métodos se debe tener en consideración los siguientes parámetros: Valor crítico (Lc), límite de detección (LoD) y límite de cuantificación (LoQ). Un criterio de aceptación adecuado es  $Lc < LoD \ll LoQ$ .<sup>56</sup>

##### 1.7.4.1. Valor crítico (Lc)

El valor de la concentración o cantidad neta que en caso de superarse da lugar, para una probabilidad de error dada  $\alpha$ , a la decisión de que la concentración o cantidad del analito presente en el material analizado es superior a la contenida en el material testigo (blanco).<sup>56</sup>

##### 1.7.4.2. Límite de detección (LoD)

Es la concentración más baja del analito o el valor de su propiedad relacionada, que puede detectarse confiablemente por el método. También conocido como la actividad mínima detectable, según las recomendaciones de la IUPAC. Para propósitos de validación es suficiente proporcionar un indicativo del nivel al cual la detección resulta problemática. Para este propósito la aproximación “blanco + 3s” usualmente será suficiente.<sup>55</sup>

En el método de radón en agua según la metodología de extracción con coctel centellador y medición en equipo de centelleo líquido registra límites de detección de 20 mBq/L<sup>38</sup> y con equipos actuales discriminadores  $\alpha$ - $\beta$  de hasta 5 mBq/L.<sup>32</sup> Valores similares se registran para radio en agua midiéndolo de forma indirecta mediante su progenie de radón.

### 1.7.4.3. Límite de cuantificación (LoQ)

El “límite de cuantificación“(LoQ) estrictamente es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y veracidad. También se define por diversas convenciones como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 5, 6 ó 10 desviaciones estándar de la media del blanco. LoQ es un valor indicativo y no deberá usarse en la toma de decisiones.<sup>55</sup>

### 1.7.5. Exactitud

En la validación de un método se busca cuantificar los efectos sistemáticos como los aleatorios sobre los resultados. La exactitud expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero. Normalmente la exactitud se estudia en dos componentes: la veracidad y la precisión.<sup>55</sup>

#### 1.7.5.1. Veracidad

Determina el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado. Normalmente, la veracidad se expresa en términos de sesgo o recuperación.<sup>56</sup>

a) **Sesgo (s')**: es la diferencia entre la expectativa relativa a los resultados de un ensayo o una medición y el valor verdadero.<sup>56</sup> El sesgo surge de los errores sistemáticos inherentes al método. El sesgo determinado durante la validación debe entonces compararse con cualquier sesgo reportado para el método normalizado. Cuanto más pequeño es el sesgo, mayor veracidad indica el método. Se recomiendan las pruebas estadísticas de significancia para su evaluación.<sup>55</sup>

$$s' = X - X_a \quad (25)$$

Donde:

s', sesgo.

X, lectura obtenida o valor promedio de las lecturas obtenidas.

X<sub>a</sub>, valor asignado, valor certificado del material de referencia o valor esperado.

b) **Recuperación (R)**: Es la fracción de analito adicionada a una muestra de prueba (muestra fortificada o adicionada) previa al análisis que es determinada efectivamente por el método. La recuperación permite ver el rendimiento de un método analítico en cuanto al proceso de

extracción y la cantidad del analito existente en la muestra original. El porcentaje de recuperación (%R) entre las muestras fortificadas y sin fortificar se calcula como sigue:

$$\%R = \frac{C_e - C_o}{C_a} \times 100 \quad (26)$$

Donde:

%R, recuperación

$C_e$ , es la concentración de analito de la muestra enriquecida.

$C_o$ , es la concentración de analito medida en la muestra sin adicionar.

$C_a$ , es la concentración de analito adicionado a la muestra enriquecida.<sup>56</sup>

### 1.7.5.2. Precisión

La precisión podrá establecerse en términos de repetibilidad y reproducibilidad. El grado de precisión se expresa habitualmente en términos de imprecisión y se calcula como desviación estándar de los resultados.<sup>55</sup>

a) **Repetibilidad**: Es la precisión bajo las condiciones de repetibilidad, es decir, condiciones donde los resultados de análisis independientes se obtienen con el mismo método en ítems de análisis idénticos en el mismo laboratorio por el mismo operador utilizando el mismo equipamiento dentro de intervalos cortos de tiempo. Se puede determinar registrando a lo menos 6 mediciones bajo las mismas condiciones (mismo operador, mismo aparato, mismo laboratorio y en corto intervalo de tiempo) de un analito en un Material de Referencia. Calcular la Desviación Estándar (s) y el porcentaje de coeficiente de variación (%CV).

La desviación estándar se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (27)$$

El coeficiente de variación se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\%CV = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100 \quad (28)$$

b) **Reproducibilidad**: Es la precisión bajo las condiciones de reproducibilidad, es decir, condiciones donde los resultados de los análisis se obtienen con el mismo método en ítem

idénticos de análisis en condiciones diferentes ya sea de laboratorio, diferentes operadores, usando distintos equipos, entre otros.

Para determinar la precisión de la reproducibilidad intralaboratorio ( $R_i$ ) (es decir, la precisión dentro de un laboratorio), se sugiere realizar 3 mediciones de un Material de Referencia (MRC o material control) una vez por cada semana o el comportamiento de la curva de calibración en 3 días distintos. También, se puede determinar registrando a lo menos 10 mediciones en días distintos, o en un mismo día cambiando a lo menos una condición analítica (ejemplo: operador, aparato, reactivos y largo intervalo de tiempo) de un analito en un MRC. Calcular la desviación estándar ( $s$ ) y el porcentaje de coeficiente de variación (%CV).<sup>56</sup>

#### 1.7.6. Robustez

La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad de permanecer inalterado por variaciones pequeñas pero deliberadas en los parámetros del método y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su uso normal.<sup>55</sup>

Un método de ensayo es más robusto entre menos se vean afectados sus resultados frente a una modificación de las condiciones analíticas.<sup>56</sup>

#### 1.7.7. Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por medio de la cual éstos pueden ser relacionados, con una incertidumbre determinada, a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones.<sup>55</sup>

La trazabilidad puede verificarse utilizando un MRC el cual posea un certificado en el cual se detalle información acerca de la incertidumbre y el factor de cobertura utilizado.

Para conocer si las mediciones realizadas con el método de trabajo se encuentran bajo la propiedad de trazabilidad del MRC, puede llevarse a cabo un análisis de contraste mediante una prueba t-Student mediante la siguiente fórmula:

$$t_{cal} = \frac{|C_{MRC} - C_{método}|}{\sqrt{\left(\frac{u_{MRC}}{k}\right)^2 + \left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2}} \quad (29)$$

Donde:

- $C_{\text{MRC}}$ , concentración de la actividad de  $^{226}\text{Ra}$  certificada  
 $C_{\text{método}}$ , concentración de la actividad de  $^{222}\text{Rn}$  calculada en el método  
 $u_{\text{CRM}}$ , incertidumbre asociada al MRC  
 $s$ , desviación estándar calculada por el método  
 $n$ , número de veces que se analiza el MRC con el método.

El valor de  $t$  calculado debe compararse con el valor de  $t$  tabulado de dos colas ( $t_{\text{cal}} < t_{\text{tab}}$ ), para  $(n-1)$  grados de libertad y un nivel de significación  $\alpha = 0,05$ .

Una vez verificada la trazabilidad al MRC, se puede trasladar dicha trazabilidad a los resultados obtenidos al analizar las muestras de rutina. Para ello, es necesario que las muestras de rutina sean similares al MRC utilizado en términos de concentración y de matriz. Además, es necesario que el método esté bajo condiciones de control de calidad para poder asegurar que a lo largo del tiempo los resultados siguen siendo trazables.<sup>57</sup>

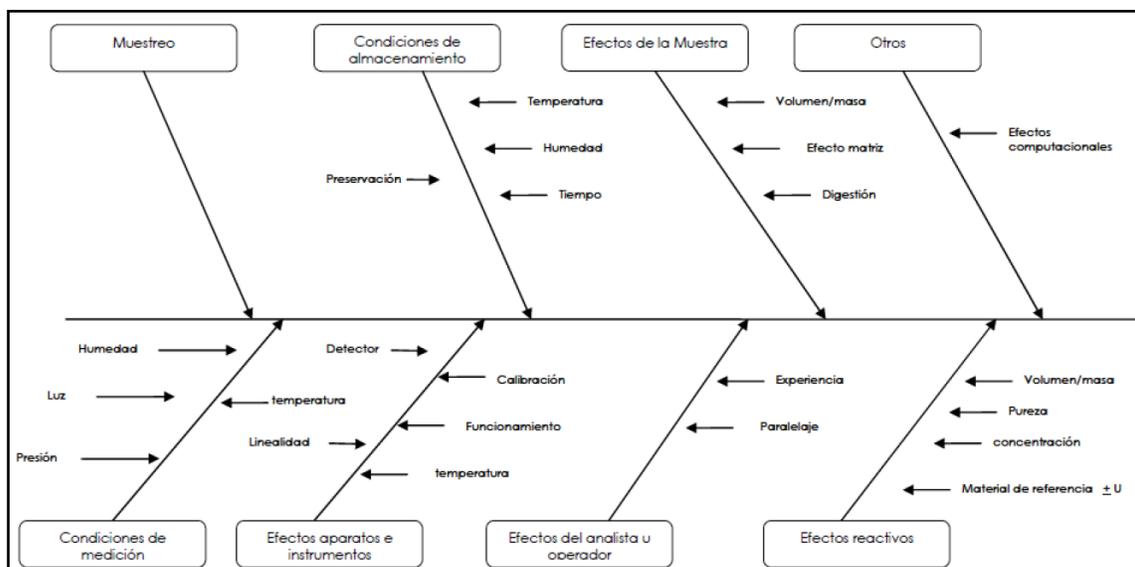
### 1.7.8. Incertidumbre

La incertidumbre de una medición es el parámetro asociado al resultado, es decir, caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pueden ser atribuidos al mensurando.

Es importante que para un método validado o verificado, se realice la determinación de las diferentes fuentes o componentes de la incertidumbre de la medición presentes, por ejemplo:

- a) Muestreo
- b) Condiciones de almacenamiento
- c) Efectos de la muestra
- d) Condiciones de medición
- e) Efectos aparato e instrumentos
- f) Efectos del analista u operador
- g) Efectos reactivos
- h) Otros: método (por ejemplo al interpolar en una recta), tablas (por ejemplo las constantes), pesada, alícuota, efectos computacionales, etc.

Generalmente para el análisis de las fuentes de incertidumbre se utiliza el diagrama de espina de pescado u otro tipo de diseño esquemático que permita con facilidad identificar las fuentes de incertidumbre presentes durante el proceso analítico, como lo muestra la **Figura 33**.



**Figura 33.** Esquema de espina de pescado para la identificación de fuentes de incertidumbre. <sup>56</sup>

La incertidumbre de la medición comprende generalmente muchos componentes. Estos pueden ser evaluados por el tipo de incertidumbres, tipo A y B, que está presente en el método.

**Evaluación de incertidumbre tipo A:** evaluación de un componente por un análisis estadístico de los valores de mediciones obtenidos en condiciones de medición definidas. Ejemplo: realizar varias mediciones en condiciones de repetibilidad.

**Evaluación de incertidumbre tipo B:** evaluación de un componente de incertidumbre de la medición realizada por la evaluación basada en la información, obtenidos a partir de un certificado de calibración. <sup>56</sup>

Cuando se desea calcular la incertidumbre estándar se debe definir la distribución de las mediciones generalmente en rectangulares o triangulares.

**Distribución rectangular:** cuando un certificado u otra especificación no especifica los límites de confianza de una medición (ej. 25 mL  $\pm$  0,05 mL), o una estimación se hace en la forma de un rango máximo ( $\pm a$ ) sin conocer la forma de la distribución. Para ello, se hace uso de la siguiente ecuación:

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (30)$$

Donde:

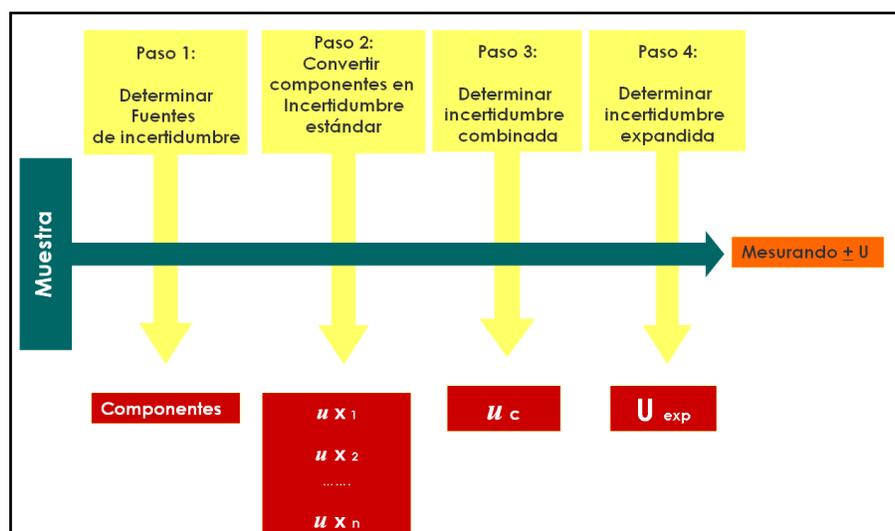
$u(x)$ , incertidumbre de un parámetro

$a$ , valor de incertidumbre estimada

**Distribución triangular:** Si los límites de  $\pm a$  se dan sin nivel de confianza, pero no hay razón para esperar que valores extremos sean probables, normalmente es apropiado asumir una distribución triangular, con una desviación estándar de: <sup>55</sup>

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (31)$$

La determinación de la incertidumbre incluye generalmente 4 pasos (**Figura 34**), el primero corresponde a la determinación de las fuentes, el segundo en expresar los componentes en una incertidumbre estándar, el tercero combina las diferentes incertidumbres y el cuarto paso es la determinación de la incertidumbre expandida, es decir, multiplicar la incertidumbre combinada por un factor de cobertura ( $k$ ), a fin de reportar la de incertidumbre con un nivel de confianza, y así establecer el intervalo entorno al resultado de la medición en el cual se puede esperar que se incluya la mayor fracción de la distribución de los valores que se pueden atribuir razonablemente al mesurando. <sup>56</sup>



**Figura 34.** Esquema de pasos sucesivos para la determinación de la incertidumbre. <sup>56</sup>

### 1.7.9. Aplicabilidad

Se utiliza el término de aplicabilidad, cuando un método de análisis puede utilizarse satisfactoriamente para los analitos, matrices y concentraciones previstas. La declaración de aplicabilidad o ámbito de aplicación, además de una declaración del margen de funcionamiento satisfactorio para cada factor, puede incluir también advertencias acerca de la interferencia conocida de otros analitos, o de la inaplicabilidad a determinadas matrices y situaciones.<sup>56</sup>

### 1.7.10. Controles de calidad

Los gráficos de control ayudan en la detección de patrones no naturales de variación en los datos resultantes de los procesos repetitivos y suministran criterios para detectar una falta de control estadístico a un nivel significativo. El más utilizado es el gráfico de control de Shewhart.

Dentro de los criterios de evaluación de los gráficos de Shewhart, el control no debe presentar ninguno de las siguientes anomalías:

- a. Un punto más allá del nivel de  $\pm 3s$
- b. Seis puntos en una banda que aumenta o disminuye en forma constante.
- c. Catorce puntos en una banda alternante hacia arriba y hacia abajo.
- d. Dos de tres puntos en una banda en la zona de  $\pm 3s$ .
- e. Cuatro de cinco puntos en una banda en la zona de aviso ( $\pm 2s$ ) o más allá.
- f. Quince puntos en la banda de la zona de  $\pm 1s$ .
- g. Ocho puntos en una fila en ambos lados de la línea central con ninguno en  $\pm 1s$ .<sup>58</sup>

El control de calidad del equipo de centelleo líquido es la calibración o normalización. El procedimiento es necesario para el ajuste de cada tubo fotomultiplicador para el balance de la respuesta de la muestra y para la calibración espectral a través de los 4000 canales del analizador multicanales. La calibración es un procedimiento automatizado y se lleva a cabo utilizando el protocolo de normalización el cual lleva un estándar de carbono-14 ( $^{14}\text{C}$ ) sin quenching. Cuando el sistema está dentro de las especificaciones, el estándar de  $^{14}\text{C}$  da una respuesta del valor de quenching (tSIE) en el rango de  $1000 \pm 50$  unidades. Si los valores de tSIE se encuentran por debajo de 950 y arriba de 1050, el equipo está fuera de las especificaciones y deberá ser recalibrado.<sup>59</sup>

## **CAPÍTULO II. OBJETIVOS**

## 2.1. Objetivo general

Implementar metodologías para la cuantificación de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) aplicando la técnica de centelleo líquido en aguas termales del Cerro Pacho, Lago de Coatepeque, departamento de Santa Ana, para su aplicación en el monitoreo volcánico de la zona.

## 2.2. Objetivos específicos

- 1) Cuantificar la actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en muestras de aguas termales del Cerro Pacho, lago de Coatepeque, aplicando la técnica de centelleo líquido.
- 2) Cuantificar la actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en muestras de aguas termales del Cerro Pacho, lago de Coatepeque, aplicando la técnica de centelleo líquido.
- 3) Determinar los límites de detección o actividad mínima detectable (AMD) del método ASTM D5072-09 para la medición de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en agua.
- 4) Determinar los límites de detección o actividad mínima detectable (AMD) del método ARCAL (OIEA) para la medición de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua.
- 5) Comparar la concentración de la actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) con la sismicidad cercana al punto de muestreo durante el periodo de monitoreo.

### **CAPÍTULO III. DISEÑO METODOLÓGICO**

De acuerdo a la naturaleza de la investigación se plantea un estudio cuantitativo de tipo hipotético-deductivo. De acuerdo al planteamiento y objetivos, el tipo de investigación determina un estudio exploratorio, descriptivo y correlacional, de tipo prospectivo, de acuerdo al registro de la información y ocurrencia de los hechos; y longitudinal de acuerdo al periodo de medición.

### **3.1. Naturaleza de la investigación**

La naturaleza de la investigación es de tipo cuantitativa, ya que permite examinar los datos obtenidos de manera científica, utilizando para ello la ayuda de herramientas estadísticas. Aplicando el método hipotético-deductivo, ya que la investigación se basa en la observación del fenómeno en estudio, seguido de la creación de hipótesis para explicar dicho fenómeno, en la cual se verifica o comprueba la verdad de los enunciados deducidos comparándolos con la experimentación.

### **3.2. Tipo de estudio**

#### **3.2.1. Exploratorio, descriptivo y correlacional**

La investigación es exploratoria debido a que no existen referencias nacionales de estudios de presencia de radón y radio en agua, y aún más en aguas termales para el análisis en el monitoreo volcánico. Así mismo el estudio es descriptivo porque se estudia el desempeño de la metodología a implementar principalmente para la medición de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en aguas termales, dando solidez a que los datos a reportar se deducen de un método adecuado a los propósitos. Por otra parte es correlacional por la existencia de estudios previos, en otras partes del mundo, con respecto a la medición de radón y radio, los cuales han sido investigados en sistemas hidrotermales y en especial el radón como geoindicador de la actividad sísmica y volcánica, relacionada a la importancia en el monitoreo volcánico.

#### **3.2.2. Prospectivo**

Se considera prospectivo debido a que datos relacionados a radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) no existen para el punto de muestreo, con la metodología a implementar en la investigación, se establecerá una base de datos que formará la “línea base” del monitoreo radiactivo de la zona.

### **3.2.3. Longitudinal**

Se considera longitudinal debido a que se pretende llevar a cabo un monitoreo de radón y radio en el punto de muestreo, durante un periodo de tiempo, para conocer la actividad de los radionúclidos con respecto a la dinámica sísmica y volcánica de la zona.

## **3.3. Población y muestra**

### **3.3.1. Universo**

El universo está constituido por todas las fuentes de agua termal del Complejo Volcánico Santa Ana (volcanes Santa Ana, Izalco y Coatepeque).

### **3.3.2. Muestra**

La muestra a tomar será exclusivamente el punto de nacimiento de agua termal ubicado a orillas del Cerro Pacho en la Caldera Coatepeque.

### **3.3.3. Tipo de muestreo**

El tipo de muestreo es no probabilístico, de tipo intencional o por conveniencia. Ya que existen otras fuentes de agua termal pero al tener antecedentes de investigaciones realizadas en el punto de muestreo y la accesibilidad al mismo, le atribuyen ser un punto de referencia para el monitoreo de la zona volcánica.

## **3.4. Plan de análisis**

### **3.4.1. Método de recolección de la información**

El instrumento que se utilizará para la recopilación de la información será a través de fichas de registro para:

1. Recolección de muestra en agua termal del Cerro Pacho. El cual contendrá los campos:
  - No. de muestra
  - Código
  - Hora de recolección
  - Hora de extracción
  - Hora de medición y
  - Observaciones

2. Registro de resultados del equipo de centelleo líquido y espectro gráfico de la muestra.

El cual contendrá los campos:

- No. de muestra
- Código
- CPM región 0-2000 KeV
- tSIE (parámetro de extinción)
- Código de espectro y
- Observaciones

3. Registro de concentración de radón y radio junto a eventos sísmicos. Campos a registrar:

- Fecha de muestreo
- Concentración de la actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ )
- Concentración de la actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ )
- Registro de eventos sísmico-tectónicos
- Registro de eventos de subducción
- Total de eventos sísmicos

### 3.4.2. Procesamiento de datos

Se aplicará el método de procesamiento a los datos de acuerdo a:

- La elaboración de hoja de cálculo para la determinación de las actividades e incertidumbres de radón y radio reportadas. De acuerdo a las ecuaciones que describa la metodología a emplear (ASTM D5072-09 para radón en agua y ARCAL, para radio en agua).
- Tabla resumen de los parámetros de desempeño de acuerdo a las recomendaciones de normas ASTM D5072-09 y otros parámetros evaluados para la puesta a punto de la metodología.
- La elaboración de una base de datos de las actividades de radón y radio junto a actividad sísmica y/o volcánica suscitada. Como línea base del monitoreo volcánico de la zona.
- Tabulación y representación gráfica de datos obtenidos.

### 3.5. SITIO DE ESTUDIO

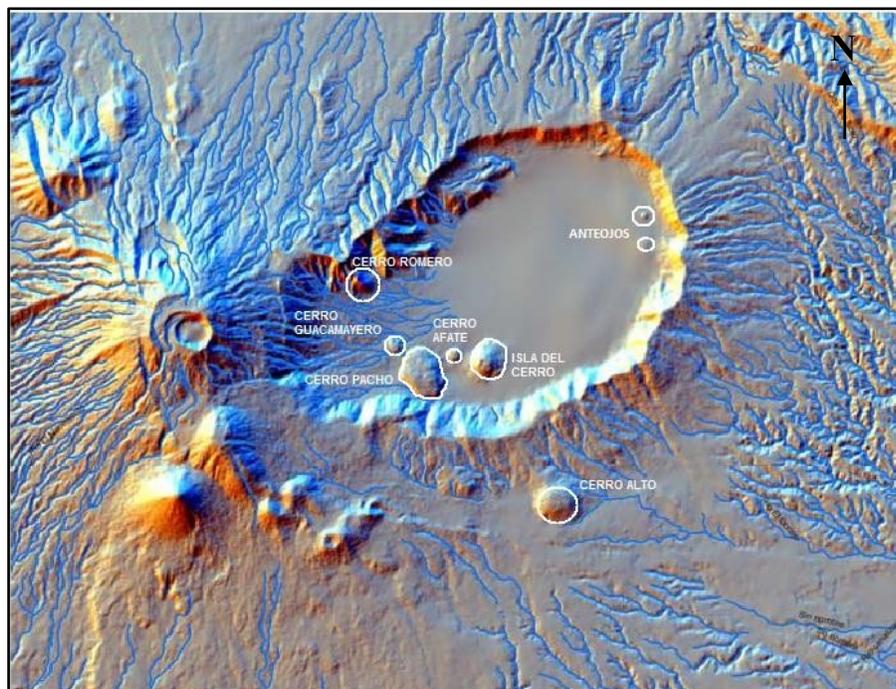
El sitio de monitoreo en estudio se encuentra en El Cerro Pacho, al costado suroeste del Lago de Coatepeque (por su origen volcánico, también conocido como Caldera Coatepeque), en el departamento de Santa Ana, en las coordenadas geográficas  $13^{\circ}50'38.76''\text{N}$ ,  $89^{\circ}34'5.52''\text{O}$ , como lo muestra la **Figura 35**.



**Figura 35.** El Cerro Pacho a orillas de la Caldera Coatepeque.

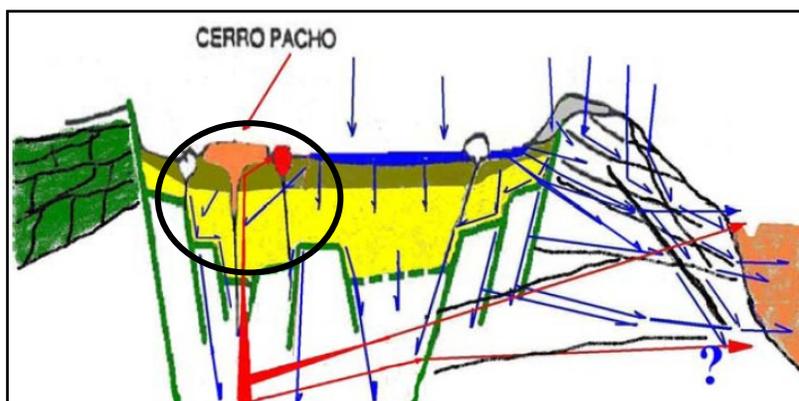
#### 3.5.1. El Cerro Pacho

Después de las actividades efusivas de “Arce” y “Congo”. En el interior de la cámara magmática de la Caldera Coatepeque vuelve a reactivarse (culminando su actividad 8 mil años a.C. con la aparición de El Cerro Pacho) y aparecen las islas en el interior del lago de Coatepeque tales como: los anteojos (al norte, 250 m. diámetro y, composición: riodacítica; el otro domo al sur 150 m. diámetro y composición: andesítica, ambos con 25 m. de altura), la Isla del Cerro (también llamada Teopan o Cabra) y, el domo (montículo aproximadamente circular que se origina en una erupción lenta de lava viscosa de un volcán) de lava El Cerro Pacho. Sobre la superficie de la depresión de la Caldera, sobresalen estructuras volcánicas que se emplazaron estrechamente en el borde suroeste. El lugar se compone de seis domos (**Figura 36**), formados por flujos de lava volcánica. El más joven de estos domos es El Cerro Pacho.<sup>60</sup>



**Figura 36.** El Cerro Pacho, Caldera Coatepeque. Modificado <sup>61</sup>

El origen de las aguas termales del Cerro Pacho es identificado mediante la **Figura 37**. De acuerdo a la figura anterior, los niveles de agua de la Caldera son mantenidos debido a los gradientes hidráulicos de presión que posiblemente envían el agua mediante fracturas en el terreno hacia la zona del valle de Zapotitán. El círculo negro indica que existe una fractura de flujo de agua de la Caldera, choca con una vena de la cámara magmática (posible bolsa residual de magma) de la zona, durante el choque y por efectos de convección, el vapor de agua sube a la superficie y da origen a las fumarolas en el terreno del Cerro Pacho, en su recorrido y posiblemente al bajo nivel freático de la zona, el vapor logra condensarse y salir a la superficie como agua termal, la cual descarga su contenido hacia la Caldera Coatepeque.



**Figura 37.** Posible modelo para los canales de distribución de las aguas de la Caldera Coatepeque. <sup>61</sup>

De acuerdo a la **Figura 37** las aguas termales del Cerro Pacho tienen su origen en la propias aguas de la Caldera Coatepeque las cuales se encuentran en recirculación.

Las aguas termales del Cerro Pacho en su paso por el subsuelo tienen contacto con las rocas volcánicas de la zona, se enriquecen con minerales y elementos que las diferencian de las aguas de la Caldera Coatepeque, según lo muestra la **Tabla 13**. Los datos medidos en 2006, confirman que durante su recirculación las aguas de la Caldera son enriquecidas con minerales y elementos en diversas proporciones, lo que demuestra inicialmente que la geología de ambas fuentes es diferente.

**Tabla 13.** Composición química de agua de manantial caliente y del lago de Coatepeque.<sup>61</sup>

Parámetro	Manantial Caliente (mg/L)	Caldera Coatepeque (mg/L)
Calcio (Ca)	61,3	46,8
Cloruros (Cl)	660	320
Fosfatos (PO <sub>4</sub> )	0,450	0,075
Magnesio (Mg)	49,2	13,9
Nitratos (NO <sub>3</sub> )	1,75	0,5
Potasio (K)	29,58	29,58
Sílice (Si)	160,7	35,4
Sodio (Na)	341,2	288,7
Sulfatos (SO <sub>4</sub> )	127,5	245
Zinc (Zn)	0,042	0,062
Boro (B)	9,02	9,73
Hierro (Fe)	0,22	0,10
Aluminio (Al)	0,2	0,4
Molibdeno (Mb)	0,03	13,9
Estroncio (Sr)	0,323	0,282
Bario (Ba)	0,14	0,19
Estaño (Sn)	0,21	0,13
Litio (Li)	1,462	0,581
Arsénico (As)	1,5	0,8
Antimonio (Sb)	0,19	0,08

Las aguas termales del Cerro Pacho han sido objeto de estudio por parte de instituciones gubernamentales y ONG's ya que se tiene como un referente del contenido hidrotermal del complejo volcánico de Santa Ana. El Instituto de Vulcanología (IV-UES) ha llevado a cabo numerosos estudios en el punto, especialmente en el análisis de los parámetros fisicoquímicos y del contenido de CO<sub>2</sub>, de ellos se derivan dos publicaciones al respecto:

- Spatial and temporal variations of diffuse CO<sub>2</sub> degassing at the Santa Ana-Izalco-Coatepeque volcanic complex, El Salvador, Central America. <sup>62</sup>
- Evolución hidrogeoquímica del manantial térmico en el sector sureste de la Caldera de Coatepeque. El Salvador. [*presentado en el II seminario científico de la Universidad de El Salvador*]

Antecedentes que caracterizan a las aguas termales del Cerro Pacho como representativas de los manantiales volcánicos de la zona, la cual ha provisto de información importante ante eventos de actividad eruptiva.

### **3.5.2. Petrografía y Geoquímica**

El Cerro Pacho (elevación de 947 m) tiene una delgada cubierta de vegetación, medidas de 1,3 x 1,1 km (volumen de 0,1 km<sup>3</sup>) y es probablemente el domo más reciente. Compuesto por lavas ácidas (obsidiana).

Datos químicos muestran que los domos como El Cerro Pacho son ricos en bloques riolíticos y tefra enriquecidos en TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y empobrecido en K<sub>2</sub>O, en comparación con Arce y tefras Congo. <sup>60</sup>

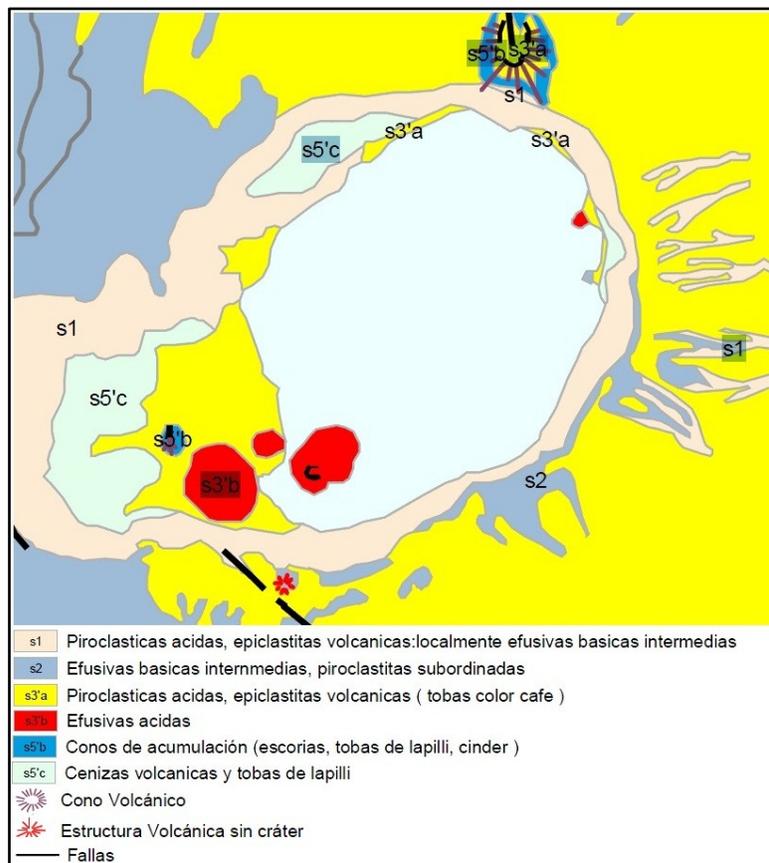
### **3.5.3. Geología de la zona**

Después de las catástrofe volcánica de la Caldera Coatepeque en el periodo del Terciario y Cuaternario, se evidencian algunos beneficios con el transcurrir de los años; por ejemplo, la producción de suelos fértiles, la tierra se ve beneficiada enriqueciéndose de minerales y nutrientes, los cuales generan una flora y fauna muy variada; llevándose a cabo la formación de materiales como la obsidiana y la hematita. <sup>60</sup>

La actividad volcánica genera una extensa gama de rocas extrusivas o volcánicas, tales como: la riolita, la andesita, el basalto, la diocita, las tobas y los diferentes productos piroclásticos. El domo de lava El Cerro Pacho asociado a magma viscoso carente de cráter (volcán fracasado)

tiene una geología principalmente de rocas efusivas ácidas, cuya característica radica en la presencia masiva de sílice en las rocas de la zona; cantidad que se refleja en la diferencia del contenido de sílice de las aguas de la Caldera Coatepeque (ver **Tabla 13**).

Todo este tipo de geología propia de la zona volcánica favorece que cerca de los volcanes se lleve a cabo mucha de la agricultura y caficultura de El Salvador. Una extensa variedad geológica se encuentra en la Caldera Coatepeque y sus alrededores (**Figura 38**).

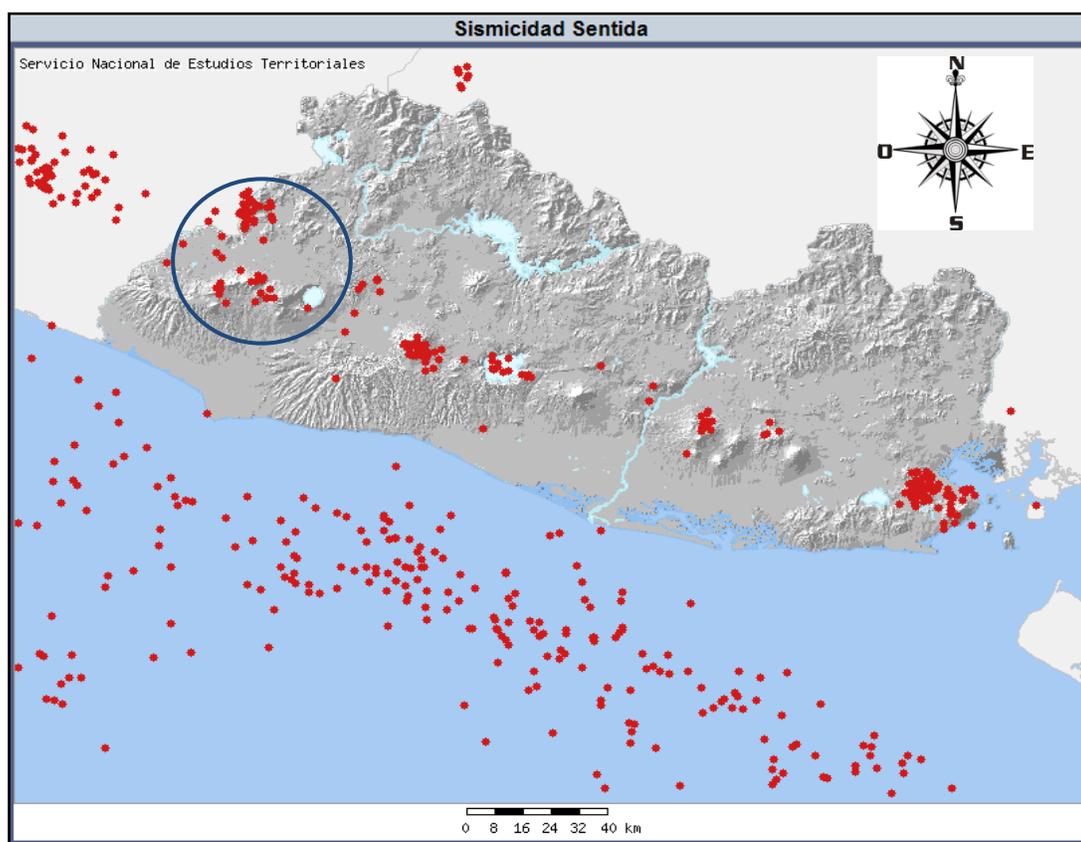


**Figura 38.** Geología de Caldera Coatepeque y alrededores. <sup>54</sup>

### 3.5.4. Sismicidad de la zona

La sismicidad en el país se concentra principalmente en dos grandes zonas. Una corresponde a la cadena volcánica, donde se generan sismos de pequeña a moderada magnitud con profundidades someras, por lo general menores a los 15 km. La causa de estos sismos se atribuye al fallamiento geológico local, ejemplos significativos de sismos generados por esta fuente son los ocurridos el 10 de octubre de 1986 con magnitud 5,7 magnitud de momento (Mw) y 13 de febrero del 2001 con magnitud 6,5 (Mw).

La otra zona de sismicidad se ubica en el océano Pacífico, donde la placa de Cocos choca con la placa del Caribe, generando sismos a diversas profundidades (hasta más de 200 kilómetros) y de pequeñas a grandes magnitudes, ejemplo de ello es el sismo ocurrido el 13 de enero del 2001 con magnitud 7.7 (Mw). Tomando como referencia la actividad sísmica registrada entre los años del 2002 al 2012, se encontró que en promedio han ocurrido 15 sismos por día, es decir más de 5 mil sismos al año, de los cuales solo un 2.5 % anual es perceptible por la población salvadoreña.<sup>54</sup>



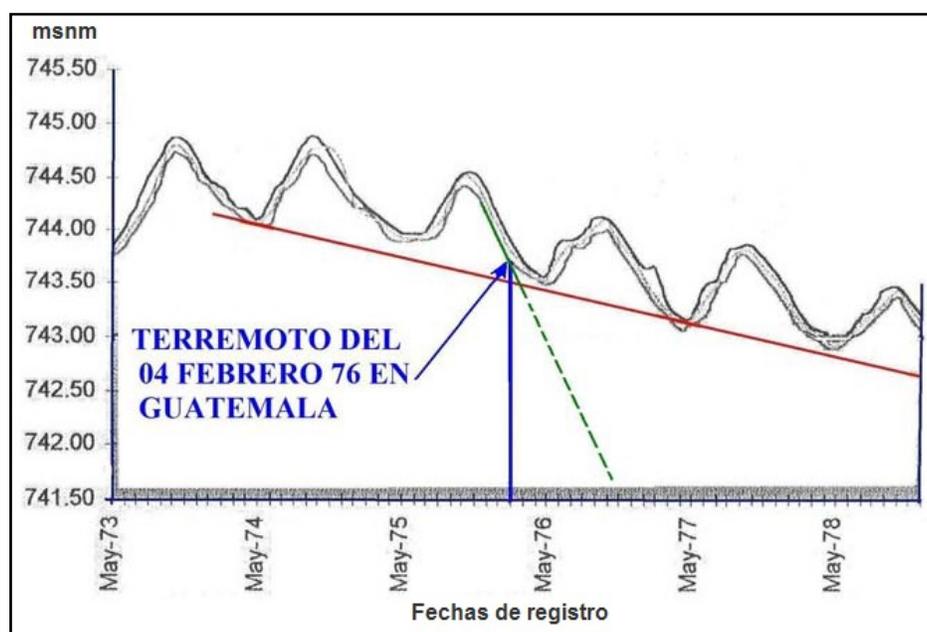
**Figura 39.** Mapa sísmico de El Salvador (periodo del 01/06/2011 hasta 31/03/2013). Cada punto rojo representa un movimiento telúrico. La zona del Complejo Volcánico de Santa Ana, Izalco y Coatepeque y la falla N-O (circulo azul) han sido focos de múltiples sismos. Fuente: *SNET*.

Varios enjambres y sismos aledaños se han monitoreado en la zona. En la **Figura 39** se muestra la representación sísmica del país registrada durante el periodo de monitoreo de la presente investigación.

La zona de interés de ocurrencia sísmica es la zona occidental, la cual se toma en cuenta para el análisis de comparación con el contenido de radón del Cerro Pacho. Los registros serán

todos aquellos eventos ocurridos en el sector de la falla noroeste que comprende desde Candelaria de la Frontera hasta la zona del complejo volcánico Santa Ana, Izalco y Coatepeque, considerando además, todos aquellos eventos sísmicos ocurridos dentro de la cadena volcánica de la zona occidental y los sismos de subducción correspondientes a los departamentos de Ahuachapán y de Sonsonate.

la **Figura 39** muestra eventos sísmicos en la región cerca de la frontera con Guatemala, los cuales serán considerados en los registros sísmicos debido a la incidencia que tienen los eventos en la Caldera Coatepeque, como fue el caso del terremoto de Motagua (Guatemala) el 4 de febrero de 1976 (**Figura 40**), el cual produjo una disminución de la velocidad de caída del nivel del agua de la Caldera Coatepeque (línea roja) al valor teórico esperado (línea verde), por lo que es muy probable que las fuertes vibraciones de este terremoto cerraran fracturas o grietas-canales que sirven de desagüe al agua del lago. El terremoto de enero de 2001 también tuvo influencia sobre las aguas de la Caldera Coatepeque, pero fue todo lo contrario ya que en este caso facilitaron las salidas de agua del lago. De estas dos observaciones contradictorias se puede imaginar que, a escala grande, la Caldera Coatepeque se comporta un poco como un viejo coche totalmente desbaratado que vibra de una manera muy diferente si el choque o accidente de coche es frontal o es lateral.<sup>61</sup>



**Figura 40.** Efecto del terremoto de Motagua de 1976 sobre el nivel del agua de la Caldera Coatepeque.<sup>61</sup>

### **3.6. IMPLEMENTACIÓN DE METODOLOGÍAS**

#### **3.6.1. Elección de metodologías.**

Existe una variedad de recursos bibliográficos los cuales describen muchos estudios de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua, utilizando separaciones químicas tediosas hasta herramientas digitales y automáticas que simplifican el trabajo. De acuerdo a los recursos que se poseen para la realización de la presente investigación, se implementan los métodos ASTM D5072-09 y ARCAL (OIEA) para la cuantificación de radón y radio en agua, respectivamente. Dichos métodos se describen en los siguientes apartados, adaptando más de algún proceso de acuerdo a las condiciones de laboratorio.

La implementación de dichos métodos es la contribución fundamental de la presente investigación, aportando un trabajo técnico en el proceso, que contribuye con una herramienta complementaria al monitoreo sísmico y/o vulcanológico del complejo volcánico de Santa Ana, Izalco y Coatepeque.

##### **3.6.1.1. Método ASTM D5072-09 para radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en agua.**

Desde su fundación en 1898, ASTM International (American Society for Testing Materials) es una de las organizaciones internacionales de desarrollo de normas más grandes del mundo. Estas normas son utilizadas y aceptadas mundialmente y abarcan áreas tales como metales, petróleo, construcción, energía, el medio ambiente, etc.

La Norma más actualizada para la medición de radón en agua utilizando el equipo de centelleo líquido es la ASTM D5072-09 “Standard Test Method for Radon in Drinking Water” publicada en 2009. Las ventajas de este método son la sensibilidad, preparación rápida de la muestra, es libre de auto-absorción de partículas  $\alpha$  y contaminación interna del equipo de medición.<sup>12</sup>

##### **3.6.1.2. Método ARCAL para radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua.**

ARCAL es la sigla con que se denomina al Acuerdo Regional de Cooperación para la Promoción de la Ciencia y Tecnología Nucleares en América Latina. Auspiciado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) que promueve mecanismos para el encuentro y discusión periódico entre profesionales que trabajan en el área nuclear, sobre los

logros producidos en la región; esto constituye un instrumento en el establecimiento y desarrollo de la cooperación técnica en diferentes aplicaciones de las técnicas analíticas nucleares; también contribuye al desarrollo económico y social entre los países de América Latina y el Caribe.

El método armonizado ARCAL LXXIX/05 denominado “*Manual de procedimientos técnicos armonizados para la determinación de la contaminación radiactiva en alimentos*” con fecha de publicación en el año 2005, comprende varias técnicas analíticas para la determinación de isótopos radiactivos en alimentos, entre ellos el radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua.

Por ser un método armonizado por los países de la región, pertenecientes a ARCAL, entre ellos Cuba pionero en el desarrollo de la metodología, es el método de referencia para la determinación de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en las aguas termales del Cerro Pacho.

### **3.6.2. Evaluación del método ASTM D5072-09 para radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en agua.**

#### **3.6.2.1. Alcance**

El método ASTM D5072-09 es un método normalizado para la determinación de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en agua, en donde se aprovecha la mayor solubilidad del gas en solvente orgánico para la extracción y posterior medición en equipo de centelleo líquido.

#### **3.6.2.2. Modificaciones**

Entre las modificaciones realizadas se encuentra el cambio de volumen de la muestra. Así mismo, se cambia la matriz de muestra, ya que el método está determinado para radón en matrices de aguas potables con un alcance de actividad por arriba de 2 Bq/L. La matriz de muestra del presente estudio será agua termal con temperaturas cercanas a los 60 °C; por lo que es importante evaluar algunos parámetros de desempeño del método para establecer que el cambio de volumen y matriz no sobrepasa los requisitos de desempeño del método original.

#### **3.6.2.3. Optimización del método**

El método normalizado en su procedimiento no detalla algunos insumos a utilizar, como por ejemplo, la composición del coctel de centelleo, el tipo de vial a utilizar, etc. Por lo que fue necesario evaluar los parámetros de desempeño de la metodología para la optimización del método, con el fin de definir claramente la forma de realizar cada etapa con eficiencia. Una

planificación de los parámetros a evaluar, cómo llevar a cabo el procedimiento y los datos de las mediciones a considerar se presentan en la **Tabla 14**.

**Tabla 14.** Parámetros de optimización del método ASTM D5072-09

Parámetro	Evaluación	Medición
Blanco	¿Qué tipo de agua utilizar para la utilización como medida de fondo?	– Realizar pruebas en agua desionizada o desmineralizada, agua embotellada ALPINA, agua embotellada CRISTAL y agua destilada.
Vial de centelleo	¿Cuál tipo de vial utilizar en el análisis de radón? Polietilen-tereftalato (PET) vs. vial de vidrio	– Prueba de %CV en la respuesta – Resolución gráfica
Centellador primario	¿Cuál proporción de soluto centellador PPO es la de mayor rendimiento?	– Preparar muestras enriquecidas con $^{222}\text{Rn}$ a diferentes proporciones. – Mayor conteo en el equipo (CPM).
Centellador secundario	¿Cuál proporción de soluto centellador POPOP es la de mayor rendimiento?	– Preparar muestras enriquecidas con $^{222}\text{Rn}$ a diferentes proporciones. – Mayor conteo en el equipo (CPM).
Tiempo de agitación	¿Cuánto tiempo será necesario agitar la mezcla de coctel centellador y muestra para la extracción del radón disuelto?	– Preparar muestras enriquecidas con un valor $^{222}\text{Rn}$ constante y extraer cada una desde tiempo 0 a 6 minutos.
Metodología de muestreo	¿Cuál será la manera adecuada para llevar a cabo la recolección de la muestra, el lugar donde se lleva a cabo la extracción y como afecta la forma de transporte de la muestra en las mediciones?	– Probar la diferencia en las mediciones de la recolección en campo de forma manual y con bomba automática. – Realizar extracciones en campo y en el laboratorio. – Analizar comportamiento de transporte de muestra llevada a temperatura ambiente y fría.
	¿Diferencia de recolección de recipiente con capsula de aire y recipiente completamente lleno?	– Recolectar muestras y llevar unas con capsula de aire y sin ella para su diferenciación en la medición.
	¿Realización de extracción de radón utilizando ampolla de separación o pipeta?	– Analizar replicas utilizando ampolla y pipeta
	¿Cuánto tiempo se podrá mantener la muestra antes de su análisis?	– Medir muestra recolectada en diferentes días.

#### 3.6.2.4. Muestreo y medición

Para llevar a cabo el muestreo en el punto de agua termal del Cerro Pacho, lago de Coatepeque, se siguen las recomendaciones del laboratorio del Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones (CPHR) de Cuba.<sup>63</sup> Sin embargo, se adaptan y evalúan algunos parámetros

del muestreo para tener un método adecuado para la recolección, considerando el cambio de matriz y el volumen de muestra a analizar.

### 3.6.2.5. Preparación de patrones

La metodología para la preparación de patrones o MRC de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) está determinado por la producción a partir de su progenitor radiactivo el radio ( $^{226}\text{Ra}$ ). De esta forma se mide el radón que produce el radio a partir de la concentración de la actividad agregada, que de acuerdo al equilibrio secular entre radio y radón deberá ser la misma.

La trazabilidad al SI la proporciona el patrón o MRC de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del NIST (USA), cuya actividad específica es  $2,482 \text{ kBq/g} \pm 1,20\%$ , certificado SMR 4967A con fecha de referencia 12-2004 (**Figura 41**). Se pesaron  $0,2005 \text{ g} \pm 0,0002 \text{ g}$  de dicho patrón y se colocaron en un balón de  $100,00 \text{ mL}$ , se llevó al volumen anterior con  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol/L}$ , para obtener una disolución patrón de  $4,98 \text{ Bq/mL}$ .<sup>36</sup> Los patrones de  $^{226}\text{Ra}$  se prepararan a partir de dicha disolución, la cual se denominó NIST-01.



**Figura 41.** Patrón de referencia NIST de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ). Cortesía CICANUM-UCR.

Algunos parámetros ha evaluar, exigen patrones de un material de referencia independiente, para ello se cuenta con el patrón de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del IRD (Brasil), cuya actividad específica es de  $1,541 \text{ kBq/g} \pm 2,72\%$ , certificado C/28/A04, con fecha de referencia 18-08-2004. Se pesaron  $0,2467 \text{ g} \pm 0,0002 \text{ g}$  de dicho patrón y se colocaron en un balón de  $100,00 \text{ mL}$ , se llevó a aforo con  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol/L}$ ,<sup>36</sup> para obtener una disolución patrón de  $3,80 \text{ Bq/mL}$ , la cual se denominó IRD-01.

Otro material de referencia (MR) que se utiliza, pero que no cuenta con un certificado de calibración, solamente con la medición realizada por espectrometría gamma, es una solución que contiene una mezcla de radionúclidos ya que se obtuvo de una disolución de una roca natural que contiene uranio. La mezcla perteneciente al CIAN-FIA-UES tiene, según el reporte por parte del laboratorio CICANUM de Costa Rica, una actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) de  $9,948 \text{ Bq/mL} \pm 3,77\%$ , certificado con fecha de referencia 07-12-2011. Material de referencia denominado CIAN-01.

### 3.6.2.6. Parámetros de exigencia

Los parámetros de exigencia de la Norma ASTM D5072-09 para radón en agua, evaluados en rondas interlaboratoriales, de cumplimiento por parte del laboratorio que desea poner en desarrollo la metodología, se describen a continuación:

#### A. Calibración

- Se preparan 3 patrones de calibración, agregando una cantidad conocida de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del MRC NIST-01.
- Permitir la acumulación de radón, que alcanzará el equilibrio secular con radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) aproximadamente en 30 días.
- Agregar coctel centellador al recipiente contenedor de los patrones, y agitar vigorosamente.
- Transferir 20 mL de coctel a un vial de centelleo. Permitiendo la acumulación de radón y descendiente de corta vida, y dejar en reposo en oscuro durante 3 horas antes del conteo.
- Contar las muestras estándar por un periodo suficientemente largo para obtener una incertidumbre relativa de conteo  $\leq 1\%$  (10 000 conteos netos mínimo). Contar las muestras Blanco para medir el fondo utilizando el mismo tiempo.
- Calcular el factor de calibración (CF).

$$CF = \frac{(C_{CS} - C_B)}{A_{CS}} \quad (32)$$

Donde:

$C_{CS}$ , tasa de conteo del estándar de calibración ( $\text{s}^{-1}$ ),

$C_B$ , tasa de conteo de la muestra blanco ( $\text{s}^{-1}$ ),

$A_{CS}$ , actividad del estándar de calibración (Bq).

## B. Demostración inicial de las capacidades del laboratorio, instrumento y analista

### i) Precisión y sesgo

Procedimiento:

- Analizar 7 réplicas de una solución patrón preparado del MRC NIST-01 que contenga una cantidad conocida de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) suficiente para minimizar la incertidumbre de conteo a 2% o menor de 1 una desviación estándar. Cada replica será preparada según el método de calibración.
- Calcular la media y desviación estándar de los valores de las replicas y comparar para un rango aceptable de precisión y media de sesgo de 10% y  $\pm 10\%$ , respectivamente.

### ii) Verificación de la calibración

Procedimiento:

- Para asegurar que el método está dentro de los límites de control, se analiza un patrón de verificación con cada lote de no más de 20 muestras.
- Agregar una cantidad trazable de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) de un material de referencia independiente, usando MRC IRD-01.
- El resultado obtenido debe estar dentro del límite de  $\pm 15\%$  del valor esperado.

### 3.6.2.7. Concentración de la actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ )

El cálculo de la actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en Bq/L se realiza por la siguiente ecuación:

$$AC = \frac{R_n}{(CF)(D)(V_a)} \quad (33)$$

Donde:

AC, concentración de la actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) (Bq/L)

$R_n$ , tasa de conteos netos ( $\text{s}^{-1}$ ),

CF, factor de calibración,

D, factor de corrección por decaimiento,

$V_a$ , volumen de la muestra analizada

$$R_n = R_a - R_b \quad (34)$$

Donde:

$R_a$ , tasa de conteo de la muestra ( $\text{s}^{-1}$ )

$R_b$ , tasa de conteos del blanco ( $\text{s}^{-1}$ )

$$D = e^{\left(\frac{-0,693 (T)}{t_{1/2}}\right)} \quad (35)$$

Donde:

T, tiempo transcurrido en días desde la colección de la muestra hasta su medición

$t_{1/2}$ , tiempo de vida media del  $^{222}\text{Rn}$  (3,82 días).<sup>64</sup>

### 3.6.3. Evaluación de parámetros de desempeño para radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en agua

#### 3.6.3.1. Selectividad

##### Identificación del analito

El gas radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en disolución se identifica mediante la comparación de los espectros obtenidos con el equipo de centelleo líquido. Para ello se compara el espectro de referencia (encontrado en la literatura) con el espectro de 1 patrón enriquecido con 1 Bq/L de actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del MRC NIST-01, el espectro de una muestra ambiental recolectada de las aguas termales del Cerro Pacho y el espectro del fondo.

##### Interferencias

Se prepararan 3 patrones de actividad de 1 Bq/L de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del MRC NIST-01 y 3 patrones con igual actividad del MR CIAN-01, estos últimos patrones, contienen una cantidad de radionúclidos de la cadena de desintegración del uranio ( $^{238}\text{U}$ ) lo cual servirá para evaluar la presencia de interferencias significativas de acuerdo a la comparación de los espectro respectivos en el equipo de centelleo líquido.

#### 3.6.3.2. Linealidad

Se elige como ámbito de trabajo actividades de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) desde 0,01 Bq/L hasta 2,0 Bq/L. Se lleva a cabo con 10 diferentes niveles de actividad, preparando 10 patrones para la prueba de linealidad.

#### 3.6.3.3. Sensibilidad

Se utiliza la curva de linealidad para calcular la sensibilidad analítica del método a 3 niveles de concentración. Se sustituyen los valores necesarios en la ecuación 25 (apartado 3.7.3) para calcular este parámetro.<sup>36</sup>

#### 3.6.3.4. Límites

##### Límite de detección (LoD) o AMD

La actividad mínima detectable (AMD), *a priori* puede ser estimada de la siguiente ecuación:

$$AMD = \frac{(2.71)(J) + 1.65 \sqrt{\frac{R_B}{t}}}{(CF)(D)(V_a)} \quad (36)$$

Donde:

AMD, concentración de la actividad mínima detectable de radón (Bq/L)

J, índice de dispersión del conteo neto producido por radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y su progenie.

$$J = \frac{C_5 + \sum_{i=0}^3 c_i e^{-\lambda_i t}}{1 - e^{-\lambda_0 t}} \quad (37)$$

Si el tiempo de conteo  $t$  es 3000 s (50 min), entonces J es aproximadamente igual a 1,83 si el equipo de centelleo líquido está configurado para un conteo de radiación  $\alpha$  solamente, y J es aproximadamente igual a 2,78 si está configurado para ambas radiaciones ( $\alpha$  y  $\beta$ ). Para largos tiempos de conteo se calcula el valor de J de acuerdo a la ecuación (38).<sup>64</sup>

### **Límite de cuantificación (LoQ)**

Para el cálculo se utiliza la desviación estándar ( $s$ ) del valor promedio de 7 blancos.<sup>36</sup> La ecuación utilizada para el cálculo es como sigue:

$$LoQ = 0 + 10s \quad (38)$$

### **Valor crítico (Lc)**

Para la determinación del valor crítico se debe tener muy bien caracterizada la matriz y el blanco, utilizando al menos 7 valores de blanco se calcula mediante la siguiente ecuación, propuesta en la norma ASTM D5072-09.

$$L_c = \frac{2.33 \sqrt{\frac{R_b}{t}}}{(CF)(D)(V_a)} \quad (39)$$

Donde:

Lc, valor crítico de la concentración de actividad de radón (Bq/L)

R<sub>b</sub>, tasa de recuento de blanco (s<sup>-1</sup>),

t, tiempo de conteo de la muestra y del blanco (s),

CF, factor de calibración,

D, factor de corrección de decaimiento

V<sub>a</sub>, volumen de la muestra analizada.

### **3.6.3.5. Exactitud**

#### **A. Veracidad**

##### **A.1. Sesgo**

Para el cálculo del sesgo se utiliza la ecuación 26 (apartado 3.7.5.1) y se sigue la descripción de la norma ASTM D5072-09 en el (apartado 5.6.2.5), que exige un sesgo de  $\pm 10\%$ .

##### **A.2. Recuperación**

Se preparan 7 patrones de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del MRC NIST-01. Se comparan la medición del patrón por el equipo de centelleo líquido, con la actividad enriquecida de cada patrón, se determina el porcentaje de recuperación del método utilizando la ecuación 27 (apartado 3.7.5.1).

#### **B. Precisión**

##### **B.1. Repetibilidad**

A partir de los patrones preparados para la determinación del sesgo. Se miden 7 replicas en las mismas condiciones, para luego calcular y comparar la desviación estándar y el coeficiente de variación.

##### **B.2. Reproducibilidad**

Debido a que se desconoce en el país que algún otro laboratorio realice mediciones de radón en agua utilizando el equipo de centelleo líquido u otro instrumento, no se podrá evaluar la reproducibilidad interlaboratorio.

Pero es posible poder realizar la reproducibilidad intralaboratorio. Para el caso se evalúa la medición de extracción de un patrón NIST-01 durante 10 veces en días distintos utilizando el mismo coctel. Luego se evalúa la medición de un patrón NIST-01 agregando a la extracción una preparación nueva de coctel centellador en cada ocasión. Se calcula para los casos la desviación estándar y el coeficiente de variación, ecuaciones 28 y 29 del apartado 3.7.5.2.

### **3.6.3.6. Robustez**

Se comprueba la robustez del método al cambiar de analista, el pH de la muestra y la temperatura. Se utilizan muestras por triplicado, para el caso del pH se evalúa un estándar

NIST-01 con pH ácido, neutro y básico. El cambio de analista se evaluar para la preparación de patrones y extracción de muestra ambiental, comparando los resultados de dos analistas inexpertos en el método con el analista de referencia; para la temperatura, se realiza la extracción de radón en frío, a temperatura ambiente y en caliente. En cada prueba se calcula la desviación estándar y el coeficiente de variación.

### 3.6.3.7. Trazabilidad

Se preparan 7 patrones del MRC NIST-01, los datos de la media de los resultados se utiliza en la ecuación 30 (apartado 3.7.7) para obtener el valor de  $t_{cal}$  y compararlo con el valor de tabla a un nivel de confianza del 95%, para concluir si los datos son o no trazables.

### 3.6.3.8. Incertidumbre

La incertidumbre estándar de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$u^2(R_n) = \begin{cases} \frac{J \times R_n + 2R_b}{t}, & \text{si } R_n > 0 \\ \frac{R_a + R_b}{t}, & \text{si } R_n \leq 0 \end{cases} \quad (40)$$

Donde:

t, tiempo de conteo de la muestra y el blanco (s), y

J, índice de dispersión del conteo neto producido por radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y su progenie.

La incertidumbre combinada de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$u_c(AC) = \frac{\sqrt{u^2(R_n) + R_n^2 \times (u_r^2(CF) + u_r^2(V_a) + u_r^2(D))}}{CF \times D \times V_a} \quad (41)$$

Donde:

$u_c(AC)$ , incertidumbre estándar combinada de la concentración de radón (Bq/L),

$u_r(CF)$ , incertidumbre estándar relativa del factor de calibración ,

$u_r(V_a)$ , incertidumbre estándar relativa de la muestra analizada (L),

$u_r(D)$ , incertidumbre estándar relativa de la corrección del decaimiento. <sup>64</sup>

### 3.6.3.9. Controles de calidad

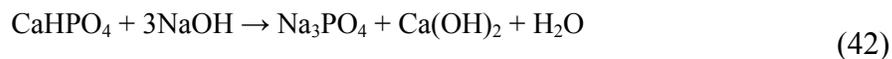
El primer control de calidad para conocer si el equipo se encuentra dentro del rango de calibración es llevar a cabo mediciones rutinarias del estándar de  $^{14}\text{C}$  registrando los valores en cartas de control respectivas. Luego de la revisión de la calibración, una prueba necesaria para conocer la estabilidad de las mediciones se lleva a cabo realizando una prueba de Chi-cuadrado de Pearson, el rango entre 11,65 a 27,2 para el valor de la prueba es el indicado para la comprobación de la estabilidad del equipo.<sup>59</sup>

Luego de evaluar que el equipo se encuentra funcionando bien, se realizan controles de calidad para la metodología de medición de radón. Se evalúa la “eficiencia del sistema” midiendo un patrón de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) frecuentemente, y midiendo el “fondo del sistema” mediante un blanco en las mismas condiciones que las muestras. En ambos casos se plotean los datos registrados por el equipo de centelleo líquido en gráficos de control para su registro y evaluación.<sup>63</sup>

### 3.6.4. Evaluación del método ARCAL para radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua.

#### 3.6.4.1. Alcance

El método armonizado latinoamericano por parte del proyecto ARCAL (OIEA) para radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua, aprovecha la similitud química de otro elemento alcalinotérreo, como es el caso del calcio (Ca) para la precipitación. Un esquema general del procedimiento se puede describir a partir de la siguiente ecuación química:



Precipitando también  $\text{Ra(OH)}_2$ .

La ecuación (43) indica el proceso general de la extracción de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en una muestra. La especie hidróxido de calcio precipita a pH 10, el cual es el punto de culminación de la reacción y del procedimiento, en donde también la especie de hidróxido de radio es arrastrado en la precipitación y de esta forma se asegura que en un buen porcentaje se ha concentrado el contenido de radio de la muestra.

### **3.6.4.2. Modificaciones**

El método ARCAL es implementado de acuerdo a los lineamientos que establece, solo se cambia el volumen de muestra de 1,5 a 1,0 L, la matriz de agua potable por la de agua termal y el método de separación del precipitado realizado por medio de la decantación, debido a que no se cuenta con las condiciones de laboratorio para centrifugar volúmenes de 500 mL.

### **3.6.4.3. Muestreo**

Para llevar a cabo el muestreo en el punto de agua termal del Cerro Pacho, lago de Coatepeque, se investigan formas de recolección que las referencias bibliográficas citen o mencionen sobre radio u otro elemento radiactivo similar, ya que el método ARCAL no describe como llevar a cabo el procedimiento.

### **3.6.4.4. Análisis de muestra**

Para el análisis de la muestra de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) se realiza una serie de procedimientos los cuales describe el método ARCAL. El método hace referencia a la medición de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) a través de su progenie de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ), el cual es un método indirecto de llevar a cabo la medición; método que provee buenos resultados en comparación de otras técnicas.<sup>65</sup>

### **3.6.4.5. Preparación de patrones**

Se hace uso de los patrones de los MRC del NIST-01, IRD-01 y del MR del CIAN-01, preparados de acuerdo al apartado 5.6.2.5.

### **3.6.4.6. Parámetros de exigencia**

El método ARCAL no describe los requerimientos adecuados en la evaluación del desempeño del método, por lo que para tener indicios generales y en comparación a un método normalizado se evalúa la calibración, precisión, sesgo y verificación de la calibración, de acuerdo a los requerimientos de la norma ASTM D5072-09, ya que ambos métodos involucran la medición de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) utilizando la técnica de centelleo líquido.

### **3.6.4.7. Cálculos**

Las fórmulas de los cálculos son las considerados en proyecto RLA/5/048 - ARCAL LXXIX para análisis de radio en agua mediante el equipo de centelleo líquido.

### Cálculo de concentración de la actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ )

El cálculo de la actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$A_m = \frac{(cpm_{tm} - cpm_f)(f_D)(f_S)}{(60)(V)(E_{fm})(f_C)} \quad (43)$$

Donde:

$A_m$ , concentración de la actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en la muestra (Bq/L),

$cpm_{tm}$ , cuentas por minuto de la muestra,

$cpm_f$ , cuentas por minuto del fondo,

$V$ , volumen de la muestra (L),

$E_{fm}$ , eficiencia total del método

$$E_{fm} = \frac{cpm_e - cpm_f}{A_e} \quad (44)$$

$cpm_e$ , cuentas por minuto del estándar,

$A_e$ , actividad del estándar,

$f_C$ , factor de corrección por decaimiento,

$$f_C = 1 - e^{-\lambda_{222Rn}(T_f - T_i)} \quad (45)$$

$\lambda_{222Rn}$ , constante de decaimiento de radón

$T_f$ , tiempo final de crecimiento.

$T_i$ , tiempo inicial de crecimiento.

$f_S$ , factor de corrección por decaimiento durante el tiempo transcurrido entre la separación y el comienzo de la medición.

$$f_S = e^{-\lambda_{222Rn}T_s} \quad (46)$$

$T_m$ , Tiempo de medición.

$T_s$ , tiempo entre la separación y el comienzo de la medición,

$f_D$ , factor de corrección por decaimiento durante la medición,

$$f_D = \frac{\lambda_{222Rn}T_m}{1 - e^{-\lambda_{222Rn}T_m}} \quad (47)$$

### **Cálculo de la Actividad Mínima Detectable de radio ( $^{226}\text{Ra}$ )**

La concentración de la Actividad Mínima Detectable (AMD) (Bq/L) se calcula por la expresión siguiente:

$$AMD = \frac{4.66 \sqrt{\frac{cpm_f}{t_m}} (f_D)(f_S)}{(60)(V)(E_{fm})(f_C)} \quad (48)$$

### **Cálculo del límite crítico de radio ( $^{226}\text{Ra}$ )**

El valor del límite crítico ( $L_c$ ) se calcula por la siguiente ecuación:

$$L_c = 1.64 \sqrt{\frac{(2)(B)}{T_m}} \quad (49)$$

El criterio de discriminación puede ser usado como sigue: si  $R_s - B > L_c$ , donde,  $R_s$  (cpm) es la tasa de conteo neto de la muestra y  $B$  es la tasa de conteos del fondo (cpm), el conteo registrado incluye una contribución de la muestra, con un 5% de probabilidad de cometer un error Tipo I (falso positivo). De acuerdo a este criterio, si  $R_s - B > L_c$ , se puede decir que la muestra puede ser detectada en el instrumento. <sup>66</sup>

### **Cálculo de incertidumbre de la actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ )**

La incertidumbre de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) se calcula así:

$$I_A = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{\left(\frac{\sigma_{cpm}}{t_c}\right)^2}}{cpm}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{E_{fm}}}{E_{fm}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{f_r}}{f_r}\right)^2} \quad (50)$$

Donde:

$t_c$  = tiempo de conteo,

$\sigma$  = desviación estándar (del parámetro involucrado) y

$f_r$  =  $f_S$ ,  $f_D$  y  $f_C$ .

#### **3.6.4.8. Controles de calidad**

Se evalúa la “eficiencia del sistema” y el “fondo del sistema” de acuerdo a los requerimientos que describe el método ARCAL. En ambos casos se plotean los datos registrados por el equipo de centelleo líquido en gráficos de control para su registro y evaluación.

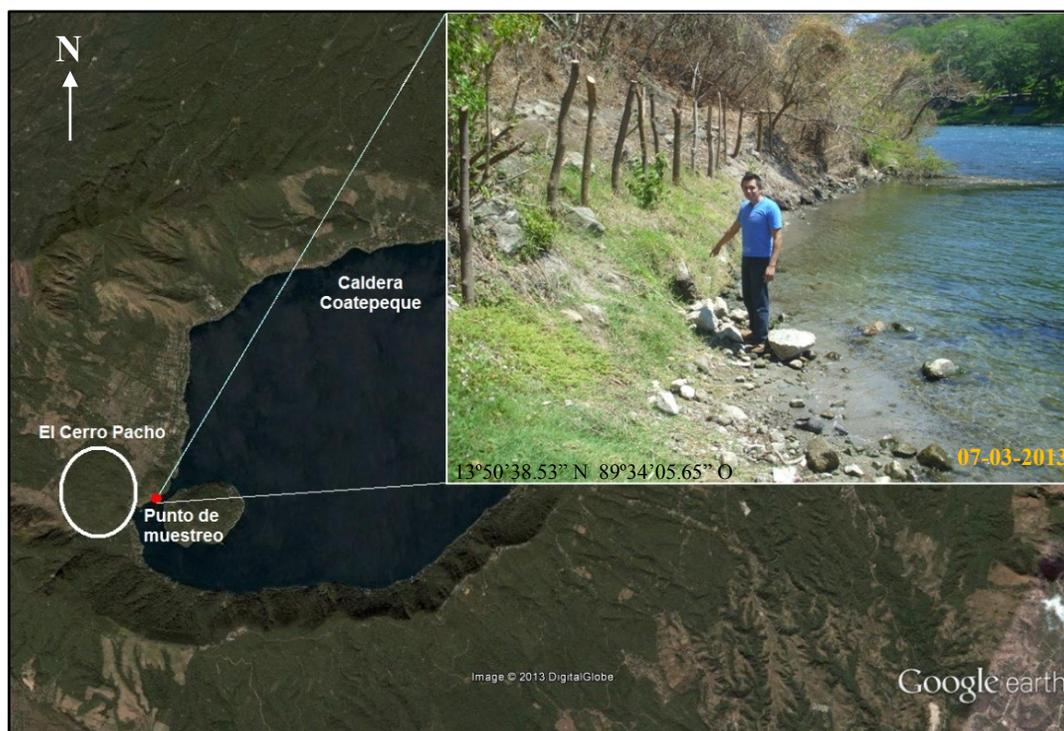
## **CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4.1. ANÁLISIS DE RADÓN EN EL CERRO PACHO

En el siguiente capítulo se da a conocer el punto de muestreo en las aguas termales del Cerro Pacho y los contenidos de radón encontrados mediante la técnica de centelleo líquido. Seguido, se lleva a cabo un análisis del contenido de radón y la sismicidad en la región de interés, para comparar y relacionar ambas variables, y otras de posible incidencia.

### 4.1.1. Presencia de radón en El Cerro Pacho

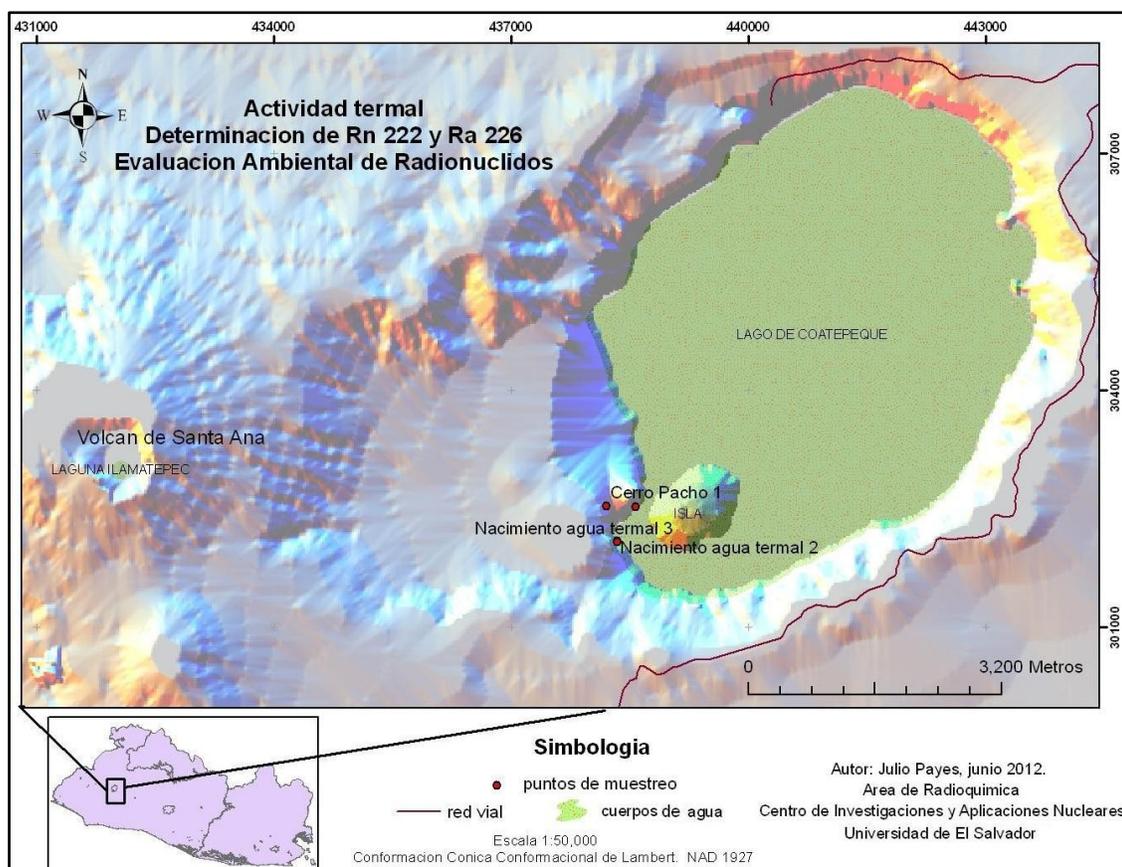
Durante los meses de junio de 2011 a marzo de 2013 se lleva a cabo un muestreo mensual del contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho, lago de Coatepeque, departamento de Santa Ana (**Figura 42**).



**Figura 42.** Punto de muestreo del Cerro Pacho, Caldera Coatepeque, Santa Ana.

Durante el reconocimiento del punto de monitoreo del Cerro Pacho (punto rojo **Figura 42**), se identificaron 2 puntos (extras) de aguas termales al suroeste del punto principal (**Figura 43**).

Los puntos encontrados tienen una temperatura menor al valor promedio del Cerro Pacho ( $60^{\circ}\text{C}$ ), además tienen menores contenidos de radón, pero se diferencian del contenido de la Caldera ( $0,23 \pm 0,08 \text{ Bq/L}$ ). Los datos respectivos se muestran en la **Tabla 15**.



**Figura 43.** Puntos de agua termal ubicados a la orilla del Cerro Pacho.

**Tabla 15.** Concentración de radón en puntos aledaños a El Cerro Pacho

Punto de muestreo	Fecha de muestreo	Coordenadas	Temperatura del agua	Concentración de radón Bq/L	tSIE
Punto 2	15/05/2012	13°50'25.19" N 89°34'13.86" O	45-50 °C	0,72 ± 0,08	894
Punto 3	15/05/2012	13°50'23.84" N 89°34'13.4" O	35-40 °C	1,1 ± 0,09	882

Para la fecha de muestreo de la **Tabla 15**, el contenido de radón encontrado en El Cerro Pacho es de 1,43 Bq/L, contenido mayor en un 50 y 24 % para los puntos 2 y 3, respectivamente. *Para ampliar el monitoreo en el sistema hidrotermal del Cerro Pacho se pueden tomar en cuenta los puntos 2 y 3, para conocer el comportamiento de estos frente a actividad sísmica y/o volcánica.*

Se investigó la presencia de 2 pozos de aguas subterráneas en la Caldera Coatepeque (**Figura 44**). El pozo número 1, corresponde a un pozo de uso doméstico (agua caliente), el cual tiene

una profundidad aproximada de 28 metros; el segundo pozo es de uso comercial (agua a temperatura ambiente) pues lo utiliza una estación de servicios (gasolinera) para todo uso.



**Figura 44.** Pozos identificados en la Caldera Coatepeque, Santa Ana.

Análisis del contenido de radón se lleva a cabo en los pozos 1 y 2, los resultados se muestran en la **Tabla 16**.

**Tabla 16.** Contenido de radón en pozos identificados en la Caldera Coatepeque

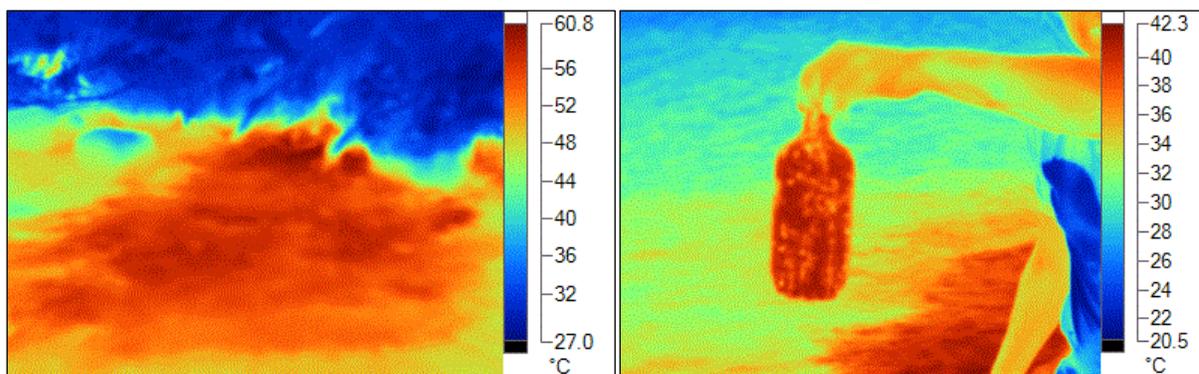
Punto de muestreo	Fecha de muestreo	Coordenadas	Temperatura del agua	Concentración de radón Bq/L	tSIE	Concentración de radón en Cerro Pacho (Bq/L)
Pozo 1	12/12/2012	13°51'38.07" N	38 °C	1,42 ± 0,10	828	0,89
	28/01/2013	89°34'25.07" W	35 °C	1,66 ± 0,11	856	1,51
Pozo 2	12/12/2012	13°53'29.90" N	29 °C	1,46 ± 0,10	866	0,89
	28/01/2013	89°33'7.54" W	26 °C	1,68 ± 0,11	862	1,51

De acuerdo a la cantidad de radón analizada, *los pozos 1 y 2 tienen mayor contenido de radón que las aguas termales del Cerro Pacho. Para ampliar el monitoreo de radón en la zona debe dársele seguimiento al muestreo de dichos puntos.*

Por la facilidad de acceso al punto de referencia del Cerro Pacho, a la experiencia y recomendación del IV-UES y a las referencias bibliográficas al respecto, los muestreos en la

presente investigación se realizan solamente a este punto, dando a conocer que existe presencia de radón en otros puntos a las orillas del Cerro Pacho y pozos aledaños a la Caldera.

La temperatura de salida del agua termal del Cerro Pacho se observa en la **Figura 45**.



**Figura 45.** Imágenes térmicas de aguas termales del Cerro Pacho. Cortesía IV-UES.

La imagen izquierda, presenta una imagen térmica del punto 1, correspondiente al punto de referencia del Cerro Pacho, en donde se registra la temperatura de salida del agua y como a medida que esta tiene contacto con el agua de la Caldera se disipa; la imagen derecha, muestra el recipiente colector con agua termal recolectada del punto de referencia 1, la cual tiene una temperatura mayor a la de la Caldera, característica principal del sistema hidrotermal de la zona.

#### 4.1.2. Concentración de radón en El Cerro Pacho

Los muestreos mensualmente de radón en las aguas termales del Cerro Pacho se muestran en fichas de registro en el **Anexo I**. El resumen de los contenidos de radón monitoreados mediante la técnica de centelleo líquido se muestra en la **Tabla 17**.

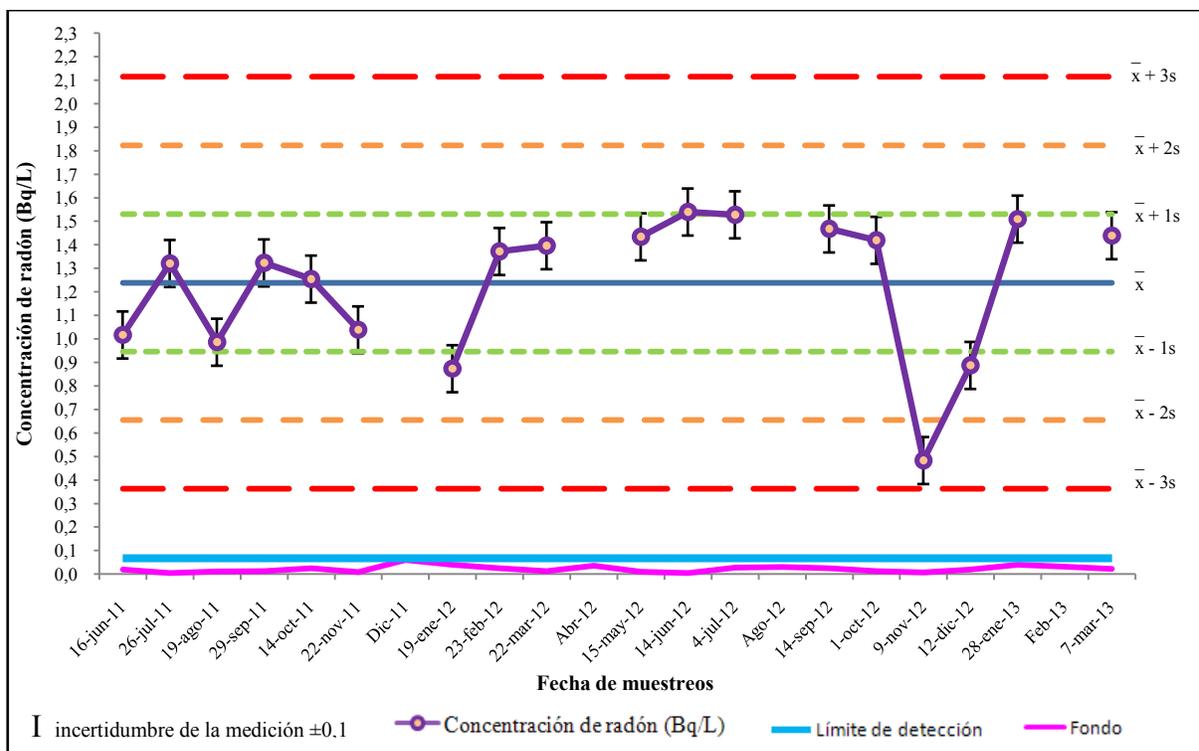
En dicha tabla, el promedio de la temperatura de las aguas termales del Cerro Pacho es de 60°C y el valor del tSIE para el análisis de quenching en la muestra presenta valores máximos de 910 y mínimos de 827, lo que indica escasa presencia de elementos que produzcan quenching, debido a que el dato no se aleja del valor teórico de 1000 unidades. Por lo que, *matrices de aguas termales pueden ser analizadas mediante la técnica de centelleo líquido para cuantificar el contenido de radón disuelto.*

Las concentraciones de radón en la **Tabla 17** constituyen la *línea base* de las emisiones radiactivas del sistema hidrotermal; contribución fundamental de la presente investigación.

**Tabla 17.** Concentración de radón en aguas termales del Cerro Pacho.

Fecha de muestreo	Temperatura de recolección (°C)	Concentración de la actividad de radón (Bq/L)	Incertidumbre (Bq/L)	tSIE
16-Jun-2011	60	1,02	0,10	910
26-Jul-2011	59	1,32	0,11	906
19-Ago-2011	60	0,99	0,10	890
29-Sept-2011	61	1,32	0,11	874
14-Oct-2011	60	1,25	0,11	889
22-Nov-2011	59	1,04	0,10	867
Dic-2011	<i>Monitoreo no realizado por problemas técnicos</i>			
19-Ene-2012	62	0,87	0,09	872
23-Feb-2012	60	1,37	0,12	854
22-Mar-2012	59	1,40	0,12	874
Abr-2012	<i>Monitoreo no realizado por problemas técnicos</i>			
15-May-2012	61	1,43	0,12	863
14-Jun-2012	60	1,54	0,13	894
04-Jul-2012	59	1,53	0,13	880
Ago-2012	<i>Monitoreo no realizado por problemas técnicos</i>			
14-Sept-2012	62	1,47	0,12	888
01-Oct-2012	60	1,42	0,12	902
09-Nov-2012	61	0,48	0,10	827
12-Dic-2012	60	0,89	0,09	840
28-Ene-2013	63	1,51	0,12	887
Feb-2013	<i>Monitoreo no realizado por problemas técnicos</i>			
07/03/2013	61	1,44	0,12	876

El gráfico control del contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho se muestra en la **Figura 46**, el gráfico no es continuo debido a que hubo meses en los cuales no se realizó el muestreo debido a problemas técnicos.



**Figura 46.** Gráfico control del contenido de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) de las aguas termales del Cerro Pacho.

El gráfico anterior muestra el nivel del límite de detección de la metodología empleada en la medición de radón utilizando la técnica de centelleo líquido, y también las mediciones de fondo; evidenciando la presencia de contenidos de gas radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en las aguas termales del Cerro Pacho, <sup>67</sup> por arriba del límite de detección de la metodología. Contenidos de radón que son descargados hacia el Lago de Coatepeque.

De los 18 muestreos llevados a cabo desde junio de 2011 a marzo de 2013, los contenidos de radón disueltos en las aguas termales del Cerro Pacho presentan un promedio de 1,24 Bq/L y una desviación estándar de 0,29 Bq/L. Para los meses de enero, noviembre y diciembre de 2012 el gráfico presenta valores del contenido de radón por debajo de  $-1s$ , mostrando que los contenidos de radón fluctúan a concentraciones bajas durante el periodo de monitoreo. Se anexan los indicadores de la incertidumbre de la medición para verificar si el dato se escapa del control de  $\pm 1s$  o es una variación dentro de la incertidumbre de la medición.

#### 4.1.3. Comparación de la concentración de radón y la sismicidad de la zona

La actividad de radón en un determinado lugar puede variar por cambios en las condiciones atmosféricas (precipitación, variaciones en la temperatura y/o presión atmosféricas, humedad

del suelo, viento, etc.) o por cualquier proceso o mecanismo que cambie el estado de esfuerzos del terreno o modifique la porosidad y/o el volumen de grietas y fisuras, tales como la actividad sismo-tectónica, actividad volcánica y sismo-volcánica o la deformación del edificio volcánico.<sup>68</sup>

#### 4.1.3.1. Relación del contenido de radón con eventos sísmicos tectónicos y de subducción

Durante el periodo de monitoreo se registraron 107 eventos sísmicos en la zona occidental del país, correspondiente a la zona de la cadena volcánica de El Salvador y sismos ocurridos en la zona de convergencia entre la placa de Cocos y del Caribe. De los sismos registrados 59 fueron tectónicos, con magnitud entre 2 a 3,8 en la escala Richter y 48 fueron de subducción con magnitudes entre 2,5 hasta 5 en la escala Richter. La **Tabla 18** muestra un resumen de los registros de sismos tectónicos y de subducción del **Anexo I**.

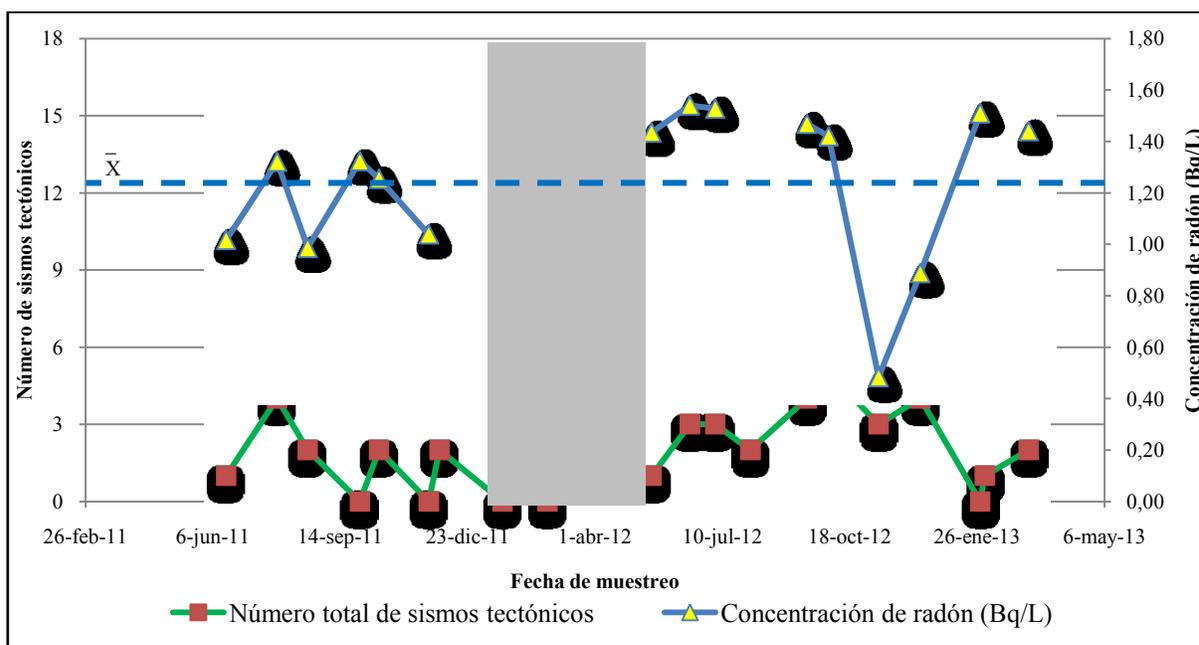
**Tabla 18.** Registro mensual de sismos tectónicos y de subducción

Fecha de muestreo	Concentración de radón (Bq/L)	Número de sismos tectónicos	Número de sismos de subducción	Total de sismos tectónicos y de subducción.
16-jun-2011	1,02	1	2	3
26-jul-2011	1,32	4	1	5
19-ago-2011	0,99	2	0	2
29-sept-2011	1,32	0	1	1
14-oct-2011	1,25	2	0	2
22-nov-2011	1,04	0	1	1
Dic-2011	---	2	1	3
19-ene-2012	0,87	0	3	3
23-feb-2012	1,37	0	1	1
22-mar-2012	1,40	16	0	16
Abr-2012	---	3	4	7
15-may-2012	1,43	1	1	2
14-jun-2012	1,54	3	4	7
4-jul-2012	1,53	3	2	5
Ago-2012	---	2	2	4
14-sep-2012	1,47	4	2	6
1-oct-2012	1,42	5	4	9
9-nov-2012	0,48	3	1	4
12-dic-2012	0,89	4	12	16
28-ene-2013	1,51	0	1	1
Feb-2013	---	1	2	3
7-mar-2013	1,44	2	3	5

A pesar de que en más de una ocasión no se lleva a cabo el monitoreo mensual del contenido de radón debido a problemas técnicos, el registro de la **Tabla 18** es continuo para conocer si los eventos sísmicos durante los meses no medidos registran datos significativos que puedan aportar información antes o después de la medición de radón.

### Relación del contenido de radón y los sismos tectónicos

Una comparación entre el contenido de radón monitoreado en las aguas termales de Cerro Pacho y los sismos tectónicos se muestra en la **Figura 47**.



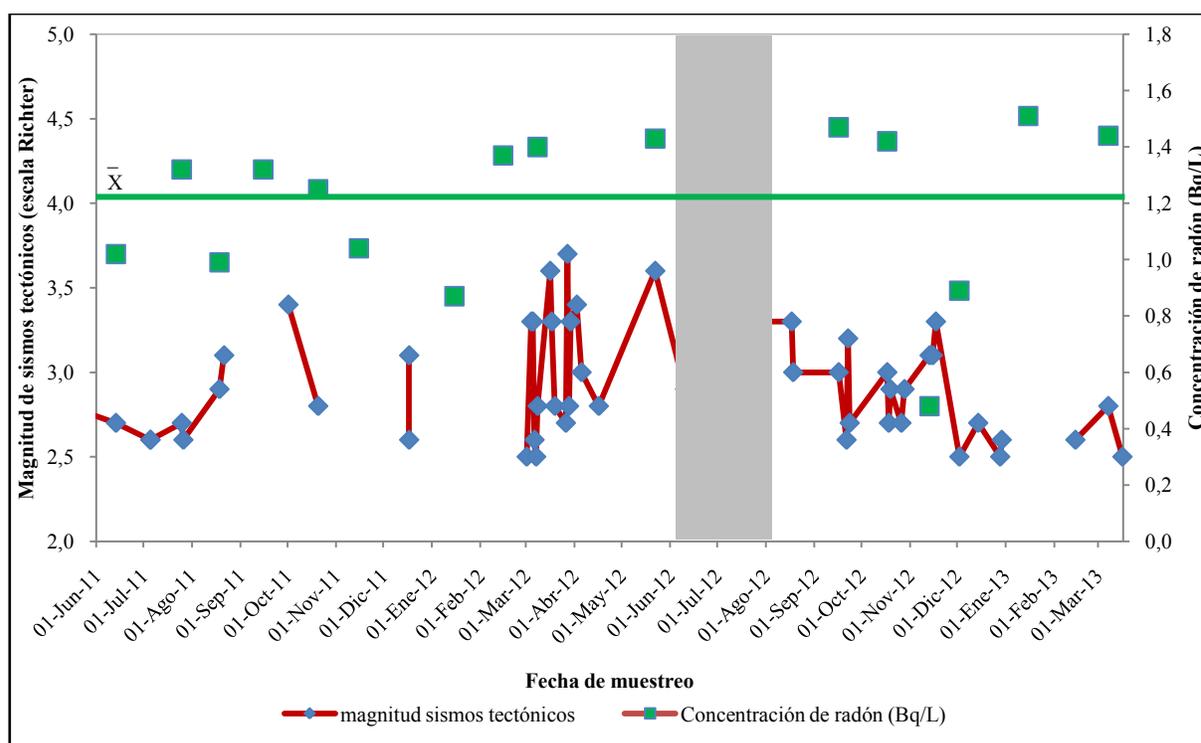
**Figura 47.** Comparación de la concentración de radón y los sismos tectónicos.

La mayor cantidad de eventos sísmicos tectónicos se registran durante el periodo de marzo a diciembre de 2012. El aumento registrado para el mes de marzo presenta el valor máximo en el gráfico con 16 eventos sísmicos con magnitudes entre los 2,5 a 3,7 en la escala Richter; presentando un aumento destacado, debido a que el mes anterior (febrero) registra cero eventos y el mes siguiente (abril) tan solo 3. Durante el mes de marzo no se registra un aumento en el contenido de radón que sobrepase una desviación estándar del valor promedio de 1,24 Bq/L. Desde enero de 2012 el contenido de radón viene en aumento, sin embargo esta tendencia en los contenidos de radón se repite al acercarse la época lluviosa.

Considerando una correlación (número que indica en qué grado existe relación lineal entre dos variables) del contenido de radón y los sismos tectónicos, para el periodo del año 2012,

evaluado bajo un t de Student, según la ecuación 24 (apartado 3.7.2), el resultado obtenido del valor del coeficiente de correlación ( $r$ ) da una tendencia positiva con  $r$  igual a 0,05, el cual no supera el valor de tabla de 2,12, por lo tanto, no hay correlación significativa entre las variables a un nivel de confianza del 95%.

La magnitud de los eventos sísmicos tectónicos es de importancia debido a que generalmente las anomalías en el contenido de radón se presentan con la ocurrencia de eventos de mayor magnitud. <sup>69</sup> Si bien el número total de eventos sísmicos es importante también lo es la magnitud de estos, debido a que un solo evento puede superar la magnitud de varios. La **Figura 48** muestra las magnitudes de los eventos sismo-tectónicos para la zona de interés de la cadena volcánica de El Salvador, durante el monitoreo.



**Figura 48.** Comparación de la concentración de radón y la magnitud de sismos tectónicos.

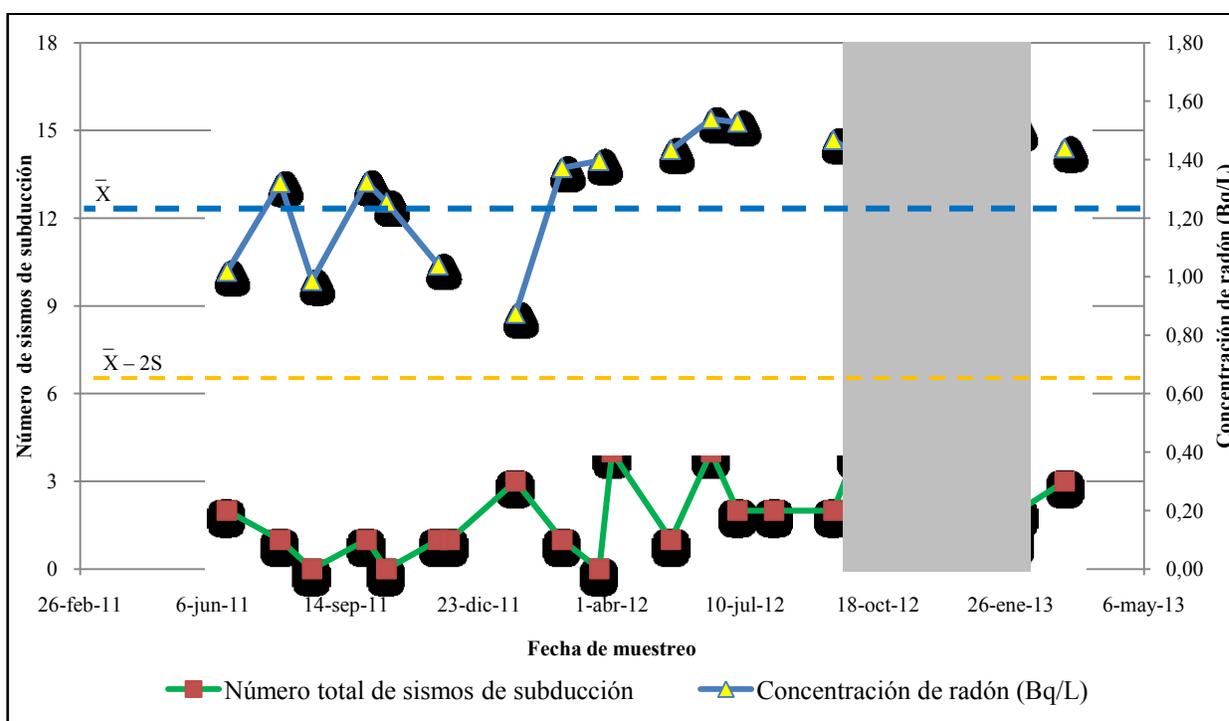
En el gráfico anterior, la línea de la magnitud de sismos tectónicos no es continua debido a que en algunos meses no se registró ningún evento. El evento de mayor magnitud se presenta para el mes de julio de 2012, sin embargo, no se muestran aumentos o disminuciones del contenido de radón antes, durante o después del sismo ubicado en la zona de Candelaria de la Frontera a 31 km de distancia del Cerro Pacho; sismicidad producida por la liberación de energía de la

falla noroeste de la zona occidental, que inicia desde el sitio mencionado y llega hasta el Complejo Volcánico de Santa Ana.

De lo anterior se concluye que, *no existe un aumento o disminución del contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho debido a los sismos tectónicos de la zona durante el periodo de monitoreo.*

### Relación del contenido de radón y los sismos de subducción

Sismos de subducción con distancias epicentrales entre los 25 a 150 km se comparan con el contenido de radón del Cerro Pacho, los datos se muestran en la **Figura 49**.

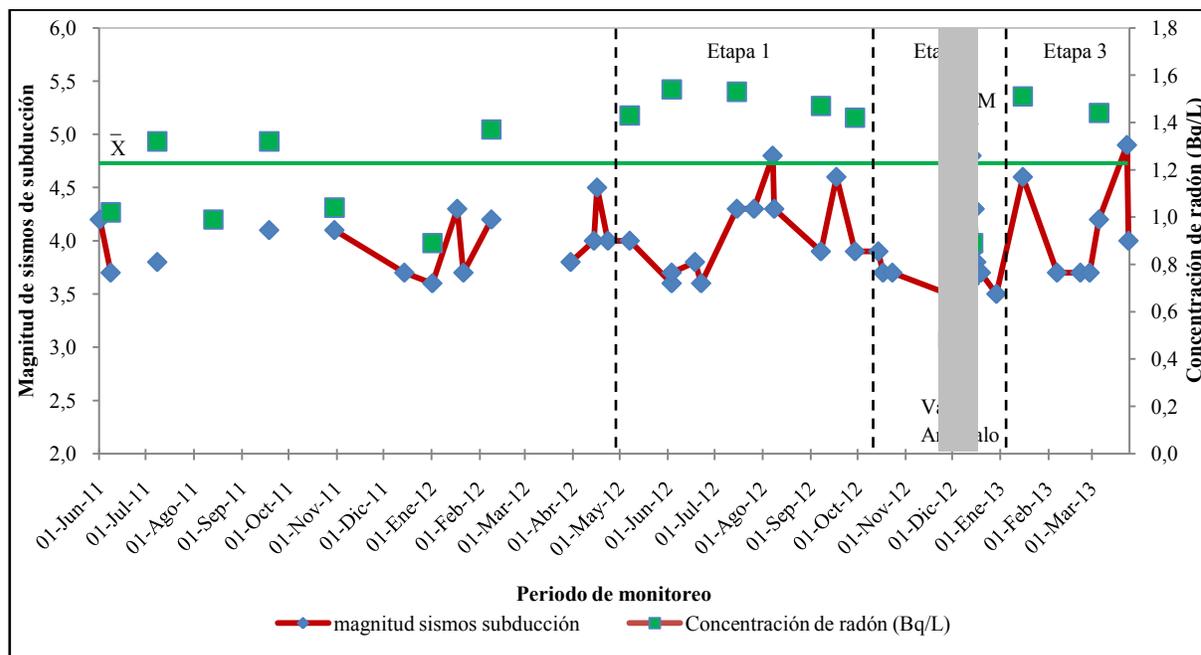


**Figura 49.** Comparación de la concentración de radón y los sismos de subducción.

Se registra un valor máximo de 12 eventos para los sismos de subducción en el mes de diciembre de 2012. Un mes antes se registra un valor anómalo, probado mediante prueba de Grubbs ( $G = 2,6$ ) superando el valor de tabla ( $G = 2,44$ ) con un nivel de confianza del 95 %. El contenido de radón llega hasta por debajo de  $-2s$ .

La correlación entre el contenido de radón y los sismos de subducción para el periodo de octubre de 2012 hasta marzo de 2013 se lleva a cabo, comprobando que no existe correlación significativa ( $r = 0,018$ ) a un nivel de confianza del 95%.

La magnitud de los sismos de subducción en comparación a los contenidos de radón se muestra en la **Figura 50**.



**Figura 50.** Comparación de la concentración de radón y la magnitud de sismos de subducción.

El mayor número de sismos de subducción al igual que las mayores magnitudes se registran para el mes de diciembre de 2012. Para el mes de noviembre se registra una anomalía en la concentración de radón, después de 34 días (zona sombreada en gráfico) se presenta el valor máximo en el gráfico con un sismo de 5,1 en la escala Richter, frente a la costa de Sonsonate con distancia epicentral de 143 km a la Caldera Coatepeque.

Anomalías en los contenidos de radón en acuíferos se han registrado a una distancia de 200 km con la ocurrencia de sismos de 5,2 y 4,2 en la escala Richter.<sup>28</sup> Por lo que a partir del número, magnitud y distancia del epicentro de los sismos registrados para el mes de diciembre de 2012, el valor anómalo de radón se comporta como precursor de dichos eventos.

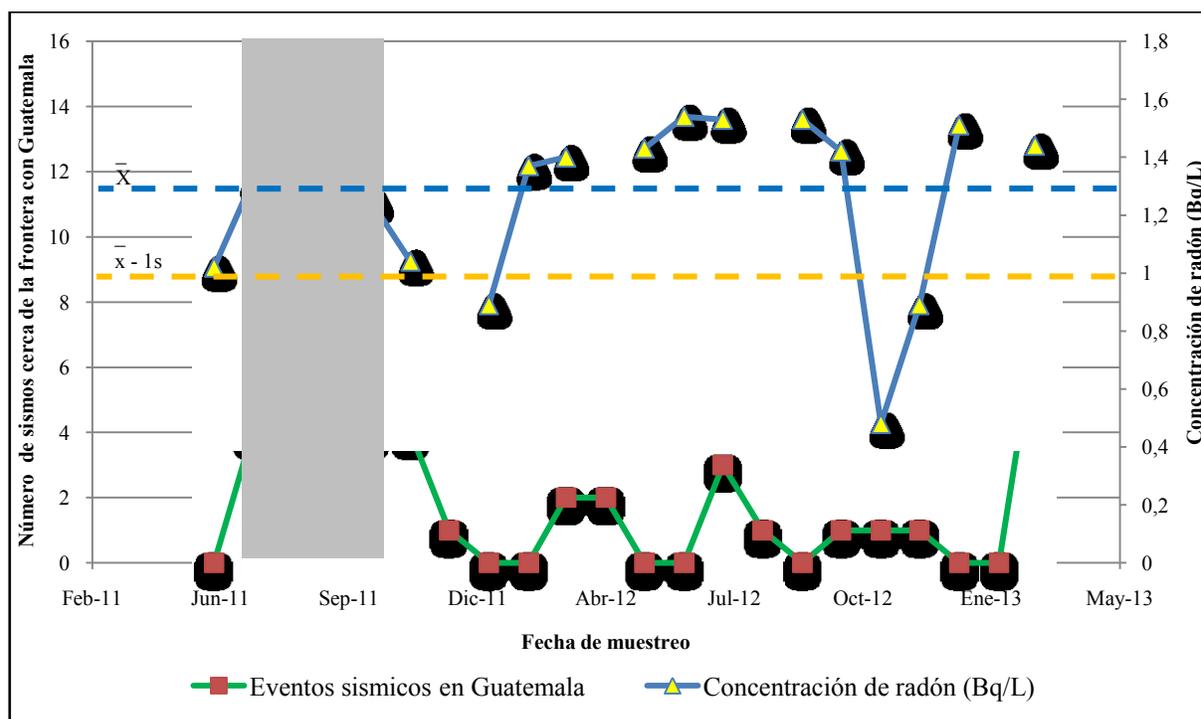
Variaciones en el contenido de radón a concentraciones bajas antes de eventos sísmicos se registran en la literatura, en donde el fenómeno tiene explicación a partir de las etapas identificadas en la **Figura 50**. En la etapa 1, la concentración de radón en el acuífero termal es estable y posiblemente exista una acumulación de tensiones tectónicas, que produzca un lento y constante aumento de la tensión efectiva (relación de la presión que existe entre cada partícula de suelo). Dependiendo de las condiciones geológicas del agua termal del Cerro

Pacho, la dilatación de las masas de rocas frágiles pueden ocurrir y producir una saturación de gas (compresión del gas en las fisuras de la roca que se produce antes de que el agua circundante lo llene). Durante la etapa 2 el radón en el agua termal se volatiliza mediante la fase gaseosa. La concentración de radón en el agua termal comienza a disminuir y alcanza un valor mínimo. La etapa 3 se inicia en el punto de la concentración mínima de radón, la saturación de agua en la grietas de la roca y poros comienza a aumentar de nuevo. En esta etapa, la concentración de radón en las aguas termales aumenta y se recupera a niveles previos antes del evento sísmico. El descenso de la concentración de radón puede ser causado por el movimiento de sacudida de la corteza de la zona del hipocentro del sismo.<sup>70</sup>

De lo anterior se concluye que, *durante el mes de noviembre de 2012 un valor anómalo del contenido de radón se registra como una posible señal precursora, 34 días antes del sismo de subducción de magnitud 5,1 en la escala Richter a 143 km de distancia de las aguas termales del Cerro Pacho.*

### Relación del contenido de radón y eventos sísmicos en Guatemala

En la **Figura 51** se compara el contenido de radón del Cerro Pacho y los eventos sísmicos tectónicos del territorio guatemalteco, datos tomados de las fichas de registro del **Anexo I**.

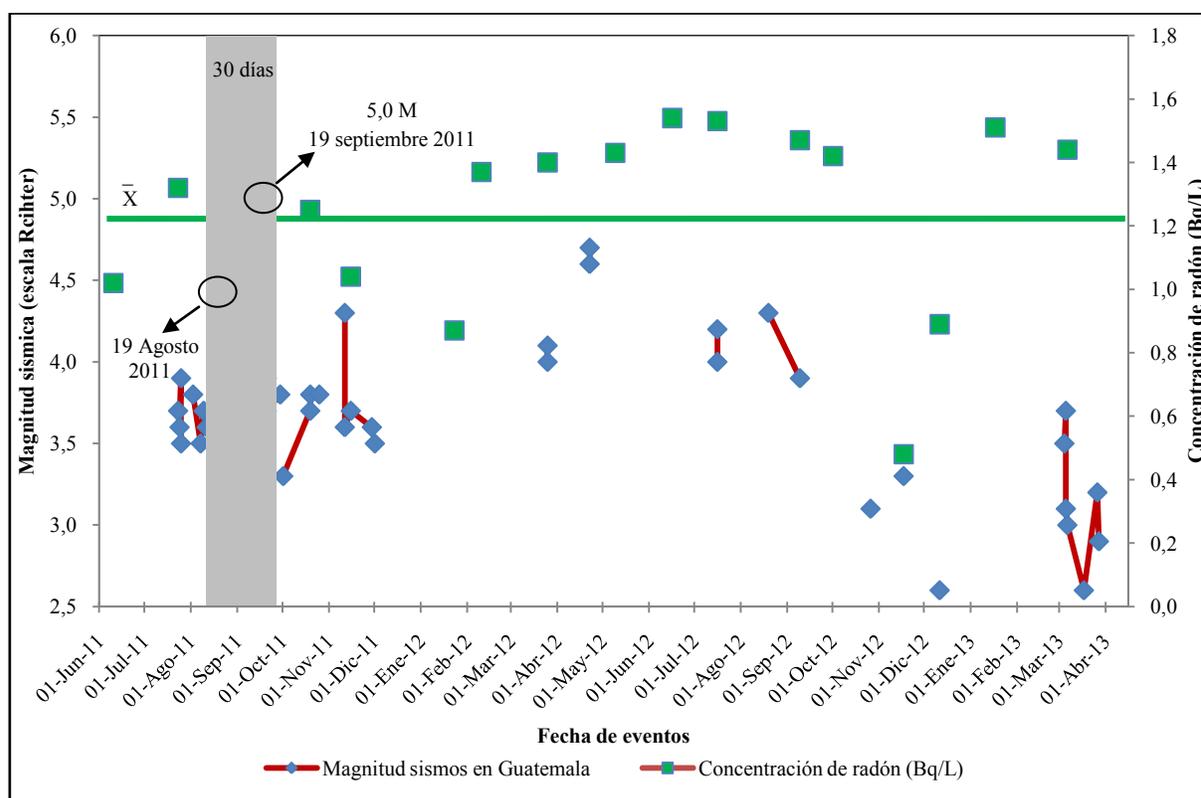


**Figura 51.** Comparación de la concentración de radón y los sismos en Guatemala.

Durante el periodo de monitoreo se registraron varios eventos sísmicos tectónicos principalmente en la región de la frontera con Guatemala, los cuales son percibidos por los sismógrafos de El Salvador. Se toma en cuenta estos eventos debido a que la literatura describe influencia de estos sobre las aguas de la Caldera Coatepeque, el cual puede producir un efecto colateral en el contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho.

Durante el segundo semestre de 2011 se registra el número mayor de eventos sísmico. Los aumentos de los sismos en agosto y septiembre de 2011 no reflejan aumentos en los contenidos de radón en las aguas termales del Cerro Pacho, debido a que el valor máximo de sismos para el mes de agosto registra una reducción en el contenido de radón, el cual no sobrepasa 1 desviación estándar del promedio.

La magnitud de los sismos en la región de Guatemala comparados con el contenido de radón del Cerro Pacho se muestra en la **Figura 52**.



**Figura 52.** Comparación de la magnitud de sismos en la región de Guatemala con los contenidos de radón del Cerro Pacho.

Durante el segundo semestre de 2011 se registran 39 eventos sísmicos con magnitudes entre los 2,6 a 5,0 en la escala Richter en la región suroeste de Guatemala, en el municipio de Chiquimulilla, en el departamento de Santa Rosa.

Durante los meses de junio a septiembre de 2011 la tendencia del contenido de radón es variable, sin embargo la tendencia para los mismos meses durante el año 2012 registran valores en aumento. El dato que desestabiliza la tendencia en el contenido de radón para el año 2011 es el registrado para el mes de agosto, en comparación al año 2012.

Durante los meses de agosto y septiembre de 2011 se registran 26 eventos sísmicos en la región de Chiquimulilla (Guatemala). En el mes de agosto la disminución de radón posiblemente tenga influencia de la actividad sísmica en dicha región, y en especial del evento sísmico tectónico con magnitud de 5,0 en la escala Richter a 89 km de distancia del Cerro Pacho, medido 30 días antes del evento (zona sombreada en el gráfico).

De lo anterior se puede concluir que, *la disminución del contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho para el mes de agosto de 2011 se presenta como una posible señal precursora 30 días antes del evento sísmico tectónico de magnitud 5,0 en la escala Richter en la región de Chiquimulilla (Guatemala) a 89 km de distancia del Cerro Pacho.*

Durante 2012 la actividad sísmica en Guatemala fue escasa, principalmente en la región cercana a la frontera con El Salvador. Reactivándose en marzo de 2013 (último mes de monitoreo del presente estudio) con sismos de magnitudes bajas en comparación a las magnitudes de los sismos durante 2011.

#### **4.1.3.2. Relación del contenido de radón con microsismos, sismos volcano-tectónicos y RSAM**

Debido a que el punto de monitoreo del Cerro Pacho se encuentra en una zona volcánica comprendida entre los volcanes Santa Ana, Izalco y Coatepeque, se analizan los microsismos (asociados a la presión de gases de la zona volcánica), sismos volcano-tectónicos (relacionados a la fractura de rocas por el desplazamiento de material magmático) y datos de RSAM (indicador de la actividad de la cámara magmática) registrados por el SNET.

El número total de microsismos y sismos volcano-tectónicos durante el periodo de monitoreo es de 3118, con magnitudes que van desde 1,0 hasta los 2,5 en la escala Richter. El resumen de los valores se muestra en la **Tabla 19**, obtenidos de las fichas de registro del **Anexo I**.

**Tabla 19.** Registro mensual de microsismos y sismos volcano-tectónicos

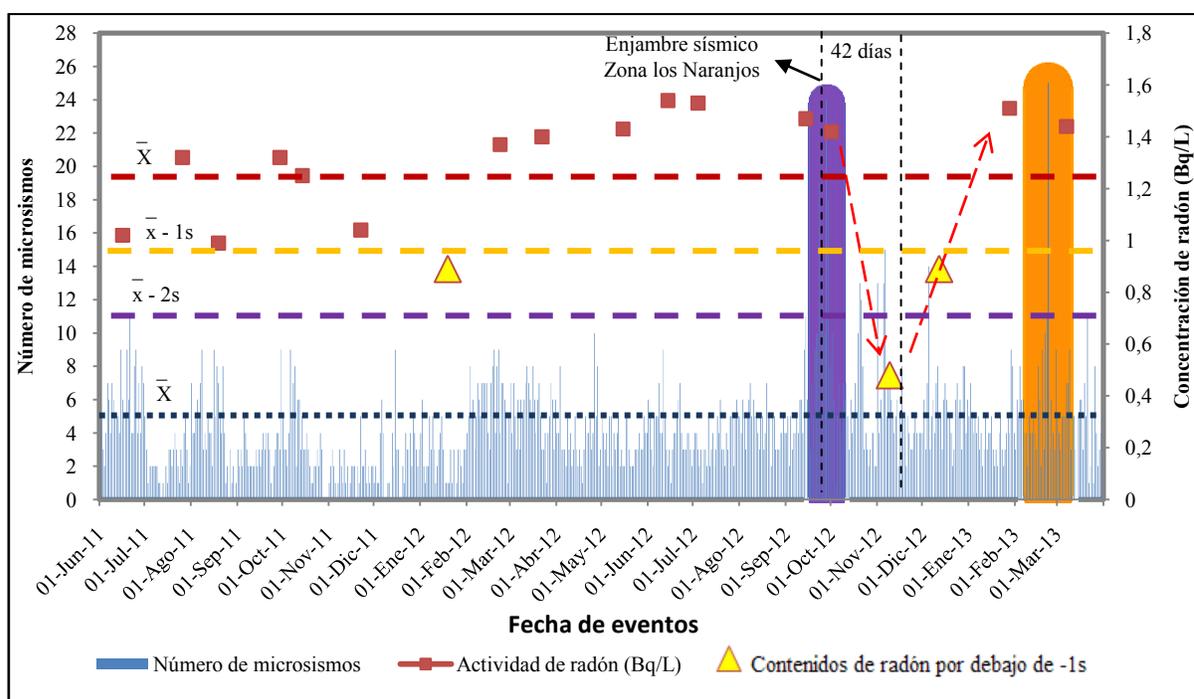
Fecha de muestreo	Concentración de radón (Bq/L)	Eventos microsísmicos	Sismos volcano-tectónicos	Número total de microsismos y sismos volcano-tectónicos
16-jun-2011	1,02	178	16	194
26-jul-2011	1,32	68	79	147
19-ago-2011	0,99	121	2	123
29-sep-2011	1,32	89	9	98
14-oct-2011	1,25	103	15	118
22-nov-2011	1,04	52	3	55
Dic-2011	---	75	7	82
19-ene-2012	0,87	78	11	89
23-feb-2012	1,37	172	6	178
22-mar-2012	1,40	163	12	175
Abr-2012	---	116	5	121
15-may-2012	1,43	106	11	117
14-jun-2012	1,54	124	10	134
4-jul-2012	1,53	110	18	128
Ago-2012	---	139	6	145
14-sep-2012	1,47	243	27	270
1-oct-2012	1,42	114	7	121
9-nov-2012	0,48	168	4	172
12-dic-2012	0,89	175	7	182
28-ene-2013	1,51	129	13	142
Feb-2013	---	161	16	177
7-mar-2013	1,44	144	6	150

El número de eventos registrados durante el periodo de monitoreo confirma que la zona es volcánicamente activa, el número mayor de sismos lo registra la actividad microsísmica con 2828 y la actividad volcano-tectónica con 290. A pesar de la presencia de actividad volcánica considerable, no se ha podido demostrar a un nivel de confianza del 95%, ( $r = 0,06$  y  $r = 0,09$ ,

respectivamente) una correlación para la microsismicidad y la sismicidad volcano-tectónica con los datos del monitoreo del contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho.

### Relación del contenido de radón y la microsismicidad

Debido a que la concentración de la actividad de radón en aguas termales del Cerro Pacho no se correlaciona proporcionalmente con el número de microsismos mensuales, se lleva a cabo un análisis de las señales del contenido de radón fuera de  $-1s$ . La microsismicidad diaria durante el periodo de monitoreo se compara con la actividad de radón del Cerro Pacho en la **Figura 53**.



**Figura 53.** Comparación del número de microsismos diarios con la actividad de radón mensual.

El gráfico de la **Figura 53** muestra las variaciones de la microsismicidad diaria registradas por la estación San Blas en las faldas del volcán Santa Ana. Los puntos con forma de triángulo amarillo, se diferencian para indicar las actividad de radón por debajo de  $-1s$ . Al comparar dichos puntos con el número de microsismos se muestra que, para la fecha de enero de 2012, un mes después se registra un aumento en el número de evento de un promedio de 4 a 8, sin embargo el aumento es leve y vuelve a disminuir para los siguientes meses.

El siguiente punto que llega hasta por debajo de  $-2s$  (valor anómalo estadísticamente) corresponde al mes de noviembre de 2012. El 26 de septiembre de 2012 se registra un

aumento en el número de microsismos con un máximo de 24 eventos registrados (línea con resplandor morado) con magnitudes entre los 1,4 y 2,8 en la escala Richter, 2 días después del enjambre sísmico en Los Naranjos. El promedio de la microsismicidad se elevó de 8 a 12 eventos.

El aumento en el número de microsismos producto del enjambre sísmico a finales del mes de septiembre de 2012, no refleja un aumento de radón en las aguas termales un mes antes o durante de la medición. Caso contrario, para el mes de septiembre se produjo un aumento en el contenido de radón en suelo, registrado por el IV-UES en la zona de San Blas y El Refugio en el volcán Santa Ana [*conversación privada Licdo. Rodolfo Olmos, 2012*].

Después del aumento de la microsismicidad a finales de septiembre, 5 días después se realiza el muestreo correspondiente al mes de octubre, mostrando un contenido de radón similar. La microsismicidad de la zona aumento el promedio de 7 a 12 en los meses de octubre y noviembre. Y 3 días antes de la anomalía de radón del mes de noviembre se registra un incremento de los microsismos de 7 a 15. La anomalía del contenido de radón posiblemente tenga influencia del aumento de la microsismicidad en la zona post-sismos.

De lo anterior se puede concluir que, *la anomalía en el contenido de radón en las aguas termales del Cerro pacho para el mes de noviembre de 2012, se presenta como una posible señal post-sismos, 42 días después del enjambre sísmico en la zona de los Naranjos.*

El siguiente punto por debajo de 1s corresponde al mes de diciembre de 2012, tiene eventos microsismicos con un incremento de 6 a 15 eventos 2 días antes de la medición de radón, lo que podría reflejar una señal post-microsismos. El contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho luego de la disminución para el mes de noviembre aumenta hasta llegar al mes de enero de 2013 a niveles normales de comportamiento.

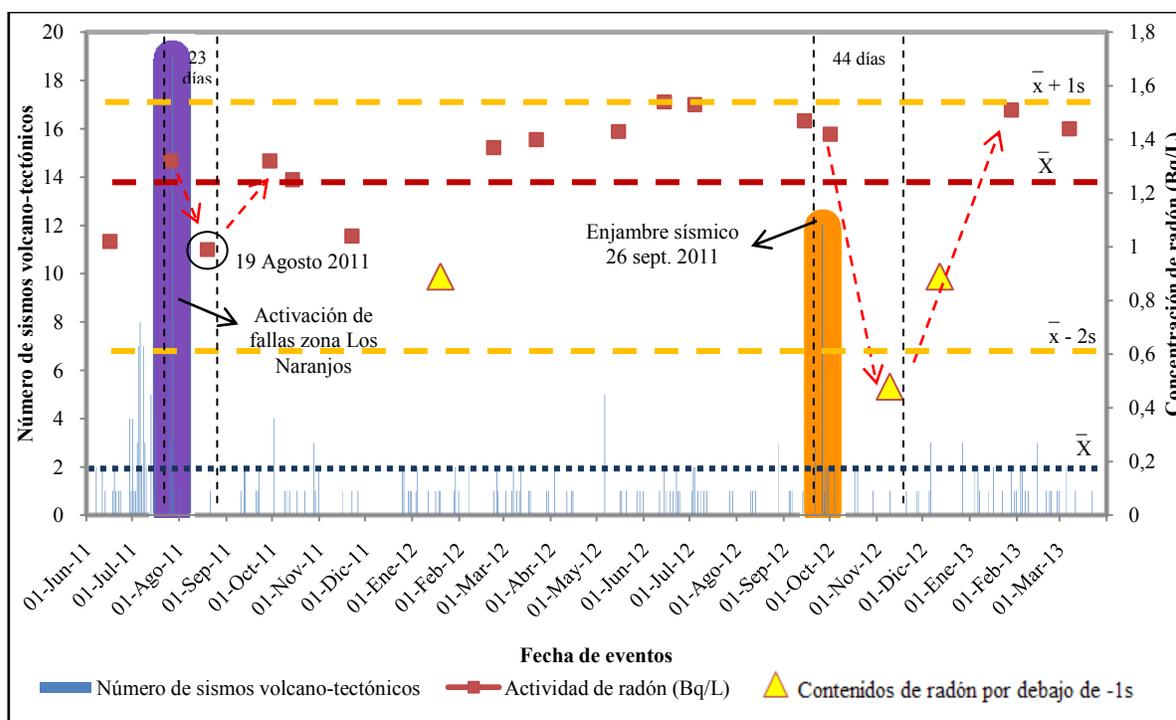
Para el mes de febrero de 2013 se registran 25 microsismos (línea resplandor naranja), debido al ascenso de gases al sistema hidrotermal del volcán Santa Ana. Aumento de la microsismicidad que posiblemente tenga la misma tendencia de reducción del contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho.

Por lo que, *es necesario continuar con el monitoreo de radón en El Cerro pacho para verificar la tendencia de este ante eventos microsísmicos de la zona.*

## Relación del contenido de radón y los sismos volcano-tectónicos

La **Figura 54** muestra la comparación de la sismicidad volcano-tectónica y el contenido de radón monitoreado durante el periodo de medición. La línea con resplandor morado, correspondiente a un aumento de un promedio de 7 a 19 sismos volcano-tectónicos, producto de la activación de las fallas geológicas en la zona de los Naranjos (aprox. Unos 15 km del Cerro Pacho) a finales del mes de julio de 2011. Durante el mes del aumento el contenido de radón se encuentra dentro del parámetro de 1 desviación estándar.

Comparando los meses de junio a octubre del año 2011 y 2012, este último año, muestra valores del contenido de radón que forman una cresta en el gráfico, mostrando un aumento y progresivamente disminuciones leves; para el año 2011 se presenta una condición similar, sin embargo, el mes de agosto presenta una reducción, mostrando una señal que es posible se deba al aumento de la actividad sismo volcano-tectónica. La señal se inicia desde principios del mes de julio y finaliza la liberación de energía el 27 de julio con 19 sismos volcano-tectónicos (con magnitud entre los 1,0 a 2,3 en la escala Richter), para luego regresar a valores rondando un promedio de 2 eventos (actividad normal).



**Figura 54.** Comparación del número de sismos volcano-tectónicos diarios con la actividad de radón mensual.

Después del aumento de los sismos volcano-tectónicos a finales de julio de 2011 el contenido de radón en Cerro Pacho disminuye, recuperando su valor normal un mes después. Dicha disminución puede tener influencia de la sismicidad volcano tectónica, 23 días después del evento. Por lo que, la disminución de radón en El Cerro Pacho para el mes de agosto de 2011 se presenta como una posible señal post-sismos.

El primer valor por debajo de 1s, correspondiente al mes de enero de 2012, no refleja incidencia antes ni después de sismos volcano-tectónicos ya que los promedios se mantienen en normalidad. Durante el 26 de septiembre de 2012 se registra un enjambre sísmico en el sector noroeste del volcán Santa Ana a 12 km del Cerro Pacho, lo que provoca un aumento en la fractura de rocas que indica actividad sismo volcano-tectónica, produciendo 12 eventos con magnitudes entre 1,4 y 2,8 en la escala Richter (línea resplandor naranja). Después de 44 días se genera una anomalía en el contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho.

El enjambre a finales de septiembre de 2012 genera un aumento del número de microsismos y sismos volcano-tectónicos; la señal anómala del contenido de radón para el mes de noviembre indica una señal post-sismos.

*De lo anterior se concluye que, la anomalía en el contenido de radón para el mes de noviembre de 2012, posiblemente tenga influencia del aumento en el número de microsismos y sismos volcano-tectónicos registrados 40 días antes, por lo que el contenido de radón del Cerro Pacho se presenta como una señal post-sísmica a la actividad volcánica de la zona.*

Las disminuciones del contenido de radón después de actividad sísmica o volcánica tiene explicación a partir de las siguientes teorías:

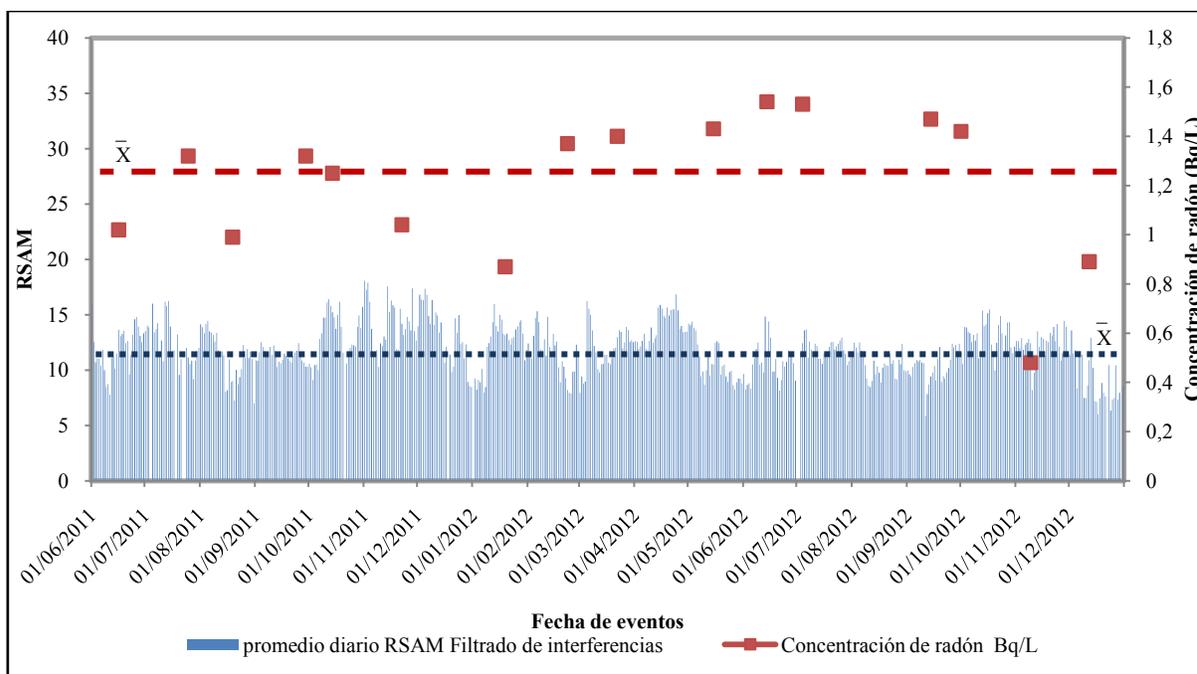
- El movimiento del gas es causado por los cambios en las tensiones de compresión y expansión en la zona sísmica. Estos cambios ocasionan el movimiento de ciertos fluidos (gases, agua, vapor) que transportan el radón hacia la superficie del suelo o hacia las capas internas de la Tierra, provocando, en ambos casos, una anomalía en la concentración de este gas en el subsuelo (Birchard, 1980; Fleisher, 1997; King, 1980; Steele, 1981).<sup>18</sup>
- Los esfuerzos que actúan sobre las rocas pueden abrir o cerrar parcialmente los poros de éstas, a través de los cuales circula el agua subterránea. Una mayor o menor circulación de agua o, más probablemente, su circulación por caminos nuevos, puede resultar en un cambio de la cantidad de radón disuelta en ella; por lo tanto, cambios en el nivel de radón

en el agua o en las rocas pueden indicar cambios en los esfuerzos. Se ha observado ocurrencia de sismos después de que el contenido de radón, tras aumentar paulatinamente durante años, presenta un cambio súbito durante unos meses.<sup>71</sup>

Lo anterior explica cómo ante actividad sísmica la anomalía puede darse en un aumento o disminución en el contenido de radón, este último caso, es el que se presenta durante el periodo de monitoreo de radón en las aguas termales del Cerro Pacho, aplicando la técnica de centelleo líquido.

### Relación del contenido de radón y RSAM

Un indicador de la actividad de la cámara magmática se registra mediante el parámetro del RSAM (Real-Time Seismic-Amplitude Measurement System). Para los valores normales del volcán Santa Ana se registran promedios normales por debajo de 20 unidades, para el caso cuando sucedió la erupción volcánica del 01 de octubre de 2012 los valores registraron un aumento en tres veces su valor, registrando valores en promedio de 60 unidades y aún mayores.<sup>54</sup> Una comparación del contenido de radón con los valores de RSAM se muestra en la **Figura 55**.



**Figura 55.** Comparación de RSAM de zona volcánica con la actividad de  $^{222}\text{Rn}$  en El Cerro Pacho.

El gráfico de la figura anterior muestra valores normales para la medición de RSAM de la zona volcánica; los valores de RSAM tienen un promedio de 12 y varían generalmente entre 8 y 16 unidades. A pesar de haberse registrado eventos sísmicos y aún enjambres en la zona, no se muestran en el gráfico valores altos de RSAM principalmente para los meses de julio de 2011 y septiembre de 2012, en comparación a los gráficos de microsismicidad y sismicidad volcano-tectónica, por lo que, a partir de la metodología del monitoreo discreto de radón en las aguas termales de Cerro Pacho no se logra identificar cambios tangibles para las condiciones de la cámara magmática de la zona.

La interpretación de los datos que se obtiene del contenido de radón y la actividad sísmica, es bastante compleja, pues existen diversos parámetros externos que influyen en la emanación de este gas.<sup>68</sup> Además el mecanismo de relación de eventos sísmicos lejanos y la variación de la actividad de radón en suelo y agua subterránea es controversial.<sup>72</sup> Por lo consiguiente, *es necesario seguir con el monitoreo de la zona para obtener un conjunto mayor de datos los cuales puedan generar más información del comportamiento del contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho, ante actividad sísmica y/o volcánica.*

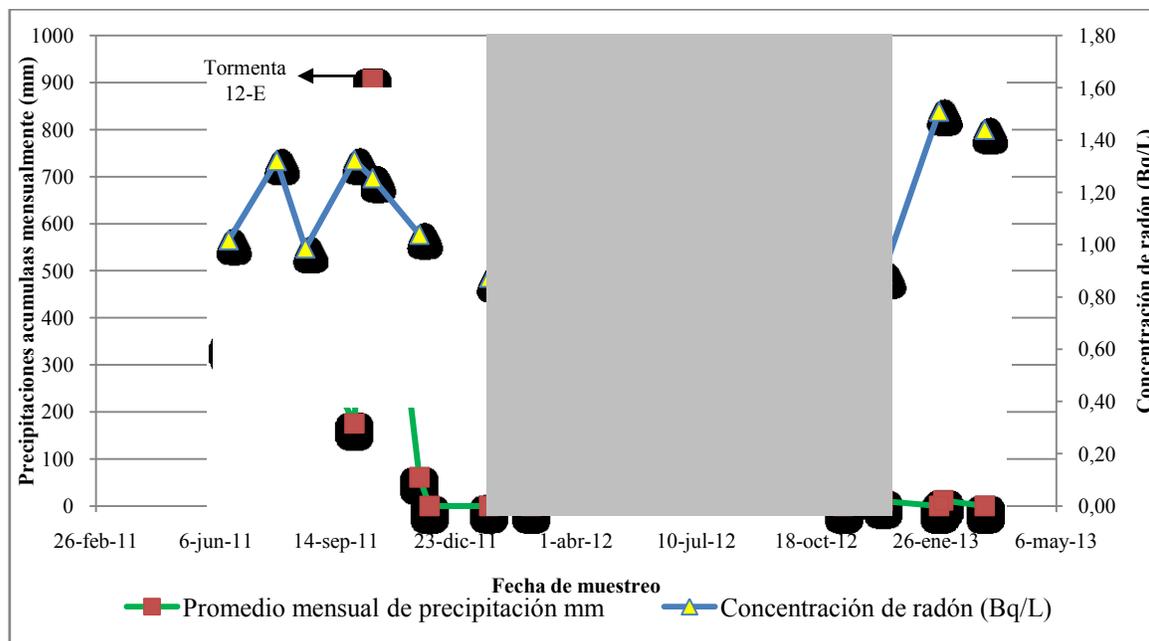
#### **4.1.3.3. Relación del contenido de radón con lluvia, cloruros, pH y TDS**

El siguiente apartado muestra la relación de la concentración de radón en El Cerro Pacho durante el periodo de julio de 2012 hasta marzo de 2013 con respecto a las precipitaciones, cloruros, pH y TDS. Dichas mediciones sobrepasan los objetivos planteados en la presente investigación, sin embargo, se realizaron como un complemento adicional debido a la relevancia que otros estudios les dan para su aplicación en el monitoreo volcánico.

#### **Relación del contenido de radón y la lluvia**

Se evalúa la cantidad de precipitación acumulada (lluvia) en la zona del Cerro Pacho, debido a que la presión atmosférica y la precipitación son los parámetros que presentan mayor influencia sobre los contenidos de radón.<sup>68</sup> La **Figura 56** muestra la tendencia de las precipitaciones mensuales en la zona de la Caldera Coatepeque [valores reportados por María Araujo, conversación privada por e-mail, SNET, 2013]. Se observa que la época lluviosa registra un alza en los valores de precipitaciones y la época seca una disminución, de igual forma se comportan los contenidos de radón.

El valor máximo en el gráfico corresponde a las precipitaciones acumuladas durante la tormenta 12-E en octubre de 2011, la cual dejó gran cantidad de lluvia en todo el país. El valor de radón de este mes se midió unos días antes del inicio de la tormenta, por lo que no se evidencia alguna variación drástica durante tal evento, el siguiente mes presenta una disminución, periodo similar en 2012, lo que indica que la época seca produce disminuciones del contenido de radón.



**Figura 56.** Comparación de la concentración de radón y la precipitación mensual acumulada de la zona.

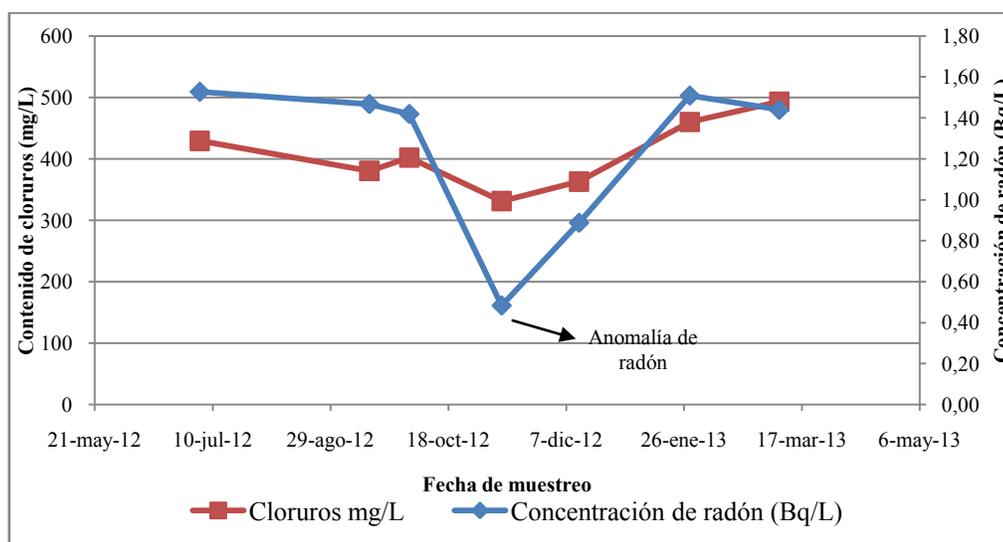
El valor del coeficiente de correlación del contenido de radón y las precipitaciones acumuladas para el año 2012 (zona sombreada en el gráfico) da un valor ( $t_{cal} = 2,42$ ) por arriba del valor de tabla ( $t_{critico} = 2,23$ ) para determinar una relación lineal a un nivel de confianza del 95 % ( $r = 0,65$ ). Por lo que, *las precipitaciones tienen influencia significativa sobre el contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho para el año 2012.*

### Relación del contenido de radón y los cloruros

Paralelamente, durante los meses de julio de 2012 hasta marzo de 2013 se mide el contenido de cloruros (mg/L) en las aguas termales del Cerro Pacho.

Una comparación entre los contenidos de radón y los cloruros se muestran en la **Figura 57**. A pesar de que no se lleva a cabo el monitoreo de durante el mes de agosto de 2012 y febrero de

2013, una línea cruza por todos los puntos del gráfico de cada variable, para conocer el comportamiento general.



**Figura 57.** Comparación de la concentración de radón y el contenido de cloruros.

El gráfico muestra la tendencia para ambos parámetros, se observa una disminución de cloruros (analizados por método argentométrico) para la señal anómala del monitoreo de radón del mes de noviembre de 2012. La correlación para los contenidos de radón y los cloruros ( $r = 0,7592$ ) probada mediante una prueba de significación t-Student, reportan un valor de t calculado mayor al valor de t tabulado ( $t_{\text{cal}} = 2,61 > t_{\text{tab}} = 2,36$ ). Por lo que, *durante el periodo de monitoreo el contenido de radón y de iones cloruros tiene una correlación significativa a un nivel de confianza del 95%*.

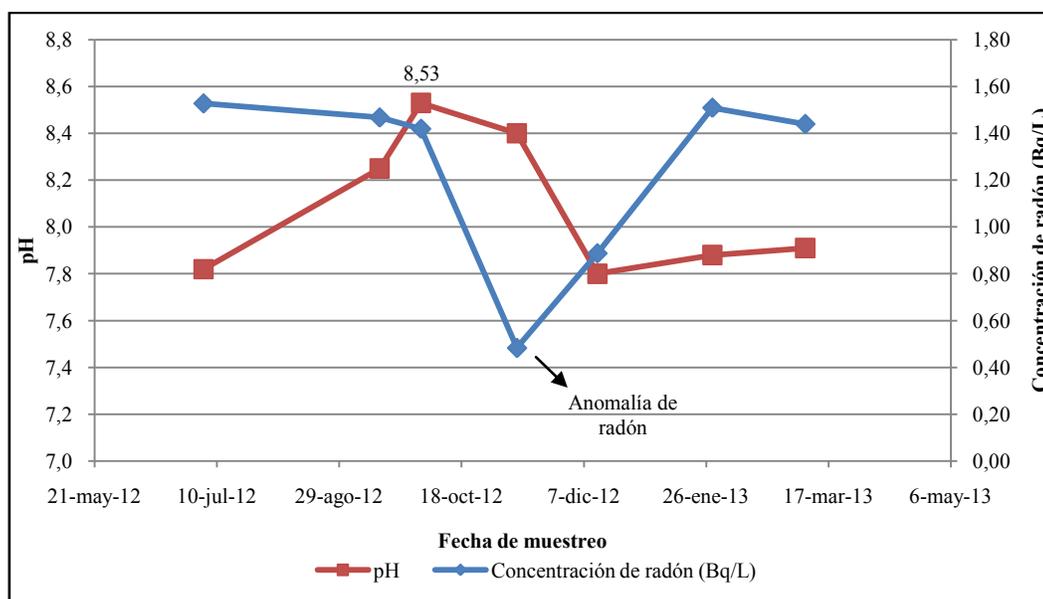
Variaciones en los contenidos de cloruros con respecto a los promedios fueron registradas por el IV-UES en las aguas termales del Cerro Pacho un mes antes de la erupción del 01 de octubre de 2005, registrando una disminución de 200 mg/L del valor promedio de 450 mg/L [conversación privada Licdo. Renán Funes, marzo 2013].

En un estudio realizado en New Hampshire (USA) se analizaron los contenidos de radón y sus predecesores ( $^{238}\text{U}$  y  $^{226}\text{Ra}$ ) junto a variables como hierro y cloruros en aguas subterráneas, encontrando una correlación significativa para los contenidos de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y cloruros ( $r = 0,802$ ), concluyendo que la correlación con cloruro es difícil de explicar. <sup>73</sup>

La anomalía de la concentración de radón de noviembre de 2012 puede deberse a cambios en los sistemas de flujo de las aguas subterráneas o vías de apertura hacia capas internas de la Tierra que pudieron variar los contenidos de materiales disueltos o minerales en el agua termal descargada hacia la Caldera Coatepeque, lo que produjo una disminución en el contenido de radón y colateralmente los de iones cloruros.

### Relación del contenido de radón y el pH

Paralelamente, se mide *in situ* el pH a una temperatura de 60°C del agua termal del Cerro Pacho durante los muestreos de julio de 2012 a marzo de 2013. Los datos se muestran en la **Figura 58**.



**Figura 58.** Comparación del contenido de radón en El Cerro Pacho y el pH

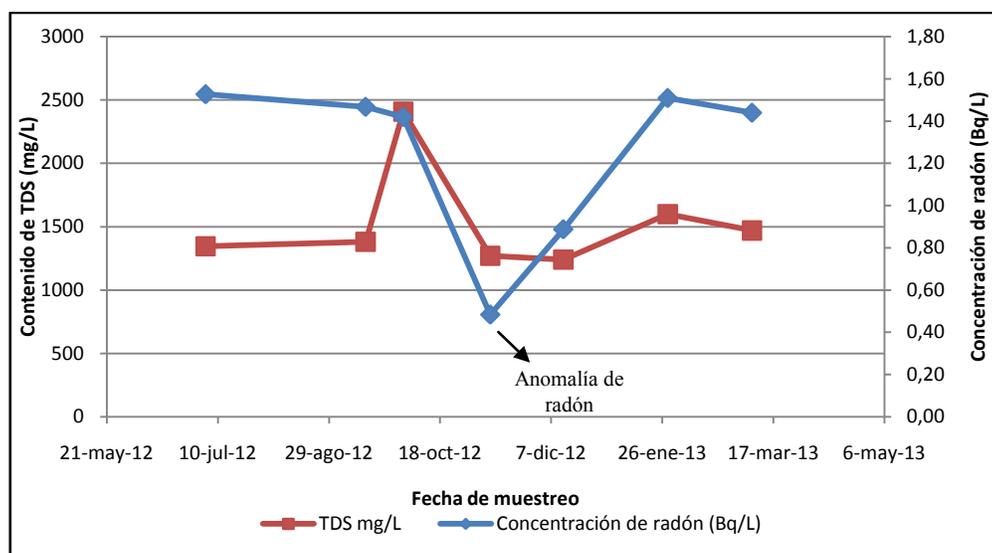
El comportamiento normal del pH durante el periodo de monitoreo es entre los 7,8 a 8,0. El gráfico anterior muestra que desde el mes de Julio los valores de pH incrementan su valor hasta un máximo de 8,53 para el mes de octubre de 2012. Para el mes de la anomalía de radón el pH desciende a 8,4 y posteriormente regresa a los niveles de medición promedio.

La disminución de pH a condiciones básicas indica la presencia de compuestos con grupos hidróxidos (OH<sup>-</sup>) y posiblemente la formación de algunos óxidos con los elementos que contiene el agua termal del Cerro Pacho, de acuerdo a la **Tabla 21** (apartado 5.5.1).

La Medición *in situ* del oxígeno disuelto (OD) en el agua termal del Cerro Pacho se realizó mediante un electrodo selectivo, para el mes de octubre de 2012 los valores del OD registraron un aumento de 7,01 mg/L en comparación a la medición de julio del mismo año de 2,57 mg/L. El aumento de OD tiene relación con el aumento del pH dando lugar a la presencia de especies hidróxidos y óxidos en las aguas termales del Cerro Pacho, para el mes de octubre de 2012.

### Relación del contenido de radón y los TDS

Paralelamente, se analizan los contenidos de los sólidos totales disueltos (TDS), mediante los residuos de la muestra evaporada. La **Figura 59** muestra una comparación entre los contenidos de radón y los TDS.



**Figura 59.** Comparación de la concentración de radón y el contenido de sólidos totales disueltos.

Contrario a los cloruros, el contenido de los TDS no disminuyen en septiembre de 2012 cuando disminuye el contenido de radón en las aguas termales del Cerro Pacho, sino que su comportamiento para dicho mes tiene valores comparables al promedio normal monitoreado; la señal anómala sucede un mes antes de la reducción, elevándose los contenidos de TDS en casi 1000 mg/L. El muestreo para el mes de octubre de 2012 se lleva a cabo el primer día del mes, 5 días después del enjambre sísmico del 26 de septiembre que produjo un aumento de los microsismos y los sismos volcano-tectónicos.

En el monitoreo del 01 de octubre de 2012 el contenido de cloruros se encuentran en el promedio (ver **Figura 57**), por lo que el aumento en los TDS se debe a contenidos de sales con

presencia de iones hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y otras especies identificadas en la **Tabla 13** (apartado 5.5.1), congruentes al aumento de pH registrado.

Caso similar sucedió en el estudio de los contenidos de TDS y conductividad en el Himalaya (India) monitoreados como precursores de terremotos en 2010, encontrando anomalías de TDS de 1 y 2 mg/L por arriba del promedio de 1,6 mg/L durante eventos sísmicos desde 2,5 de magnitud en la escala Richter. Comprobando que el monitoreo de los TDS y conductividad provee información importante durante la actividad sísmica de la zona.<sup>69</sup> *Es importante dar continuidad a las mediciones de cloruros, pH y TDS, para evaluar si las tendencias observadas en la presente investigación se repiten a lo largo de nuevos eventos sísmicos, con el fin de complementar con más herramientas el monitoreo volcánico de la zona.*

#### 4.2. ANÁLISIS DE RADIO EN EL CERRO PACHO

Paralelamente al monitoreo de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en las aguas termales del Cerro Pacho, se realizan los muestreos mensuales del contenido de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) durante los meses de enero a diciembre del año 2012. La **Tabla 20** muestra las concentraciones encontradas. A pesar de que se registran variaciones en las concentraciones de radio en las aguas termales del Cerro Pacho, todos los valores registrados se encuentran por debajo del límite de detección de 4,2 mBq/L.

**Tabla 20.** Contenido de radio en las aguas termales del Cerro Pacho.

Fecha de muestreo	Concentración de la actividad de radio (mBq/L)	Incertidumbre (mBq/L)	tSIE
19-Ene-2012	1,03	0,08	778
23-Feb-2012	2,35	0,08	735
22-Mar-2012	2,05	0,08	728
Abr-2012	Muestreo no realizado por problemas técnicos		
15-May-2012	3,01	0,08	698
14-Jun-2012	1,77	0,08	720
04-Jul-2012	2,65	0,08	703
Ago-2012	Muestreo no realizado por problemas técnicos		
14-Sept-2012	2,79	0,08	725
01-Oct-2012	2,18	0,08	708
09-Nov-2012	2,82	0,08	712
12-Dic-2012	2,08	0,08	723

No se pudo comprobar la presencia de radio por arriba del límite de detección del método utilizado. Por lo tanto, no se puede afirmar que no hay radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en las aguas termales del Cerro Pacho, sino que, *la metodología utilizada no es sensible a los posibles contenidos de radio disueltos en el acuífero. Por lo que, la cuantificación de radio en las aguas termales del Cerro Pacho durante el año 2012 no ha dado resultados que permitan establecer que se ha producido la detección de actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) con un nivel de confianza del 95%.*

A pesar de la comprobación de la presencia de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en las aguas termales del Cerro Pacho no se pudo determinar la presencia de su predecesor el radio ( $^{226}\text{Ra}$ ), lo anterior evidencia que en un acuífero es más fácil la movilidad de los gases que de los iones en disolución. Caso similar se encuentran un acuífero cercano a una falla geológica en la Comunidad Guayabo Abajo en las faldas del volcán Turrialba, Costa Rica; utilizando un equipo portátil para la medición RAD-AQUA acoplado al RAD7, se encontraron contenidos de radón de  $23 \pm 7$  Bq/L y concentración de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) menores a 0,1 Bq/L [conversación privada Arnold Molina, CICANUM-UCR, 2013].

En algunos estudios han encontrado correlaciones significativas de radio con cloruros ( $r = 0,892$ ) en aguas subterráneas; en aguas con alto contenido de iones cloruros (ej. Salmueras) los contenidos de radio son del orden de 10 a varios cientos de Bq/L, ya que puede ocurrir la formación de complejos con el ión cloruro, además, se ha comprobado que la movilidad del radio es mayor en condiciones reductoras por la formación de complejos coloidales.<sup>73</sup> Así también, se registra un alza en el contenido de radio a valores de pH menores de 4,5 y correlaciones significativas con los TDS.<sup>36,31</sup>

#### **4.3. ANÁLISIS DE METODOLOGÍA DE RADÓN EN AGUA**

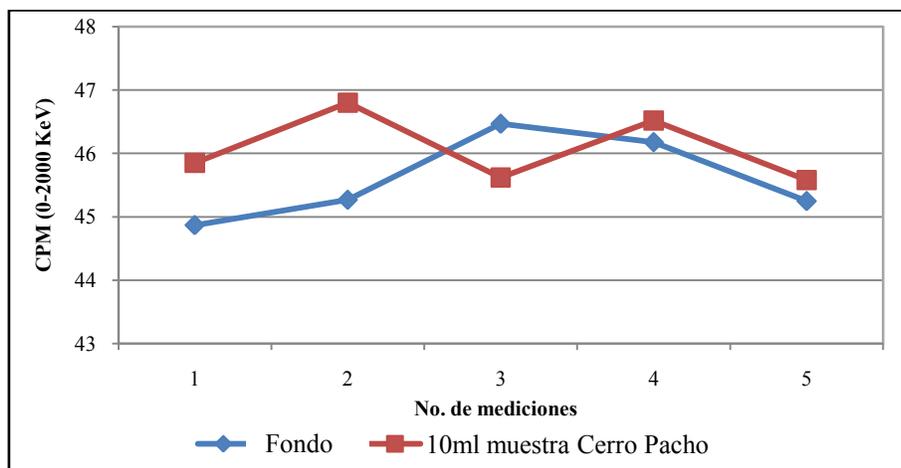
En el siguiente subcapítulo se da a conocer la metodología implementada y adaptada para la determinación de radón en las aguas termales del Cerro Pacho. Se inicia con las modificaciones debido al cambio de matriz, el volumen de muestra, el tipo de vial de centelleo a utilizar, la mezcla del coctel centellador, etc. Posteriormente se dan a conocer los resultados de una validación preliminar con el fin dar a conocer que la metodología empleada es adecuada a los propósitos.

### 4.3.1. Modificaciones

El método ASTM D5072-09 implementa una metodología orientada hacia el análisis de radón en matrices de agua potable, define un límite de volumen de muestra, sistema de muestreo y de medición que difiere de las condiciones en la presente investigación, por lo que, se realizan modificaciones con el objetivo de adaptar la metodología a las condiciones adecuadas de cada proceso. Se realizan una serie de modificaciones y pruebas para los pasos sistemáticos de la metodología que carecen de especificaciones, para obtener resultados adecuados.

#### 4.3.1.1. Volumen de muestra

La implementación de la norma ASTM D5072-09 para radón en agua se desarrolla de acuerdo a la metodología que describe. La muestra se mide en todo el espectro energético del equipo de centelleo líquido (0-2000 KeV); uno de los problemas iniciales al registrar los CPM de la muestra es el resultado de conteos muy cercanos al “fondo”, como se observa en la **Figura 60**.

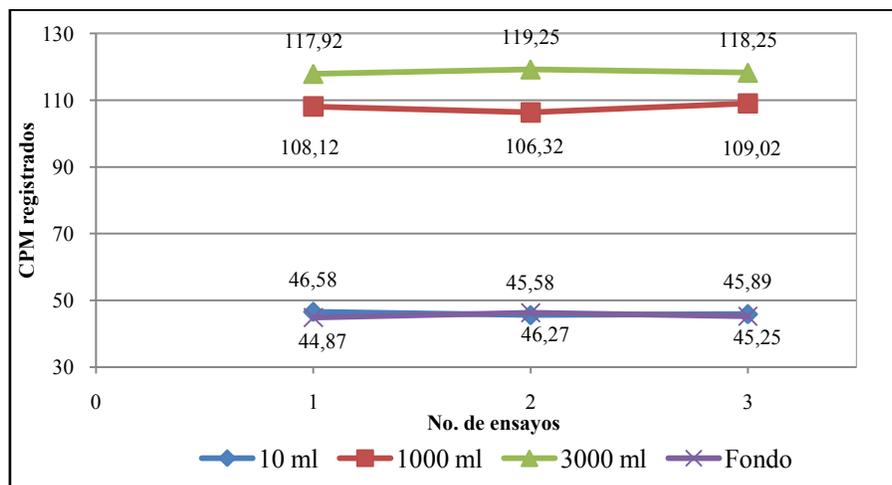


**Figura 60.** Comparación del fondo con volumen de muestra de 10 mL

La gráfica anterior revela que seguir el método normalizado para radón en agua con el volumen de 10 ml de muestra no es viable, debido a que los valores del fondo y la muestra se confunden. El método normalizado ASTM para radón en agua define su rango de trabajo para muestras por arriba de 2 Bq/L, por lo que el contenido de radón disuelto en las aguas termales del Cerro Pacho debe contener menor actividad.

Se evalúan pruebas iniciales para la determinación del volumen de muestra adecuado, se realizan ensayos por triplicado con los volúmenes de 10, 1000 y 3000 ml, se recolecta el

volumen de muestra, se extrae con coctel centellador y luego se mide en equipo de centelleo líquido. Los resultados se muestran en la **Figura 61**.



**Figura 61.** Prueba de modificación de diferentes volúmenes de muestreo.

El volumen de 10ml se encuentra dentro del límite del “fondo” o “blanco”, por lo que se descarta del método a utilizar. Tomando en cuenta los volúmenes de 1 y 3 litros los valores entre un ensayo y el otro no se diferencian en más de un 10% en su valor, un resultado en los CPM por triplicado se esperaba para los 3 litros de muestra. Debido a que extraer el radón de 3 litros de muestra de forma manual es dificultoso, se decide trabajar con un volumen de muestra de 1 litro.

Horiuchi et al.<sup>38</sup> sugieren trabajar con volúmenes de muestra de 1 litro ya que con este volumen se asegura una buena cantidad de radiactividad para el análisis; sugerencia que concuerda con los resultados obtenidos de la prueba anterior.

#### 4.3.1.2. Cambio de matriz

El agua en contacto con el aire alcanza una situación de equilibrio entre ambas fases, bajo ciertas condiciones (presión atmosférica de 1 atm, movimiento del viento nulo, etc.), dando lugar al *coeficiente de reparto* (K). Para el caso del agua a 20°C es de 0,25 ( $K = 1/4$ ) y por interpolación de la **Figura 5** (apartado 3.2.2.1) para el agua termal del Cerro Pacho a 60 °C el valor de K es aproximadamente 0,125 ( $1/8$ ).<sup>6</sup> Para el caso, si se supone que la concentración de radón en el agua es de 1 Bq/L, en un ambiente de equilibrio con el aire, la concentración en este último es de 8 Bq/L. Para el caso particular, *el contenido de radón en El Cerro Pacho deberá ser mayor en el aire que en el agua.*

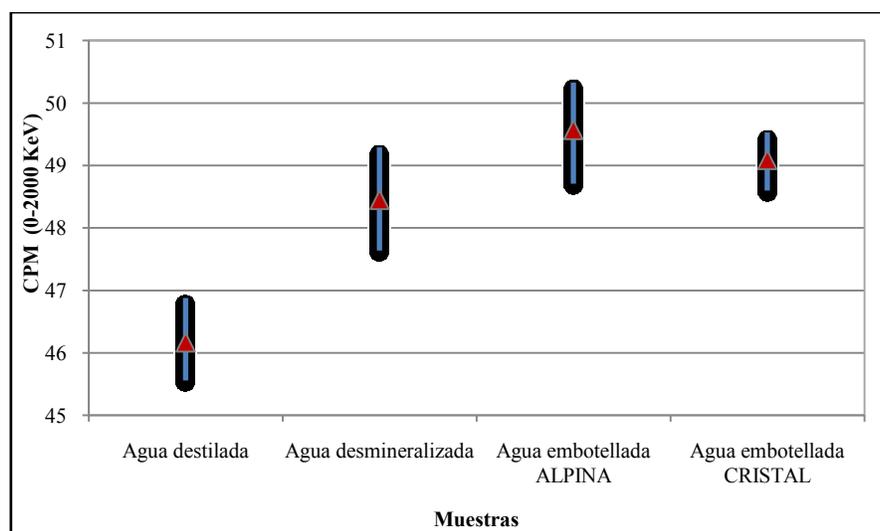
### 4.3.1.3. Conteos del fondo

Para definir el tipo de matriz que se utiliza para los conteos del fondo, se comparan 4 tipos de matrices de agua que no contengan radón disuelto (blancos), el análisis se repite 7 veces. Los resultados se muestran en la **Tabla 21**.

**Tabla 21.** Evaluación de conteos para varios tipos de fondo

Blancos n = 7	Máximo CPM	Minino CPM	Promedio CPM	Desviación estándar CPM	Coefficiente de variación (%)
Agua destilada	46,88	45,56	46,17	0,54	1,17
Agua desmineralizada	49,29	47,64	48,45	0,60	1,23
Agua embotellada ALPINA	50,33	48,71	49,57	0,57	1,15
Agua embotellada CRISTAL	49,53	48,60	49,09	0,30	0,61

Los valores de las desviaciones estándar y coeficientes de variación se encuentran cercanos entre sí para las primeras 3 matrices no así para el último registro. Una adecuada apreciación de los conteos de fondo de cada matriz se muestra en la **Figura 62**.

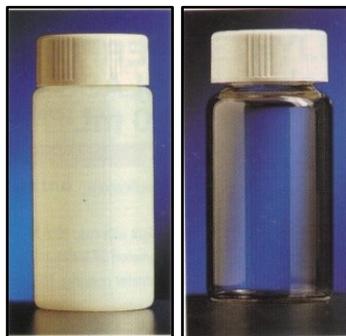


**Figura 62.** Conteos de fondo en distintas matrices.

En el gráfico anterior los conteos de fondo de las matrices de agua desmineralizada, embotellada ALPINA y CRISTAL se traslapan en sus valores y no se diferencian como el caso del agua destilada que se encuentra por debajo de éstas. Por lo tanto, para obtener bajos conteos del fondo y reducir el límite de detección se decide trabajar con agua destilada.

#### 4.3.1.4. Vial de centelleo

Los tipos de viales utilizados en centelleo líquido se muestran en la **Figura 63**.



**Figura 63.** Viales de vidrio (derecha) y viales PET (izquierda) utilizados en equipo de centelleo líquido.

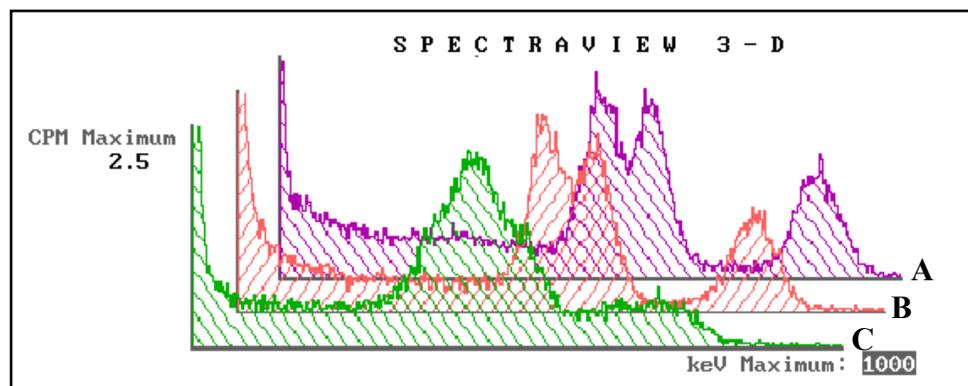
Se realizan pruebas de diferenciación de los tipos de viales a utilizar en el análisis de radón en muestras de agua. Los valores registrados por parte del equipo de centelleo líquido al evaluar por triplicado cada uno de los viales se muestra en la **Tabla 22**.

**Tabla 22.** Registro de tipo de viales utilizados en centelleo.

Viales (n = 3)	Promedio CPM	Desviación estándar CPM	Coefficiente de variación (%)	tSIE
Vidrio	726,26	18,97	2,6	725
Polietilentereftalato (PET)	785,18	5,39	0,7	895

La tabla anterior muestra que existe una mayor desviación estándar y coeficiente de variación en los resultados del vial de vidrio. También muestra que efectos de quenching están más presentes en dichos viales al presentar un valor más bajo de tSIE en comparación a los viales PET. Así también, el conteo (CPM) en el vial de vidrio se reduce en un 8% con respecto al vial PET.

Galán<sup>2</sup> concluye que los viales de centelleo tipo PET tienen una mayor resolución gráfica para radionúclidos como radón y su progenie que los viales de vidrio. En un espectro de centelleo líquido generalmente son los emisores alfa los que producen picos debido a su alta energía. El radón produce junto a él 3 picos alfa ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$  y  $^{214}\text{Po}$ ), los cuales se visualizan e identifican en el espectro para concluir la presencia de radón en la muestra. El espectro energético para radón y su progenie del equipo de centelleo líquido TRI-CARB 2100 TR se muestra en la **Figura 64**.

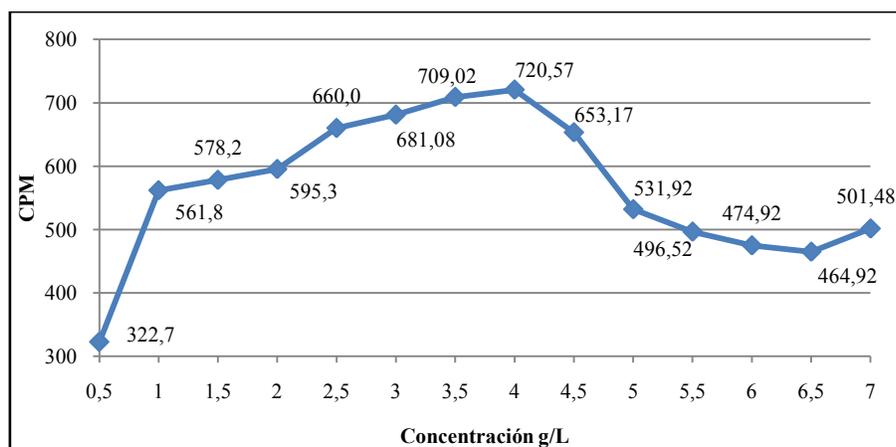


**Figura 64.** Comparación de viales de vidrio y PET en la resolución de radón y progenie. Software Spectragraph.

Los gráficos A y B de la figura anterior representan el uso de viales PET, mientras que el gráfico C el uso del vial de vidrio, puede notarse un mayor detalle de los picos energéticos de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y su progenie en los viales PET. Mayor resolución gráfica, conteo y valores de tSIE son los beneficios del vial PET en la medición de radón.

#### 4.3.1.5. Solutos centelladores

La metodología ASTM recomienda el uso de coctel centellador a base tolueno para la extracción de radón de la matriz acuosa. Pruebas de diferentes concentraciones de centellador primario se muestran en la **Figura 65**.

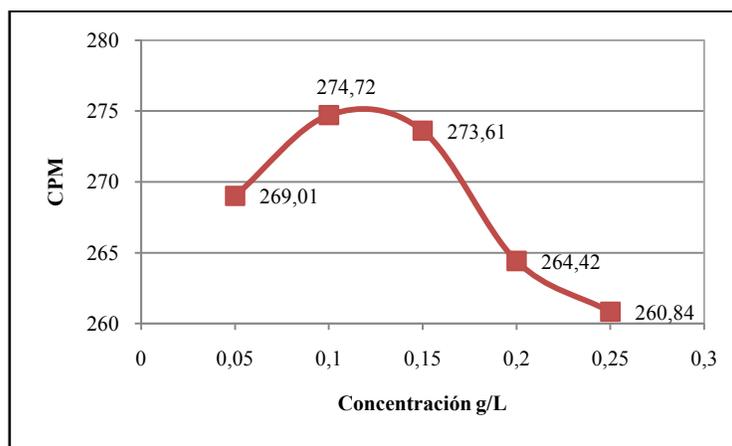


**Figura 65.** Variación de la concentración de centellador primario PPO en coctel de centelleo.

En la evaluación de la concentración indicada de centellador primario PPO, se analizan 14 muestras con contenidos de radón suficiente para un conteo de 30 minutos por vial, los contenidos de PPO variaron desde 0,5 g/L y hasta los 7,0 g/L. La concentración del centellador secundario se mantuvo al valor mínimo recomendado por el fabricante (0,05 g/L).

En la medida que la cantidad de centellador primario sobrepasa su punto máximo (4 g/L) los valores de quenching (tSIE) cercanos a los 900 disminuyen hasta 600, de manera que, *efectos de autoabsorción de la muestra son notorios con concentraciones por arriba de 4 g/L de PPO*.

La evaluación de la concentración de soluto centellador secundario (POPOP) se realiza con 5 ensayos, variando la concentración desde 0,05 g/L hasta 2,5 g/L (**Figura 66**). La concentración de centellador primario PPO se mantuvo en el valor máximo de respuesta (4,0 g/L) de la **Figura 65**.



**Figura 66.** Variación de la concentración de centellador secundario en coctel de centelleo.

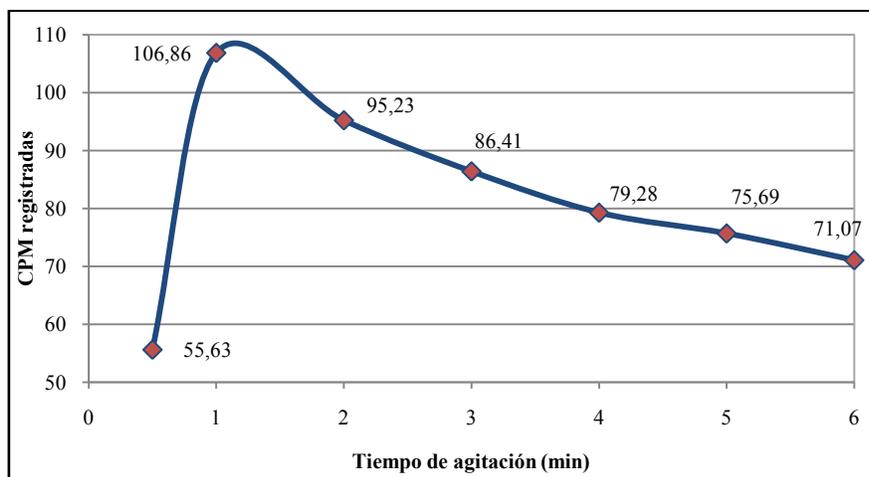
De acuerdo al gráfico anterior, la concentración máxima para el soluto secundario es de 0,1 g/L POPOP. De igual forma, al aumentar la concentración de 0,1 g/L los valores de quenching (tSIE) disminuyen de 850 hasta 700, por lo que se producen efectos de autoabsorción a concentraciones superiores, además, la soluble del soluto disminuye.

Según los ensayos realizados, la concentración de mejor respuesta por parte del equipo de centelleo líquido para radón en agua es de 4,0 g/L de PPO y 0,1 g/L de POPOP para los centelladores primario y secundario, respectivamente. Dicha proporción ha sido utilizada en otros trabajos de investigación, coincidiendo con la experiencia de otros autores.<sup>38</sup>

#### 4.3.1.6. Tiempo de agitación

Para extraer el radón del agua se utiliza el solvente orgánico tolueno, este se tiene que hacer pasar por todo el contenido de agua para una extracción completa. Pruebas se realizan para la determinación del tiempo adecuado para la agitación vigorosa durante la extracción.

Se preparan 7 ensayos por triplicado de muestras con el mismo contenido de radón, se evalúan los tiempos de agitación desde 0,5 hasta 6 minutos. Los conteos (CPM) de cada ensayo se muestran en la **Figura 67**.



**Figura 67.** Tiempo de agitación vs conteos de equipo de centelleo líquido

Para un tiempo de equilibrio de 3 horas por ensayo se observan valores que cambian con respecto al tiempo de agitación. La actividad de 1 Bq/L de cada muestra, debe registrar un conteo promedio de 105 CPM. El tiempo de 30 segundos no es suficiente aún para alcanzar el equilibrio y por ende los CPM esperados, por lo contrario, el tiempo de 1 minuto da un valor cercano y luego cuanto más tiempo se agita más bajo es el conteo. Por lo tanto, agitar vigorosamente por más de 1 minuto genera que el tiempo de equilibrio secular de radón y su progenie aumente. Después de 3 horas de equilibrio secular, *la mejor respuesta fue alcanzada con 1 minuto de agitación vigorosa, tiempo de agitación de la muestra en la presente investigación.*

#### 4.3.1.7. Extracción de la muestra

El radón en agua se extrae mediante coctel centellador a base tolueno, el procedimiento posterior es el trasvase del coctel hacia el vial para luego proceder a la medición. Pruebas para el trasvase del extracto tolueno-radón al vial se realizan.

Para la separación del cóctel centellador, previa extracción de radón de la muestra, se ensayan dos medios, el primero con una ampolla de separación y el segundo, haciendo uso de una pipeta. Los resultados se muestran en la **Tabla 23**.

**Tabla 23.** Registro de separación de coctel centellador de la muestra.

Descripción	Figura	Promedio (n = 3) CPM	Desviación estándar	Varianza	Valor t calculado	Valor crítico para n=3 a un nivel de confianza del 95%
Recolección de 1 litro de muestra. Recipiente con cámara de aire.		98,08	2,77	5,53	5,22	3,18
Recolección de 1 litro de muestra. Recipiente completamente lleno.		121,65	7,31			

Los datos muestran que para una diferencia significativa usando la prueba estadística de “t de Student” se obtiene un valor “t” calculado mayor que el valor crítico a un nivel de confianza de 95%, por lo que existe una diferencia significativa en ambos métodos de separación.

El trasvase de la muestra hacia la ampolla y el proceso de agitación no favorecen la separación del coctel centellador; además el quenching (tSIE) aumenta, pasando de valores cercanos a las 900 unidades hasta las 700. Por lo que *es favorable llevar a cabo el procedimiento de trasvase de la extracción de radón con coctel centellador por medio de una pipeta de succión.*

#### 4.3.2. Muestreo y medición

De acuerdo a recomendaciones de normas ISO 5767 e ISO 13164-1 y pruebas previamente evaluadas en los siguientes apartados, se esquematizan los pasos del muestreo, transporte, conservación, y medición de la muestra en el **Anexo II**. La plantilla de registro de la actividad de radón en agua se presenta en el **Anexo III**.

##### 4.3.2.1. Método de recolección de las muestras

Se realizan pruebas para conocer qué efectos tiene el método de muestreo en las mediciones de radón en agua. La **Figura 68** muestra 3 formas de llevar a cabo el muestreo en campo de acuerdo a la norma del laboratorio CPHR de Cuba.<sup>63</sup>



**Figura 68.** Diferentes métodos de recolección de la muestra.

La figura anterior muestra 3 tipos de métodos de recolección de muestras ambientales para el análisis de radón, realizados de forma manual con la ayuda de un recipiente (A), con la ayuda de una bomba de presión manual (B) y mediante una bomba automática la cual es alimentada mediante una fuente de energía de 12 V (C).

Se realizaron muestreos mediante los 3 tipos de recolección de la **Figura 68**, los datos registrados se muestran en la **Tabla 24**.

**Tabla 24.** Métodos de recolección de la muestra.

Ensayo (n = 5)	Promedio CPM	Desviación estándar CPM	Coefficiente de variación (%)	tSIE
Recipiente	130,00	0,75	0,6	880
Bomba manual	129,06	1,15	0,9	895
Bomba automática	106,30	4,00	3,2	786

El porcentaje del coeficiente de variación para el uso del recipiente y la bomba manual tienen valores cercanos, así mismo, el parámetro de quenching (tSIE) es casi idéntico lo que muestra que son métodos adecuados para el uso del muestreo. Por el tipo de bomba utilizado, bomba de gasolina de automóvil, el empuje del agua lo hacía junto a una burbuja de aire, lo cual desgasificó al gas disuelto en el agua lo cual muestra la reducción en el conteo e introdujo más oxígeno disuelto a la muestra, siendo este último un agente de quenching (tSIE) el cual disminuyó en 100 unidades con respecto a los métodos del uso del recipiente colector y la bomba manual. Por lo anterior, *para la recolección de la muestra ambiental es recomendable el uso del llenado por recipiente o por bomba manual*, a menos que, pueda encontrarse otro sistema automático que recolecte la muestra sin introducir aire al medio.

### 4.3.2.2. Llenado del recipiente

El recipiente donde se recolecta la muestra es de polipropileno (PP), seleccionado por sus paredes gruesas y tapón de hule a presión, asegurando que el gas radón no se escape de la muestra acuosa. Pruebas de diferenciación se realizan para conocer si la cámara de aire por arriba del volumen de 1 litro en el recipiente afecta el registro del conteo de la muestra. Los registros de los ensayos se muestran en la **Tabla 25**.

**Tabla 25.** Registro de llenado parcial o completo de recipiente de muestreo.

Descripción (n = 4)	Figura	Promedio CPM	Desviación estándar	Varianza	Valor t calculado	Valor crítico para n=4 a un nivel de confianza del 95%
Recolección de 1 litro de muestra. Recipiente con cámara de aire.		91,32	2,31	7,14	1,81	2,78
Recolección de 1 litro de muestra. Recipiente completamente lleno.		101,48	9,83			

Haciendo uso de la prueba “t de Student” para diferenciar entre ambos métodos, se calcula el valor y se compara con los valores de tabla, el resultado para los ensayos muestra que no existe diferencia significativa entre ambos métodos de llenado, pues el valor “t” calculado no es mayor al valor “t” crítico al nivel de confianza del 95%.

A pesar que los datos calculados no reflejan una diferencia significativa para el llenado parcial o completo, La norma ISO 5667, <sup>74</sup> recomienda que para las muestras que requieran la determinación de parámetros radiactivos deben llenarse los recipientes completamente y taparlos de tal forma que no haya aire sobre la muestra. Esto limita la interacción con la fase del gas y la agitación durante el transporte. Por lo que se atiende a dicha recomendación, y se llena completamente el recipiente para las muestras ambientales de radón en agua.

#### 4.3.2.3. Preparación de la muestra

El laboratorio CPHR de Cuba <sup>63</sup> realiza tanto el muestreo como el procedimiento de la preparación de la muestra en el campo. Considerando lo anterior, en un viaje a campo se preparan muestras en el lugar y otras son transportadas hacia el laboratorio del CIAN-FIA-UES, los datos registrados se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 26.** Preparación de la muestra en campo o en el laboratorio.

Preparación (n = 5)	Media CPM	Desviación estándar CPM	Coefficiente de variación (%)	tSIE
Campo	102,83	3,83	3,7	890
Laboratorio	104,19	4,69	4,5	904

Los datos registrados en la **Tabla 26** muestran que el coeficiente de variación de ambas preparaciones no sobrepasa una diferencia de 1% y se obtienen valores de quenching (tSIE) cercanos entre sí. Por lo que *se puede realizar la extracción de radón en el campo o en el laboratorio.*

La muestra preparada en campo presenta dificultades al transportar todos los insumos necesarios para la preparación, además se exponen a robos o hurtos. Otra dificultad es la necesidad de que un experto o técnico capacitado realice el procedimiento; el proceso es favorable si la preparación se realiza en el laboratorio ya que la recolección de la muestra se puede realizar en campo por personal sin experiencia, con las indicaciones necesaria del caso.

#### 4.3.2.4. Transporte de la muestra

La muestra se debe transportar a una temperatura inferior a la que se observa durante el proceso de recolección o de llenado del recipiente. <sup>74</sup> Se realizan pruebas del transporte de la muestra a temperatura fría y a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 27.** Transporte de muestra a temperatura fría y ambiente.

Transporte muestra (n = 5)	Media CPM	Desviación estándar CPM	Coefficiente de variación (%)	tSIE
Frío (10-15 °C)	90,05	3,84	4,3	890
Ambiente (27-32 °C)	95,62	3,36	3,5	893

La **Tabla 27** muestra que no existe una notable diferencia entre ambos métodos de transporte, la diferencia del coeficiente de variación es menor al 1%, los valores de quenching (tSIE) son similares por lo que *puede usarse el transporte en frío o a temperatura ambiente de muestras recolectadas de fuentes de agua termal.*

#### 4.3.2.5. Preservación de la muestra

La temperatura de almacenamiento de la muestra debe ser menor que la del agua de llenado (pero sin embargo mayor que 0 ° C). Cuando sea necesario para conservar la muestra durante un tiempo largo antes del análisis, deben mantenerse a baja temperatura en un refrigerador o un dispositivo adecuado. El tiempo máximo para el análisis de radón no debe sobre pasar las 48 horas.<sup>29</sup>

Se realiza una recolección de agua ambiental y se procede a medir muestras por duplicado durante 4 días consecutivos para verificar el tiempo máximo de análisis de la muestra. Los datos se muestran en la **Tabla 28**.

**Tabla 28.** Muestras ambientales analizadas en diferentes días.

No.	Fecha y hora de muestreo	fecha y hora de medición	Muestra I CPM	Muestra II CPM	Fondo CPM	Concentración de radón Bq/L
1	15/05/2012 11:30	15/05/2012 19:25	130,80	129,56	45,20	1,48
2	15/05/2012 11:30	16/05/2012 17:30	94,66	96,02	45,30	1,02
3	15/05/2012 11:30	17/05/2012 14:15	72,92	74,98	45,18	0,69
4	15/05/2012 11:30	18/05/2012 16:30	97,90	94,12	45,52	1,47

El periodo de semidesintegración de radón es de 3,825 días, la concentración de la muestra ambiental para los ensayos 2 y 3 tienen una notable reducción, esta reducción del conteo se debe al uso de botellas de plástico de HPED (Polietileno de alta densidad), cuando los ensayos 1 y 4 se realizan con botellas de polipropileno (PP), estas últimas tienen un cierre hermético debido al tapón de hule colocado a presión, contrario al tapón de rosca de las botellas HPED.

*Realizar el muestreo para aguas termales con botellas PP es adecuado, teniendo en cuenta que la muestra deba conservarse en un lugar fresco, seco y alejado de la luz; después de 4 días aún es posible llevar a cabo la medición.*

### 4.3.3. Parámetros que exige la norma ASTM para radón en agua

Si un laboratorio o analista desea poner en marcha la metodología ASTM D5072-09 para radón en agua, o sea producido un cambio en el sistema de medición, por ejemplo cambios significativos del instrumento (cambio, reparación o alteración de algún componente en el equipo el cual pueda afectar la respuesta del sistema de medición), nuevo equipo de centelleo líquido, etc., un estudio de la precisión y del sesgo deben de realizarse para demostrar las capacidades del laboratorio, el analista e instrumento de medición.<sup>64</sup>

#### 4.3.3.1. Calibración y estandarización

Se calcula el factor de calibración (CF) de la metodología de acuerdo a la ecuación 33 (apartado 5.6.2.6). El método ASTM sugiere preparar patrones enriquecidos con radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) con una actividad la cual pueda registrar un mínimo de 10 000 conteos netos, lo que contribuya a una incertidumbre de conteo menor al 1%. Se define una incertidumbre de conteo con un límite de confianza del 95% (2s) igual a 0,5%. Es necesario conocer el tiempo con el cual el equipo pudiese registrar las 10 000 cuentas, para ello se hace uso de la siguiente fórmula:

$$\%2s = 2 \cdot \sqrt{\frac{N}{T_m}} \quad (51)$$

Donde:

%2s, porcentaje de incertidumbre de conteo,

N, número de conteos y

T<sub>m</sub>, tiempo de medición (min).<sup>49</sup>

Sustituyendo los valores de N por las 10 000 cuentas y el porcentaje de la incertidumbre de conteo por 0,5 y despejando para el tiempo de medición se obtiene:

$$T_m = \sqrt{\frac{2 \cdot N^2}{\%2s}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (10\,000)^2}{0,5}} = 20 \text{ min.}$$

Según el resultado anterior, se necesitan 20 minutos para obtener 10 000 cuentas, la actividad del estándar que de origen a los conteos anteriores se calcula con la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Número de conteos}}{\text{tiempo de medición}} = \frac{10\,000 \text{ cuentas}}{20 \text{ min}} = 500 \text{ cpm} \quad (52)$$

El resultado anterior muestra que para obtener 10 000 conteos netos es necesario un patrón de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) con una actividad de 500 cuentas por minuto (CPM).

Se preparan tres patrones de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del patrón NIST-01 y tres muestras fondo según las descripciones del método ASTM (ver apartado 5.6.2.6). La actividad del patrón NIST-01 es de 4,976 Bq/mL, el volumen necesario para alcanzar la actividad deseada se calcula así:

$$500 \frac{\text{desintegraciones}}{\text{minuto}} \times \frac{1 \text{ minuto}}{60 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ mL}}{4,976 \text{ desintegraciones}} = 1,67 \text{ mL}$$

Con 1,67 mL del MRC NIST-01 se obtienen las 10 000 cuentas netas que se requieren, sin embargo, la norma ASTM indica que este es el mínimo valor que debe obtenerse, por lo que para asegurar un conteo mayor se utilizan 2,0 mL, obteniéndose una actividad de 576 cpm.

Se registran los conteos de los patrones para un conteo de 1 minuto, los datos se muestran en la **Tabla 29**.

**Tabla 29.** Datos de patrones NIST a 1 min de conteo.

Patrones	Conteo a 1 min.
1	2781
2	2773
3	2781
<b>Promedio</b>	<b>2778</b>

A partir de los conteos por minuto se obtienen las cpm del estándar. El tiempo (T) necesario a partir del conteo registrado en la **Tabla 29** para asegurar una incertidumbre de conteo del 0,5%, se calcula con el uso de la siguiente fórmula: <sup>49</sup>

$$T = \frac{1}{\text{cpm}} \cdot \left[ \frac{200}{\%2s} \right]^2 \quad (53)$$

Sustituyendo el promedio de los cpm y la incertidumbre de los conteos se obtiene:

$$T = \frac{1}{2778} \cdot \left[ \frac{200}{0,5} \right]^2 = 57,59 \text{ minutos}$$

Por lo tanto para asegurar una incertidumbre de 0,5% en la medición de los patrones, se ajusta el tiempo a 60 minutos, con lo que se alcanzan casi los 170 000 conteos. A partir de este tiempo, el conteo registrado para cada patrón se muestra en la **Tabla 30**.

**Tabla 30.** Datos de patrón NIST y del blanco a 60 min de conteo.

No.	Patrones de 2,0 mL de <sup>226</sup> Ra NIST-01		Conteos del fondo	
	CPM	CPS	CPM	CPS
1	2757,22	45,95	44,45	0,74
2	2759,22	45,99	44,17	0,74
3	2762,22	46,04	45,20	0,75
<b>Promedio</b>	<b>2759,55</b>	<b>45,99</b>	<b>44,61</b>	<b>0,74</b>

Sustituyendo los valores de la **Tabla 30** en la fórmula del CF de la ecuación 28 (apartado 5.6.2.6) se obtiene:

$$CF = \frac{45,99 - 0,74}{9,953} = 4,55$$

Para que la eficiencia de conteo sea del 100% el CF debe ser 5, debido a la detección de radón y su progenie (radón más 4 descendientes) [Conversación privada Isis Fernández, laboratorio CPHR, Cuba]. Para un valor CF de 4,55 el porcentaje de eficiencia de conteo se calcula mediante la fórmula siguiente:

$$\%E = \frac{CF_{calculado}}{CF_{ideal}} * 100 \quad (54)$$

Sustituyendo datos se obtiene:

$$\%E = \frac{4,55}{5,0} * 100 = 91\%$$

Por lo tanto, el equipo de centelleo líquido TRI-CARB 2100 TR de los laboratorios del CIAN-FIA-UES tiene una eficiencia de detección del 91% para el radionúclido radón (<sup>222</sup>Rn) y su

progenie. Valor cercano a otros estudios, donde la técnica de centelleo líquido para radón en muestras acuosas presenta una eficiencia cerca al 100%.<sup>12, 13, 38</sup>

Luego de obtener la eficiencia con el que el equipo de centelleo detecta la señal del radón y su progenie, se calcula la eficiencia global para el método de extracción para un volumen de muestra de 1 litro. Se preparan 3 patrones con actividad de 1Bq del patrón NIST-01 para un tiempo de medición de 60 minutos, los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 31.** Datos de patrones NIST y datos de blanco para cálculo de eficiencia de extracción global.

No.	Estándar de 200 $\mu\text{L}$ de $^{226}\text{Ra}$ NIST-01		Conteos de fondo	
	CPM	CPS	CPM	CPS
1	107,02	1,78	45,68	0,76
2	109,22	1,82	46,07	0,77
3	109,75	1,83	44,90	0,75
<b>Promedio</b>	<b>108,66</b>	<b>1,81</b>	<b>45,55</b>	<b>0,76</b>

Sustituyendo los valores de la **Tabla 31** en la fórmula del CF se obtiene lo siguiente:

$$CF = \frac{1,81 - 0,76}{0,995} = 1,06$$

El cambio de volumen de muestra del método ASTM de 10 mL a 1 L define un factor de calibración o eficiencia de extracción global de **1,06**. Valor a utilizar para el cálculo de la concentración de radón de las muestras.

#### 4.3.3.2. Precisión y sesgo

Se preparan 7 patrones de un volumen de 1L enriquecidas con radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) de patrón NIST-01 con actividad de 1 Bq. Los patrones se miden durante un necesario tiempo para una incertidumbre de conteo del 2%. Los conteos para un minuto son de 107,89 (ver **Tabla 32**) el valor del tiempo de medición (T) de acuerdo a la ecuación 54 (apartado 6.3.3.1) da el resultado siguiente

$$T = \frac{1}{107,89} \cdot \left[ \frac{200}{2,0} \right]^2 = 92,69 \text{ minutos}$$

Luego de 30 días los patrones alcanzan el equilibrio secular entre radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) y radón ( $^{222}\text{Rn}$ ), se realiza la extracción de radón y medición durante 90 minutos (1 h 30 min), los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 32.** Concentración de patrones de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) de 1Bq de MRC NIST-01

No.	Fecha y hora de Extracción	fecha y hora de medición	Patrones CPM	Fondo CPM	Concentración de radón Bq/L utilizando CF=4,55	Concentración de radón Bq/L utilizando CF=1,06	tSIE
1	09/10/2012 11:00	09/10/2012 14:30	107,02	45,50	0,23	1,01	822
2	09/10/2012 11:08	09/10/2012 16:00	115,08		0,27	1,15	863
3	09/10/2012 11:15	09/10/2012 17:30	104,80		0,23	0,99	843
4	09/10/2012 14:45	09/10/2012 19:00	109,22		0,24	1,05	857
5	09/10/2012 14:55	09/10/2012 20:30	109,75		0,25	1,07	860
6	09/10/2012 15:58	09/10/2012 22:00	104,45		0,23	0,99	848
7	09/10/2012 15:42	09/10/2012 23:30	98,18		0,21	0,89	864
		<b>Promedio</b>	<b>107,89</b>	<b>45,50</b>	<b>0,24</b>	<b>1,02</b>	<b>851</b>

Se calcula la desviación estándar “s” de los resultados de la tabla anterior. Cálculos iniciales para la desviación estándar se realizan en la **Tabla 33**.

**Tabla 33.** Cálculo de desviación estándar para patrones de radio

Estándar	$X_i$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$
1	1,01	- 0,01	0,0001
2	1,15	0,13	0,0169
3	0,99	-0,03	0,0009
4	1,05	0,03	0,0009
5	1,07	0,05	0,0025
6	0,99	-0,03	0,0009
7	0,89	-0,13	0,0169
		<b><math>\Sigma</math></b>	<b>0,0400</b>

Sustituyendo los valores de la **Tabla 33** en la ecuación 28 (apartado 3.7.5.2), el valor para el porcentaje de la desviación estándar se calcula de la forma siguiente:

$$\%s = \sqrt{\frac{0,04}{7-1}} \cdot 100 = 8,2 \%$$

Para calcular el valor del sesgo se utiliza la ecuación 26 (apartado 3.7.5.1), sustituyendo los datos se tiene:

$$\%s' = (1,02 - 0,995) \cdot 100 = 2,5 \%$$

El rango aceptable para la precisión y sesgo es del 10 % y  $\pm 10$  %, respectivamente, según la norma ASTM para radón en agua. Los valores calculados son de un **8,2 %** para la precisión y de **2,5 %** para el sesgo. Por lo tanto, *el cambio de volumen de muestreo a 1 litro cumple las exigencias de la norma ASTM para el análisis de radón en agua.*

Antes de pasar al siguiente apartado, es necesario hacer notar que en la **Tabla 32** los efectos de quenching (tSIE) para los estándares preparados del patrón NIST-01 presentan un valor máximo de 864 y un mínimo de 822, lo que demuestra que existe una mínima presencia de factores que afectan la transferencia de energía radiante hacia los centelladores y luego hacia el fotomultiplicador, características favorable para el método.

#### 4.3.3.2.1. Coeficiente de reparto (*K*) de la extracción de radón

Para la extracción del gas radón en medio acuoso por medio de coctel centellador a base tolueno, el éxito del método de extracción líquido-líquido depende de la solubilidad del gas (radón) en los dos disolventes (tolueno-agua), para el caso, cuando se agita el coctel centellador en las dos fases inmiscibles, el radón se distribuye entre los dos disolventes. A una temperatura determinada, la relación de concentraciones del compuesto en cada disolvente es siempre constante, y esta constante es lo que se denomina *coeficiente de distribución o de reparto*, la cual puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$K = \frac{[Capa\ orgánica]}{[Capa\ acuosa]} \quad (55)$$

La concentración de radón en la capa orgánica representa el valor de detección del gas con un valor promedio de 0,24 Bq/L (ver **Tabla 32**), y la capa acuosa representa el contenido de agua

enriquecida con una actividad de 0,995 Bq/L, al sustituir estos valores en la ecuación 52 se obtiene:

$$\%K = \frac{0,24 \text{ Bq/L}}{0,995 \text{ Bq/L}} \cdot 100 = 24 \%$$

El valor K igual a 24%, representa el porcentaje de eficiencia de extracción, el cual se encuentra dentro del rango de 16 hasta 36 % encontrado con otros centelladores.<sup>32</sup>

#### 4.3.3.3. Verificación del patrón de calibración

El método normalizado sugiere la medición de patrones preparados con un material de referencia independiente (MRI) para comprobar el control del método. Se preparan 3 patrones de actividad cercana a 1 Bq (0,989 Bq/L) de patrón IRD-01 en un volumen de 1L. Después de 30 días de equilibrio secular se lleva a cabo la extracción, los resultados de la medición se muestra en la **Tabla 34**.

**Tabla 34.** Patrón IRD para cálculo de factor de calibración.

No.	Estándar de 260 µL de <sup>226</sup> Ra IRD-01	
	CPM	CPS
1	112,23	1,87
2	108,22	1,80
3	107,53	1,79
<b>Promedio</b>	<b>108,66</b>	<b>1,82</b>

El uso de otro MRC hace necesario volver a calcular el factor de calibración (CF), utilizando el valor de fondo de la **Tabla 31**, sustituyendo los valores en la ecuación 28 (apartado 5.6.2.6) se obtiene:

$$CF = \frac{1,82 - 0,76}{0,989} = 1,07$$

Haciendo uso de factor de calibración para el MRC del IRD-01, se calcula la concentración de los patrones, los datos se muestran en la **Tabla 35**.

**Tabla 35.** Concentración de patrones de radio de MRC IRD-01

No.	Fecha y hora de extracción	fecha y hora de medición	Patrones CPM	Fondo CPM	Concentración de radón Bq/L utilizando CF=1,07	tSIE
1	10/10/2012 10:30	10/10/2012 14:30	112,23	45,50	1,07	865
2	10/10/2012 10:35	10/10/2012 15:30	108,22		1,02	851
3	10/10/2012 10:40	10/10/2012 17:30	107,53		1,01	872
<b>Promedio</b>					<b>1,03</b>	<b>863</b>

Se se calcula el sesgo de los patrones preparados a partir del MRI del IRD-01, sustituyendo los valores en la ecuación 23 se obtiene:

$$\%s' = (1,03 - 0,989) \cdot 100 = 4,1 \%$$

La norma ASTM define para el estándar de verificación de la calibración a partir de un MRI un límite de  $\pm 15 \%$  del valor esperado. *El valor obtenido para la verificación es de 4,1 % por lo que el valor se encuentra dentro de los requisitos del método.*

#### 4.3.4. Evaluación de parámetros de desempeño para radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) en agua

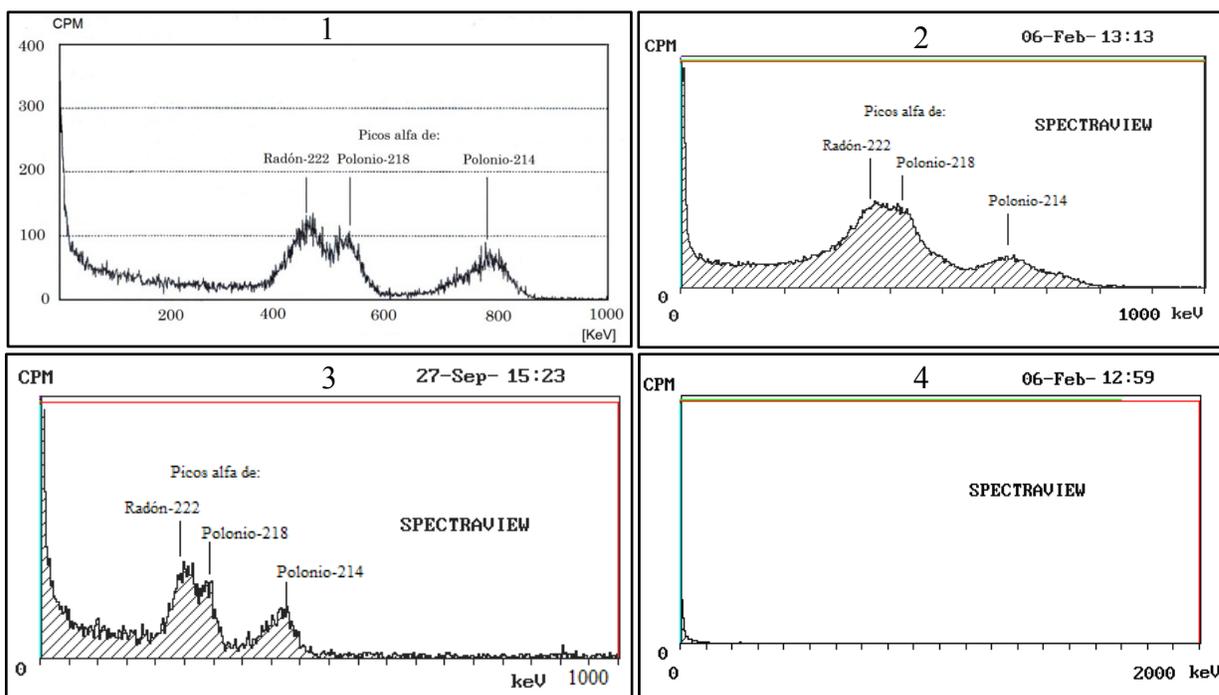
El siguiente apartado muestra que la metodología utilizada para la cuantificación de radón es adecuada a los propósitos previstos. Lo que da confianza a las mediciones reportadas y sustenta que la metodología implementada y adaptada está bajo control. Un resumen de los parámetros de desempeño se muestra en el **Anexo IV**.

##### 4.3.4.1. Selectividad

La selectividad se realiza comparando espectros de referencia encontrados en la literatura de radón y su progenie utilizando el equipo de centelleo líquido. Efectos de quenching son presentes en las muestras por lo que el espectro puede estar desplazado a regiones energéticas menores. Lo importante de la comparación espectral es identificar 3 picos energéticos de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y sus dos descendientes alfa ( $^{218}\text{Po}$  y  $^{214}\text{Po}$ ) para confirmar cualitativamente la presencia de este radionúclido.

## Análisis espectral de radón y su progenie

Los diferentes espectros de referencia, patrones, muestras ambientales y del blanco, obtenidos del software SpectraView del equipo de centelleo líquido TRICARB 2100 TR se muestran a continuación:



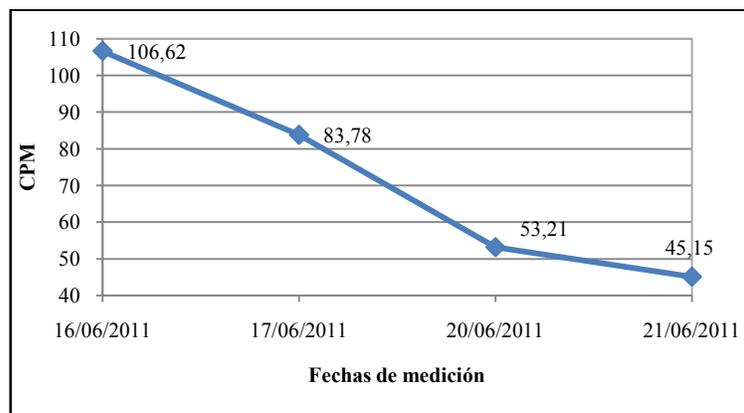
**Figura 69.** Comparación de espectros de radón en equipo de centelleo líquido. Software SpectraView

La **Figura 69** muestra 4 espectros de comparación, el espectro 1 es el espectro de referencia teórica encontrado en la literatura.<sup>75</sup> El espectro 2 muestra la medición del patrón de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en vial de vidrio, donde la resolución del espectro es escasa, los picos de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) y polonio ( $^{218}\text{Po}$ ) se solapan en uno solo, a pesar de lo anterior, el espectro es comparable al de referencia. El espectro 3 muestra la medición correspondiente a la muestra ambiental en las aguas termales del Cerro Pacho, donde se identifican los picos de radón y descendientes alfa, el espectro tiene mayor resolución debido al uso de vial PET. El espectro 4 muestra la medición del blanco para determinar los conteos de fondo, la imagen solamente muestra alguna radiación de fondo al inicio del espectro.

### Determinación del periodo de semivida de muestras ambientales

Una prueba adicional para el parámetro de selectividad y confirmación de radón en las muestras ambientales de Cerro Pacho, se realiza a partir del cálculo de la semivida.

Mediciones consecutivas a la recolección de muestra se realizan durante 5 días, los resultados se muestran en la **Figura 70**.



**Figura 70.** Mediciones de varios días de muestra ambiental.

Las mediciones consecutivas de la muestra ambiental del Cerro Pacho registran un decaimiento exponencial negativo, lo que confirma que es un radionúclido que decae con el tiempo. La fórmula 8 (apartado 3.1.3) se utiliza para calcular la semivida ( $T_{1/2}$ ), para ello se calcula la constante de desintegración  $\lambda$  mediante la ecuación siguiente:

$$\lambda = \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)}{t} \quad (56)$$

Donde:

$N_0$ , número de cpm iniciales,

$N$ , número de cpm finales,

$t$ , tiempo de medición (final-inicial) en días.

Se calcula el periodo de desintegración ( $\lambda$ ) y la semivida ( $T_{1/2}$ ) de las aguas termales del Cerro Pacho durante el segundo semestre de 2011. Los datos se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 36.** Cálculo de semivida experimental para aguas termales del Cerro Pacho.

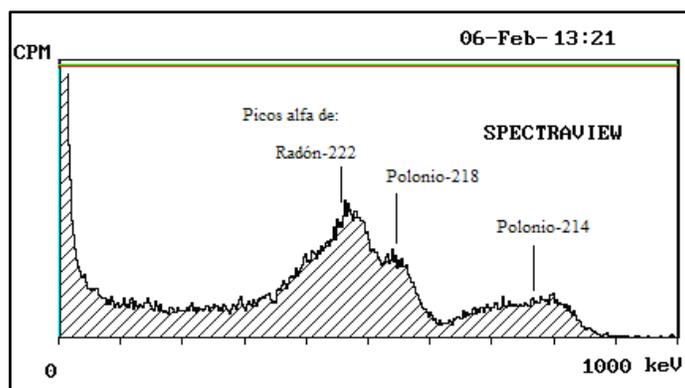
No.	Fecha de muestreo	CPM iniciales	CPM finales	Tiempo de medición (días)	$\lambda$ experimental	$T_{1/2}$ experimental (días)
1	16/06/2011	106,62	53,21	4	0,174	3,99
2	26/07/2011	108,74	61,32	3	0,191	3,63
3	19/08/2011	108,38	52,78	4	0,179	3,85
4	29/09/2011	128,48	64,23	4	0,173	4,00
5	14/10/2011	119,75	57,47	4	0,184	3,78
6	22/11/2011	105,17	62,25	3	0,175	3,96
					<b>Promedio</b>	<b>3,87</b>

El promedio final de la semivida experimental es de 3,87 días, muy cercano al teórico de 3,82 días. Por lo que, *se atribuyen los conteos (cpm) de las muestras de agua termal del Cerro Pacho al radionúclido radón y su progenie.*

### **Análisis espectral en mezcla de radionúclidos**

Otro parámetro de selectividad del método, se realiza con una muestra que contiene una mezcla de radionúclidos con el fin de detectar diferencias espectrales o aumento en los conteos de la muestra.

La identificación de interferencias espectrales se realiza preparando un patrón de radio del CIAN-01, el cual es una mezcla de varios radionúclidos. El espectro se muestra en la **Figura 71**.



**Figura 71.** Espectro de  $^{222}\text{Rn}$  de patrón CIAN con actividad de 2 Bq. Software Spectraview.

La **Figura 71** registra 3 picos que corresponden a los descendientes alfa del radón, en el espectro no se observan otros picos o regiones diferentes de acuerdo al espectro de referencia. A pesar de que otros radionúclidos no registran un pico o región en el espectro, sus energías pueden solaparse y registrar un aumento en la tasa de conteos. Se preparan patrones del MR CIAN-01 para verificar la selectividad para la medición de radón, los datos se muestran en la **Tabla 37**.

La concentración de radón tiene un promedio de 0,52 Bq/L; los patrones se prepararon con una actividad de 0,497 Bq/L, lo que contribuye con un valor de sesgo de 2,3 %. Este valor se encuentra dentro del límite del 10% que define el método ASTM. Por lo que, *muestras con contenidos de varios radionúclidos pueden ser analizadas para la determinación de radón mediante la extracción con coctel centellador a base tolueno.*

**Tabla 37.** Concentración de patrones de  $^{226}\text{Ra}$  de MR-CIAN de 0,5 Bq

No.	Fecha y hora de extracción	fecha y hora de medición	Estándar CPM	Blanco CPM	Concentración de radón Bq/L utilizando CF=1,28	tSIE
1	11/09/2012 11:30	11/09/2012 14:30	86,83	45,50	0,56	854
2	11/09/2012 11:35	11/09/2012 15:30	86,42		0,56	878
3	11/09/2012 11:40	11/09/2012 16:30	76,3		0,43	879
<b>Promedio</b>					<b>0,52</b>	<b>870</b>

#### 4.3.4.2. Linealidad

Se preparan 10 estándares a partir del patrón NIST-01 abarcando concentraciones que van de 0,01 Bq hasta 2,0 Bq. Después de permitir el equilibrio secular durante 30 días, se lleva a cabo la medición, los resultados se muestran en la **Tabla 38**.

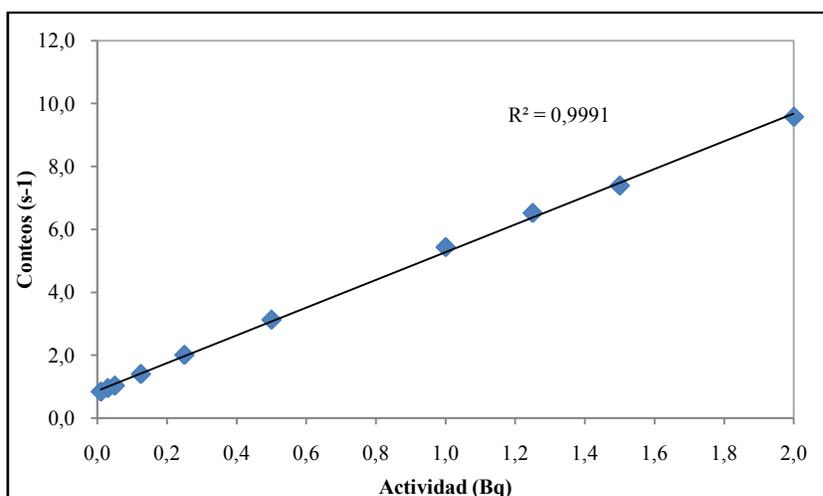
**Tabla 38.** Patrones de MRC-NIST para el cálculo de linealidad del método.

No. estándar	Actividad (Bq) patrón NIST-01	CPM registrados	CPS registrados
1	0,01	50,26	0,84
2	0,03	56,86	0,95
3	0,05	61,59	1,03
4	0,125	83,73	1,40
5	0,25	120,23	2,00
6	0,50	187,31	3,12
7	1,0	325,83	5,43
8	1,25	390,91	6,52
9	1,50	443,14	7,39
10	2,0	574,38	9,57

De acuerdo a la **Figura 72** el valor del coeficiente de correlación ( $r$ ) es de 0,9995 y el coeficiente de determinación es de 0,9991 sustituyendo los valores en la ecuación 24 (apartado 3.7.2) se obtiene:

$$t_r = \frac{0,9995 \cdot \sqrt{10 - 2}}{\sqrt{1 - 0,9991}} = 94,24$$

La hipótesis nula de la linealidad define que no existe correlación entre  $x$  (actividad) e  $y$  (cps). El valor de  $t$  crítico obtenido de tabla para 8 grados de libertad y límite de confianza del 95% es de 2,3. El valor calculado de  $t_r$  (94,24) es mayor que el valor tabulado (2,3), por lo que se rechaza la hipótesis nula y se concluye que existe una correlación significativa entre la actividad y los conteos del equipo.



**Figura 72.** Gráfico de linealidad de actividad de radón vs respuesta del equipo de centelleo líquido.

#### 4.3.4.3. Sensibilidad

La sensibilidad del método se calcula mediante la ecuación 25 (apartado 3.7.3) considerando la desviación estándar para 3 actividades y la pendiente de la **Figura 72**. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 39.** Factor de sensibilidad para el método de análisis de radón

Actividad (Bq)	Desviación estándar (Bq)	Pendiente ( $s^{-1}/Bq$ )	Factor de sensibilidad ( $s^{-1}/Bq^2$ )
0,05	0,01	4,41	650
0,50	0,04		119
2,00	0,10		42

De acuerdo a la tabla anterior, *el método de extracción de radón por medio de coctel centellador a base tolueno es más sensible a muestras con baja actividad radiactiva.*

#### 4.3.4.4. Límites

##### 4.3.4.4.1. Límite de detección o actividad mínima detectable (AMD)

Para el cálculo del AMD se utiliza la ecuación 37 (apartado 5.6.3.4), tomando en cuenta 7 blancos de un volumen de 1 L de agua destilada. Los datos se muestran en la **Tabla 40**.

**Tabla 40.** Conteos del fondo para la extracción de 1 L de agua destilada

Valor (CPM)	Valor (CPS)
45,27	0,75
46,27	0,77
45,58	0,76
44,20	0,74
44,80	0,75
45,25	0,75
46,80	0,78
<b>Promedio</b>	<b>0,76</b>

El índice de dispersión  $J$  de la ecuación 37, se calcula de acuerdo a la ecuación 38 (apartado 5.6.3.4). El valor de  $J$  se calcula para un conteo de 60 minutos (3600 s) y una configuración de conteo para la determinación de radiación  $\alpha$  y  $\beta$  en el equipo de centelleo líquido. Sustituyendo los valores en la ecuación 38 de  $\lambda$  y  $c$  encontrados en la norma ASTM para radón en agua, se obtiene:

$$J = \frac{4,9893513 + \left[ \frac{(-5,0106487 \cdot e^{-(2,1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}) \cdot 3600 \text{ s}}) + (0,000205748 \cdot e^{-(0,003727 \text{s}^{-1}) \cdot 3600 \text{ s}}) + (0,036387727 \cdot e^{-(0,000431 \text{s}^{-1}) \cdot 3600 \text{ s}}) + (-0,015296013 \cdot e^{-(0,000581 \text{s}^{-1}) \cdot 3600 \text{ s}})}{1 - e^{-(2,1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}) \cdot 3600 \text{ s}}} \right]}{1 - e^{-(2,1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}) \cdot 3600 \text{ s}}}$$

$$J = 2,953936491$$

El factor de corrección por decaimiento se calcula mediante la ecuación 36 (apartado 5.6.2.7). Sustituyendo el valor para el tiempo transcurrido (T) igual a 3 h (0,125 d) se obtiene:

$$D = e^{\left( \frac{0,693 (0,125 \text{ d})}{3,825 \text{ d}} \right)} = 0,9775 \quad (57)$$

Un resumen de los valores de cada parámetro involucrado para el cálculo del AMD de radón en agua se muestra en la tabla siguiente:

**Tabla 41.** Parámetros para el cálculo de AMD de radón en agua.

Parámetro	Valor
Índice de dispersión J, para conteo de 60 min.	2,95
Promedio de conteos blanco ( $R_b$ )	0,76 cps
Tiempo de conteo	3600 s
Factor de calibración para el volumen de 1L (CF)	1,06
Factor de corrección por decaimiento (D)	0,978
Volumen de muestra	1 L

Sustituyendo los valores de los parámetros de la **Tabla 41** en la ecuación 37 (apartado 5.6.3.4) se obtiene:

$$AMD = \frac{\frac{2,71 \cdot 2,95}{3600 \text{ s}} + 4,65 \cdot \sqrt{\frac{0,76 \text{ cps}}{3600 \text{ s}}}}{1,06 \cdot 0,974 \cdot 1 \text{ L}} = \mathbf{0,068 \text{ Bq/L}}$$

De acuerdo a la fórmula propuesta por el método normalizada ASTM para radón en agua a 1L de muestra, *el cálculo de la actividad mínima detectable es de 0,068 Bq/L ó 68 mBq/L.*

#### 4.3.4.4.2. Límite de cuantificación

Para el cálculo del límite de cuantificación se toma en cuenta el valor de 10 veces la desviación estándar (s) del valor promedio de los conteos de fondo. El valor promedio del fondo para radón en agua es de 45,3 cpm y el valor de s es de 0,77 cpm, sustituyendo los valores en la ecuación 39 (5.6.3.4) se obtiene:

$$LoQ = (45,32 \text{ cpm} + 10 * 0,77 \text{ cpm}) = \mathbf{53,02 \text{ cpm}}$$

*El límite de cuantificación de la metodología es de 53,02 cpm, conteo que representa una actividad de 0,13 Bq/L.*

#### 4.3.4.4.3. Límite crítico

El método ASTM para radón en agua propone la ecuación 34 (apartado 5.6.3.4) para el cálculo del límite crítico, sustituyendo los valores respectivos se obtiene:

$$L_c = \frac{2,33 \cdot \sqrt{\frac{0,76 \text{ cps}}{3600 \text{ s}}}}{1,06 \cdot 0,98 \cdot 1 \text{ L}} = \mathbf{0,033 \text{ Bq/L}}$$

*La metodología ASTM de radón en agua para 1 L de muestra tiene un límite crítico de 0,033 Bq/L.*

#### 4.3.4.5. Veracidad

##### 4.3.4.5.1. Sesgo

El valor del sesgo del MRC NIST-01 (apartado 6.3.3.2), MRC IRD-01 (apartado 6.3.3.4) y del MR CIAN-01 (apartado 6.3.4.1) se calculo en los anteriores apartados, un resumen de los sesgos (s') calculados de los MRC utilizados se muestra en la tabla siguiente:

**Tabla 42.** Sesgo de MRC para radón en agua

MRC	No. estándares medidos	Valor s' (%)
NIST-01	7	2,5
IRD-01	3	4,1
CIAN-01	3	2,3

*Los valores de sesgo para los 3 tipos de materiales de referencia utilizados para la cuantificación de radón cumplen el límite establecido de  $\pm 10 \%$  por la norma ASTM. Caracterizando a cada MRC como adecuado para la calibración del método de análisis de radón en agua.*

##### 4.3.4.5.2. Recuperación

El rendimiento global para los MRC utilizados en el método de extracción de radón de 1 L de muestra se calcula a partir de la ecuación 27 (apartado 3.7.5.1). Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

**Tabla 43.** Porcentajes de recuperación de MRC

MRC	Promedio muestras enriquecidas (Bq)	Actividad de Patrones preparados (Bq)	Promedio actividad del blanco de agua destilada (Bq)	% Recuperación
NIST-01	1,02	0,995	0,012	101
IRD-01	1,03	0,989		103
CIAN-01	0,52	0,497		102

Los porcentajes de recuperación para los distintos MRC utilizados son mayores al 100%, por lo que, *la metodología de extracción de radón utilizando coctel centellador es adecuada para cuantificar la concentración de radón en disolución.*

Nota: no confundir el rendimiento global con la eficiencia de extracción de la metodología.

#### 4.3.4.6. Precisión

##### 4.3.4.6.1. Repetibilidad

Cálculo realizado en los parámetros de requerimiento del método normalizado ASTM en el apartado 6.1.4.2, un resumen de las desviaciones estándar (s) de los MRC utilizados se muestra en la tabla siguiente:

**Tabla 44.** Resumen de valores de desviación estándar para los MRC utilizados

MRC	No. estándares medidos	Promedios	Valor s (%)	Valor CV (%)
NIST-01	7	1,02	7,9	7,8
IRD-01	3	1,03	3,5	3,3
CIAN-01	3	0,52	7,7	14,9

Los resultados de la **Tabla 44** muestran que el patrón CIAN-01 presenta mayor variación en los resultados, sin embargo, se encuentran bajo los requerimientos del método normalizado, ya que el valor de la precisión es menor al valor máximo de 10%.

La repetibilidad para muestras ambientales de aguas termales de Cerro Pacho, lago de Coatepeque se muestra en la **Tabla 45**. Mediciones repetitivas de muestras ambientales reflejan que tienen una precisión aceptable al registrar una desviación estándar de 5 %.

**Tabla 45.** Repetibilidad de la actividad de las muestras del Cerro Pacho

No.	Fecha y hora de extracción	fecha y hora de medición	Muestra CPM	Blanco CPM	Concentración de radón Bq/L utilizando CF=1,06	tSIE
1	23/02/2012 14:30	23/02/2012 17:30	124,37	45,32	1,27	855
2	23/02/2012 14:35	23/02/2012 18:30	127,02		1,32	850
3	23/02/2012 14:40	23/02/2012 19:30	130,27		1,39	854
4	23/02/2012 14:45	23/02/2012 20:30	121,95		1,26	852
5	23/02/2012 14:50	23/02/2012 21:30	127,30		1,36	851
6	23/02/2012 14:55	23/02/2012 22:30	124,50		1,31	851
7	23/02/2012 15:00	23/02/2012 23:30	126,45		1,36	851
				<b>Promedio</b>	<b>1,32</b>	<b>852</b>
				<b>Desviación estándar</b>	<b>0,05</b>	
				<b>% CV</b>	<b>3,6</b>	

#### 4.3.4.6.2. Reproducibilidad

La reproducibilidad intralaboratorio se realiza midiendo un patrón de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del MR del CIAN-01 una vez por mes durante 10 meses. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

**Tabla 46.** Reproducibilidad en el tiempo, patrón de  $^{226}\text{Ra}$  CIAN-01

Lectura	Fecha	Actividad (Bq/L)
1	Mayo/2012	0,23
2	Junio/2012	0,22
3	Julio/2012	0,24
4	Agosto/2012	0,25
5	Septiembre/2012	0,17
6	Octubre/2012	0,22
7	Noviembre/2012	0,21
8	Diciembre/2012	0,22
9	Enero/2013	0,22
10	Febrero/2013	0,23
<b>Promedio</b>		<b>0,22</b>
<b>Desv. estándar</b>		<b>2,3 %</b>
<b>%CV</b>		<b>10,35 %</b>

Se cumple el criterio de aceptabilidad del valor de la reproducibilidad ya que la precisión (representada por la desviación estándar) es menor al 10%. Por lo que las mediciones son reproducibles para el patrón del CIAN-01 aún después de haber pasado 10 meses.

Para la confirmación de la reproducibilidad intralaboratorio se realizan pruebas de preparación de coctel centellador con otro lote de reactivos. La respuesta de la actividad calculada para patrones NIST-01 de 1 Bq/L se muestra en la tabla siguiente:

**Tabla 47.** Registro de resultados para cambio de reactivos en coctel de centelleo.

No. estándar	Lote de reactivos	Actividad Bq/L	Promedio	Desviación estándar (%)	%CV
1	Nuevo	1,14	1,12	1,7	1,5
2		1,13			
3		1,10			
4	Normal	1,00	1,03	4,2	4,1
5		1,02			
6		1,08			

Nuevamente se cumple el criterio de de aceptabilidad para el rango de la precisión, por lo que las medidas realizadas con diferentes lotes de solutos centelladores tienen reproducibilidad aceptable. Sin embargo, el coctel centellador preparado a partir del nuevo lote presenta un promedio de conteo más alto que el normal, al calcular el sesgo respectivo su valor es de 3,5 y 12,5 % para el lote normal y nuevo, respectivamente. El valor límite para el sesgo es de  $\pm 10\%$ , el lote de reactivos de rutina (normal) se encuentra en el rango pero el nuevo se encuentra por arriba del límite, por lo que las medidas no cumplen el requerimiento del método normalizado.

La observación anterior puede ser explicada a través del tipo de reactivos utilizados para la preparación del coctel centellador, el lote nuevo cambia el centellador secundario por Dimetil-POPOP, cuando el lote de rutina utiliza POPOP, la diferencia en sus propiedades hace que el Dimetil-POPOP posea una mayor longitud de fluorescencia y solubilidad en el disolvente tolueno. Para el caso, *al hacer uso de otro lote de reactivos presenta la necesidad de calcular nuevamente el valor del factor de calibración (CF), para el ajuste en el cálculo de la concentración de radón en agua.*

#### 4.3.4.7. Robustez

##### 4.3.4.7.1. Cambio de analista

Se evalúa la preparación de patrones por parte de distintos analistas. Se prepara un patrón por triplicado por cada analista, los resultados se muestran en la tabla siguiente:

**Tabla 48.** Prueba de robustez preparación de patrones por varios analistas

Parámetro	Analista I (referencia)	Analista II	Analista III
Promedio (Bq)	1,31	1,75	1,40
Desviación estándar (%)	7,1	14,9	8,4
Coefficiente de variación (%)	5,4	8,5	6,0

El coeficiente de variación para el analista I (referencia) y número III son valores cercanos y la precisión (desviación estándar) para ambos se encuentran dentro del límite máximo de 10%, pero el analista II excede el límite por lo que la preparación de estándares no es reproducible.

La evaluación de la robustez del método continúa con la extracción de radón de una muestra ambiental, los resultados se muestran en la **Tabla 49**.

**Tabla 49.** Prueba de robustez extracción de radón por varios analistas

Parámetro	Analista I (referencia)	Analista II	Analista III
Promedio (Bq)	1,38	1,19	1,36
Desviación estándar (%)	2,4	2,8	2,8
Coefficiente de variación (%)	1,8	2,3	2,1

La precisión y la variación de los resultados son cercanas entre los analistas. La evaluación de la robustez del método para la preparación de patrones y extracción de radón pone en evidencia *la necesidad de capacitar al personal antes de la realización de los ensayos*, debido a que el analista II no recibió indicaciones previas al método, por lo tanto, el resultado de los ensayos varía con respecto al analista de referencia.

##### 4.3.4.7.2. Cambios de pH de la muestra

Para conocer el efecto del pH de la muestra sobre la extracción de radón, se preparan 3 patrones con distintos valores de pH, los resultados se muestran en la tabla siguiente:

**Tabla 50.** Prueba de robustez para el cambio de pH de la muestra

Parámetro (n = 3)	pH 7 (neutro)	pH 12 (básico)	pH 3 (ácido)
Promedio (Bq)	1,14	1,12	1,13
Desviación estándar (%)	0,7	2,1	0,2
Coefficiente de variación (%)	0,7	0,2	0,2

La **Tabla 50** registran datos cercanos entre sí, además, la desviación estándar se encuentra por debajo de límite del 10 % que establece la norma ASTM. por lo que, *no hay influencia del pH sobre la medición de radón en agua*. Lo anterior se explica debido a que el radón no forma iones en solución, además la molécula de tolueno y solutos centelladores son compuestos no polares. Por lo que, *el método es aplicable a muestras acuosas con diferentes valores de pH*.

#### 4.3.4.7.3. Cambios de temperatura de la muestra

Se preparan 3 patrones por triplicado del MRC NIST-01, para conocer el efecto de la temperatura en el contenido de radón disuelto, los resultados se muestran en la tabla siguiente:

**Tabla 51.** Prueba de robustez para el cambio de temperatura de la muestra

Parámetro	60°C	25°C	5°C
Promedio (Bq)	0,45	1,02	1,0
Desviación estándar (%)	1,6	0,4	0,9
Coefficiente de variación (%)	3,5	0,4	0,9

Los patrones a temperatura ambiental y a temperatura fría registran datos similares, por lo que se encuentran dentro de los valores normales del método.

El patrón calentado a 60°C simulando la temperatura del agua termal del punto de muestreo del Cerro Pacho, presenta una reducción alrededor del 55% en su contenido, los patrones calentados durante 30 minutos a 60°C presentan una disminución en más de la mitad del contenido del radón disuelto, el cual se escapo hacia la atmósfera, por lo que, *la temperatura es un factor crítico para el contenido de radón disuelto*.

#### 4.3.4.8. Trazabilidad

Para verificar que la cadena de medición no se interrumpe a partir de los patrones preparados del MRC del NIST, se realiza una prueba de diferenciación entre ambas mediciones haciendo uso de la ecuación 30 (apartado 3.7.7). Sustituyendo los valores se obtiene:

$$t_{cal} = \frac{|0,995 - 1,02|}{\sqrt{\left(\frac{0,1}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{\sqrt{7}}\right)^2}} = 0,48$$

El valor de t tabulado para n = 6 grados de libertad y  $\alpha = 0,05$  es de 2,45. El valor de  $t_{tabulado}$  (2,45) es mayor que el  $t_{calculado}$  (0,48). Por tanto, *los resultados proporcionados por el método para medir radón a partir del MRC de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del NIST son trazables para los patrones preparados en los diferentes ensayos.*

#### 4.3.4.9. Incertidumbre

La incertidumbre caracteriza las dispersión o el rango de valores atribuido al mensurando. La importancia de la estimación de la incertidumbre de medida estriba en que el valor el mensurando no es absoluto, por lo que se encuentra en un intervalo probabilístico (distribución), que es determinado en función de los valores obtenidos y las fuentes de incertidumbre que afectan al mensurando en particular.

Para el caso del radón en agua la determinación de la incertidumbre define la variabilidad o el rango donde se encuentra la medición, lo que le atribuye confiabilidad al dato reportado.

##### 4.3.4.9.1. Definición del mensurando

El mensurando es la magnitud que se desea medir, en el caso de radón en agua el mensurando lo representa la expresión de la concentración de la actividad de radón, la ecuación 34 (apartado 5.6.2.7) y los factores involucrados se muestran a continuación:

$$AC = \frac{R_n}{(CF)(D)(V_a)}$$

Donde:

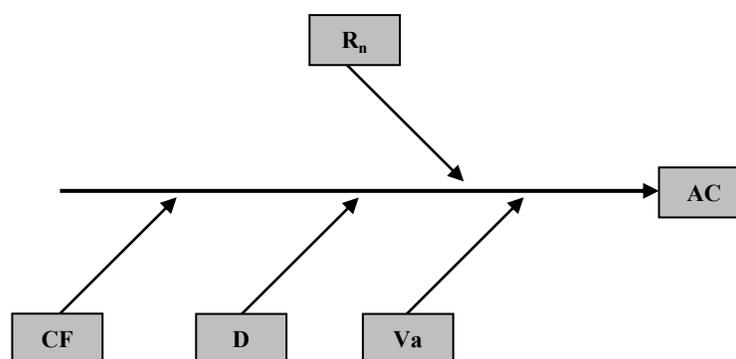
AC, concentración de la actividad de  $^{222}\text{Rn}$  (Bq/L)

$R_n$ , tasa de conteos netos ( $\text{s}^{-1}$ )

- $R_a$ , tasa de conteo de la muestra ( $s^{-1}$ )  
 $R_b$ , tasa de conteos del blanco ( $s^{-1}$ )  
 $CF$ , factor de calibración ( $s^{-1} Bq^{-1}$ )  
 $D$ , factor de corrección de decaimiento  
 $V_a$ , volumen de la muestra analizada (L).

#### 4.3.4.9.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre identificadas a partir de los procesos de medición del mensurando en el análisis de la cuantificación de radón en agua, se muestran en la **Figura 74**.



**Figura 73.** Diagrama de causa y efecto de fuentes de incertidumbre para la actividad de radón en agua.

#### 4.3.4.9.3. Modelo matemático general

El cálculo de la incertidumbre estándar combinada para la concentración de la actividad de radón se define de acuerdo al método normalizado ASTM D5072-09 en la ecuación 42 (apartado 5.6.3.8) la fórmula se muestra a continuación:

$$u_c(AC) = \sqrt{\frac{u^2(R_n) + R_n^2 \times (u_r^2(CF) + u_r^2(D) + u_r^2(V_a))}{CF \times D \times V_a}}$$

Donde:

$u_c(AC)$ , incertidumbre estándar combinada de la concentración de radón (Bq/L),

$u_r(CF)$ , incertidumbre estándar relativa del factor de calibración ,

$u_r(V_a)$ , incertidumbre estándar relativa de la muestra analizada (L),

$u_r(D)$ , incertidumbre estándar relativa de la corrección del decaimiento. <sup>64</sup>

#### 4.3.4.9.4. Cálculo de incertidumbres individuales

##### a) Incertidumbre de la tasa de conteos neta ( $R_n$ )

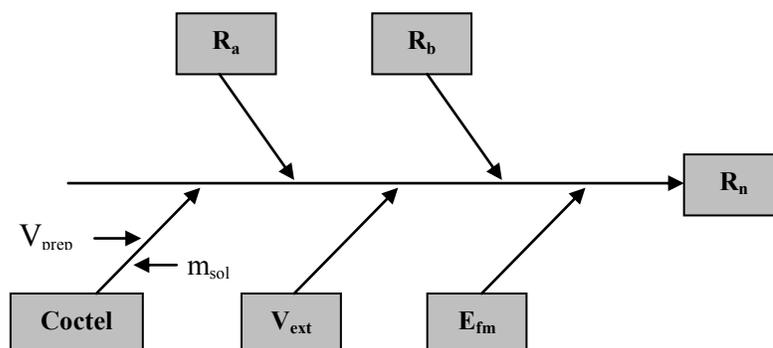


Figura 74. Diagrama causa y efecto de la tasa de conteos neta.

Donde:

$R_n$ , tasa de conteo neta ( $s^{-1}$ )

$R_a$ , tasa de conteo de la muestra ( $s^{-1}$ )

$R_b$ , tasa de conteos del blanco ( $s^{-1}$ )

$E_{fm}$ , eficiencia de medición de radón por equipo de centelleo líquido

$V_{ext}$ , volumen de coctel extraído y agregado a vial de centelleo para medición (L)

$V_{prep}$ , volumen de tolueno para preparación de coctel centellador

$m_{sol}$ , masa de solutos centelladores utilizados para preparar coctel centellador

La incertidumbre de la tasa de conteos neta ( $R_n$ ) de acuerdo al método ASTM D5072-09 se calcula a partir de la ecuación 41 (apartado 5.6.3.8). Para ejemplo de los cálculos se utiliza el dato registrado del patrón preparado a partir del MRC NIST-01 de actividad calculada de 1,01 Bq/L (ver **Tabla 32**). Evaluando la ecuación (41) para  $R_n > 0$ , se obtiene:

$$u^2(R_n) = \frac{2,95 \times 1,03 + 2 \times 0,75}{3600}$$

$$u^2(R_n) = 1,3 \times 10^{-3}$$

$$u(R_n) = 0,036$$

Para comparar el cálculo con el valor de los factores involucrados en el diagrama de la

**Figura 74**, se propone el cálculo de la incertidumbre a partir del método de las derivas parciales según la ecuación (54).

$$u^2(R_n) = \left( \frac{u(R_a)^2 + u(R_b)^2}{(R_a - R_b)^2} \right) + \left( \frac{u(E_{fm})}{E_{fm}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{ext})}{V_{ext}} \right)^2 + \left( \frac{u(m_{solA})}{m_{solA}} \right)^2 \quad (58)$$

$$+ \left( \frac{u(m_{solB})}{m_{solB}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{prep})}{V_{prep}} \right)^2$$

Una descripción del valor de cada factor involucrado en la incertidumbre para la tasa de conteos neta se muestra en la **Tabla 52**. Sustituyendo los valores descritos en dicha tabla, en la ecuación 54 se obtiene una incertidumbre de:

$$u^2(R_n) = \left( \frac{u(2,6 \times 10^{-2})^2 + u(1,1 \times 10^{-2})^2}{(1,78 - 0,75)^2} \right) + \left( \frac{u(1,16)}{91} \right)^2 + \left( \frac{u(5,5 \times 10^{-5})}{0,02} \right)^2$$

$$+ \left( \frac{u(1,2 \times 10^{-4})}{4,0} \right)^2 + \left( \frac{u(1,2 \times 10^{-4})}{0,1} \right)^2 + \left( \frac{u(2,9 \times 10^{-4})}{1} \right)^2$$

$$u^2(R_n) = 9,3 \times 10^{-4}$$

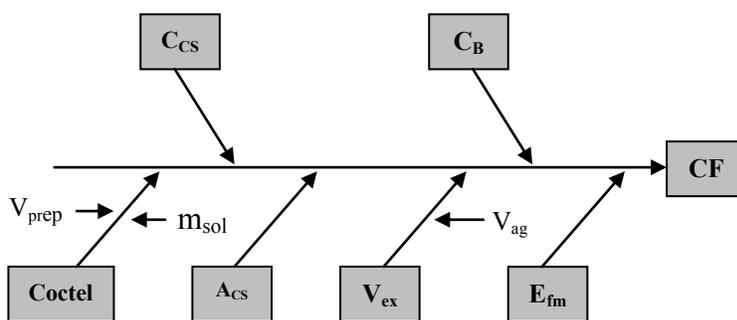
$$u(R_n) = 0,031$$

**Tabla 52.** Resumen de incertidumbres de la tasa de conteos netos

Parámetro (X)	Tipo de incertidumbre	Valor	Incertidumbre	Unidades	Distribución	$u(X)$	Observaciones
$R_a$	B	1,78	0,0445	$s^{-1}$	Rectangular	$2,6 \times 10^{-2}$	Incertidumbre del 2,5% calculada a partir del conteo y tiempo del estándar según la ecuación 50.
$R_b$	B	0,75	0,019	$s^{-1}$	Rectangular	$1,1 \times 10^{-2}$	
$E_{fm}$	A	91	1,16	%	Estándar	1,16	Incertidumbre calculada a partir de la variación del conteo del patrón
$V_{ext}$	A	0,02	(5) $2,7 \times 10^{-5}$	L	Triangular	$5,5 \times 10^{-5}$	Pipeta de volumen fijo de 2 mL. Valor tomado 5 veces para completar volumen de vial
$V_{prep}$	B	1	0,0005	L	Rectangular	$2,9 \times 10^{-4}$	Balón volumétrico clase A
$m_{solA}$	B	4,0	0,0002	g	Rectangular	$1,2 \times 10^{-4}$	Valor de la linealidad del ámbito de pesada de balanza analítica, para centellador primario (A) y secundario (B)
$m_{solB}$	B	0,1	0,0002	g	Rectangular	$1,2 \times 10^{-4}$	

Al comparar el valor de la incertidumbre para la tasa de conteos de la ecuación (59) y el valor según el método normalizado de la ecuación (41), se observa que los valores son cercanos entre sí, sin embargo, se considera más apropiado utilizar el valor donde se involucran todos los factores de incertidumbre contemplados en la ecuación (59).

b) **Incertidumbre del factor de calibración (CF)**



**Figura 75.** Diagrama causa y efecto del factor de calibración.

Donde:

CF, factor de calibración

$C_{CS}$ , tasa de conteo del patrón de calibración ( $s^{-1}$ )

$C_B$ , tasa de conteo de la muestra blanco ( $s^{-1}$ )

$A_{CS}$ , actividad del patrón de calibración de  $^{226}\text{Ra}$  (Bq)

$V_{ag}$ , volumen agregado de patrón de calibración (L)

$E_{fm}$ , eficiencia de medición de radón por equipo de centelleo líquido

$V_{ext}$ , volumen de coctel extraído y agregado a vial de centelleo para medición (L)

$V_{prep}$ , volumen de tolueno para preparación de coctel centellador

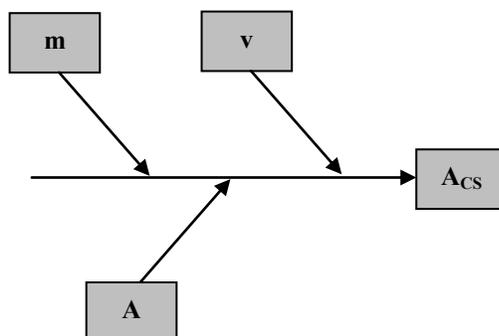
$m_{sol}$ , masa de solutos centelladores utilizados para preparar coctel centellador

El modelo matemático para el cálculo de la incertidumbre del CF, de acuerdo a los factores involucrados en la **Figura 75** se muestra en la ecuación (60).

$$u^2(CF) = \left( \frac{u(C_{CS})^2 + u(C_B)^2}{(C_{CS} - C_B)^2} \right) + \left( \frac{u(V_{ag})}{V_{ag}} \right)^2 + \left( \frac{u(E_{fm})}{E_{fm}} \right)^2 + \left( \frac{u(A_{CS})}{A_{CS}} \right)^2 + \left( \frac{u(V_{ext})}{V_{ext}} \right)^2 \quad (59)$$

$$+ \left( \frac{u(m_{solA})}{m_{solA}} \right)^2 + \left( \frac{u(m_{solB})}{m_{solB}} \right)^2$$

Antes del cálculo de la incertidumbre del CF, es necesario calcular la incertidumbre del patrón preparado a partir del MRC del NIST. El diagrama de causa y efecto se presenta en la **Figura 76**.



**Figura 76.** Diagrama causa y efecto del MRC NIST radio ( $^{226}\text{Ra}$ ).

Donde:

$A_{CS}$ , actividad del patrón de calibración de  $^{226}\text{Ra}$  (Bq)

$m$ , masa tomada para la preparación del patrón (m)

$v$ , volumen de aforo del patrón preparado.

El modelo matemático para el cálculo de la incertidumbre del patrón de calibración se muestra en la ecuación (56).

$$u_{\text{patrón}} = \sqrt{\left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_v}{v}\right)^2 + \left(\frac{u_{A_{CS}}}{A_{CS}}\right)^2} \quad (60)$$

Donde:

$u_m$ , incertidumbre de la masa del patrón

$u_v$ , incertidumbre del volumen del patrón

$u_{A_{CS}}$ , incertidumbre del patrón de radio ( $^{226}\text{Ra}$ )

Sustituyendo los valores respectivos en la ecuación (61) se obtiene una incertidumbre de:

$$u_{\text{patrón}} = \sqrt{\left(\frac{0,02 \text{ g}}{0,2005 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{0,035 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}\right)^2 + \left(\frac{30 \text{ Bq}}{2482 \text{ Bq}}\right)^2}$$

$$\mu_{\text{patrón}} = 0,1$$

Una descripción de los factores de incertidumbre del CF se muestra en la **Tabla 53**.

**Tabla 53.** Resumen de incertidumbres del factor de calibración.

Parámetro (X)	Tipo de incertidumbre	Valor	Incertidumbre	Unidades	Distribución	$u(X)$	Observaciones
$C_{CS}$	B	1,78	0,0445	$s^{-1}$	Rectangular	$2,6 \times 10^{-2}$	Incertidumbre del 2,5% calculada a partir del conteo y tiempo del estándar según la ecuación 50.
$C_B$	B	0,75	0,019	$s^{-1}$	Rectangular	$1,1 \times 10^{-2}$	
$E_{fm}$	A	91	1,16	%	Estándar	1,16	Incertidumbre calculada a partir de la variación del conteo del patrón
$V_{ext}$	A	0,02	(5) $2,7 \times 10^{-5}$	L	Triangular	$7,8 \times 10^{-5}$	Pipeta de volumen fijo de 2 mL. Valor tomado 5 veces para completar volumen de vial
$V_{ag}$	A	0,0002	$7,9 \times 10^{-9}$	L	Triangular	$3,2 \times 10^{-9}$	Valor de desviación estándar en la medición
$m_{solA}$	B	4,0	0,0002	g	Rectangular	$1,2 \times 10^{-4}$	Valor de la linealidad del ámbito de pesada de balanza analítica
$m_{solB}$	B	0,1	0,0002	g	Rectangular	$1,2 \times 10^{-4}$	
$A_{CS}$	B	4,976	0,1	Bq/g	$K = 2$	$5,0 \times 10^{-2}$	Incertidumbre del patrón preparado a partir del MRC NIST

Los valores para las tasas de conteos son los mismos de la **Tabla 52**, teniendo en cuenta el mismo ejemplo para los cálculos. No se incluye el parámetro del volumen de preparación del coctel centellador ( $V_{prep}$ ), debido a que en la evaluación de la incertidumbre aporta un valor por arriba de  $10^{-8}$ , que no contribuye en mayor medida al valor calculado. Por lo que, para los factores de incertidumbre del coctel centellador se consideran únicamente las masas de los solutos centelladores.

Sustituyendo los valores respectivo en la ecuación (55) se obtiene una incertidumbre para el factor de calibración de:

$$u^2(CF) = \left( \frac{u(2,6 \times 10^{-2})^2 + u(1,1 \times 10^{-2})^2}{(1,78 - 0,75)^2} \right) + \left( \frac{u(1,16)}{91} \right)^2 + \left( \frac{u(7,8 \times 10^{-5})}{0,02} \right)^2$$

$$+ \left( \frac{u(3,2 \times 10^{-9})}{0,0002} \right)^2 + \left( \frac{u(1,2 \times 10^{-4})}{4,0} \right)^2 + \left( \frac{u(1,2 \times 10^{-4})}{0,1} \right)^2 + \left( \frac{u(5,0 \times 10^{-2})}{4,976} \right)^2$$

$$u^2(CF) = 1,03 \times 10^{-3}$$

c) **Incertidumbre del factor de corrección por decaimiento (D)**

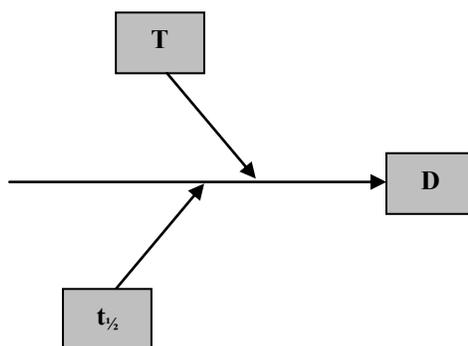


Figura 77. Diagrama causa y efecto del factor de corrección por decaimiento.

Donde:

T, tiempo desde recolección hasta medición (d)

$t_{1/2}$ , semiperiodo de  $^{222}\text{Rn}$ .

El modelo matemático puede definirse de acuerdo a la ecuación (62).<sup>36</sup>

$$u^2 \left( e^{-\ln 2 \frac{T}{t_{1/2}}} \right) = \frac{\ln 2 \cdot e^{-\ln 2 \frac{T}{t_{1/2}}}}{t_{1/2}} \cdot \left( \frac{T}{t_{1/2}} \right)^2 \cdot u(t_{1/2})^2 + u(T)^2 \quad (61)$$

Observaciones:

- El valor del semiperiodo y la incertidumbre se obtienen de:  
<http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/reCenter.jsp>.
- Para los patrones se considera un tiempo desde la colección hasta la mitad de la medición de 3:30 h (0,1458 d). Para las muestras se determina a partir del momento de toma de muestra y comienzo de medición.
- Se toma en cuenta una incertidumbre de 3 minutos para el tiempo transcurrido.

La tabla resumen de los factores involucrados y sus incertidumbres se muestra a continuación:

**Tabla 54.** Resumen de incertidumbres de factor de corrección por decaimiento.

Parámetro (X)	Tipo de incertidumbre	Valor	Incertidumbre	Unidades	Distribución	$u(X)$
$t_{1/2}$	B	3,8235	0,0003	d	Rectangular	$1,7 \times 10^{-4}$
T	B	0,1458	0,0021	d	Estándar	$2,1 \times 10^{-3}$

Sustituyendo los valores de la **Tabla 54** en la ecuación 62 se obtiene:

$$u^2 \left( e^{-\ln 2 \frac{T}{t_{1/2}}} \right) = \left[ \frac{\ln 2 \cdot e^{-\ln 2 \frac{0,1458}{3,8235}}}{3,8235} \right]^2 \left[ \left( \frac{0,1458}{3,8235} \right)^2 \cdot u(1,7 \times 10^{-4})^2 + u(2,1 \times 10^{-3})^2 \right]$$

$$u^2(D) = 7,8 \times 10^{-7}$$

#### d) Incertidumbre del volumen de muestra ( $V_a$ )

La medición del volumen para la preparación de los patrones se lleva a cabo en un balón volumétrico de 1 L utilizado para verter. Por el otro lado, el recipiente ocupado para la recolección de muestras ambientales es de plástico de polietileno de 1 L. Los detalles de las incertidumbres de ambos recipientes se muestran en la **Tabla 55**.

**Tabla 55.** Resumen de incertidumbre de volumen de muestra.

Parámetro (X)	Tipo de incertidumbre	Valor	Incertidumbre	Unidades	Distribución	$u(X)$	$u^2(X)$
Balón volumétrico	B	1	0,0005	L	Triangular	$1,7 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-8}$
Recipiente muestra	B	1	0,05	L	Triangular	$2,0 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-4}$

El valor de la incertidumbre a tomar en cuenta del recipiente dependerá si se preparan patrones o muestras ambientales.

#### 4.3.4.9.5. Cálculo de incertidumbre combinada y expandida

La incertidumbre combinada se calcula a partir de la ecuación (38), sustituyendo los valores para el cálculo de la incertidumbre del patrón de ejemplo, de volumen de 1L y actividad de 1,01 Bq/L se obtiene:

$$u_c(AC) = \sqrt{\frac{u^2(9,3 \times 10^{-4}) + (1,03)^2 \times (u_r^2(1,03 \times 10^{-3}) + u_r^2(7,8 \times 10^{-7}) + u_r^2(2,9 \times 10^{-8}))}{1,06 \times 0,8908 \times 1}}$$

$$u_c(AC) = 0,046 \text{ Bq/L}$$

Para la incertidumbre expandida ( $U$ ) se toma en cuenta un factor de cobertura de  $k=2$ , intervalo de confianza de 95,45% para el contenido de radón en agua de la presente investigación. El valor de la incertidumbre expandida es:

$$u_c(AC) = 0,046 \times 2 = 0,09 \text{ Bq/L}$$

Finalmente la concentración de la actividad de radón en agua se reporta de la siguiente manera:

$$AC = (1,01 \pm 0,09) \text{ Bq/L}$$

*Donde la incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida, calculada a partir de un factor de cobertura de 2, lo cual da un nivel de confianza cercano al 95%.*

#### 4.3.4.9.6. Cálculos de IER

La precisión de la medición puede estimarse evaluando la incertidumbre expandida relativa (IER) expresada en porcentaje en la ecuación 59.<sup>76</sup>

$$\%IER = \frac{U}{(AC)} \times 100 \quad (62)$$

El cálculo del %IER se realiza para los patrones NIST, los datos se muestran en la **Tabla 56**.

**Tabla 56.** Incertidumbres de patrones NIST para cálculo de radón en agua.

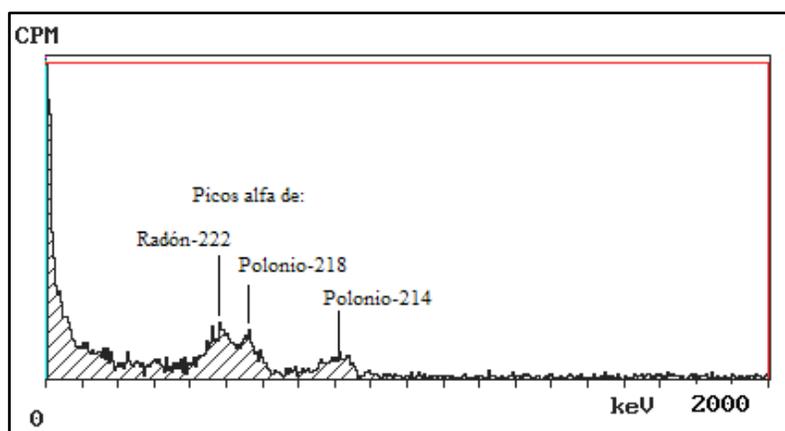
No.	Fecha y hora de Extracción	fecha y hora de medición	Patrones cps	Fondo cps	Concentración de radón Bq/L	u(AC) k=2	%IER
1	09/10/2012 11:00	09/10/2012 14:30	107,02	0,75	1,01	0,09	9
2	09/10/2012 11:08	09/10/2012 16:00	115,08		1,15	0,09	8
3	09/10/2012 11:15	09/10/2012 17:30	104,80		0,99	0,09	9
4	09/10/2012 14:45	09/10/2012 19:00	109,22		1,05	0,09	8
5	09/10/2012 14:55	09/10/2012 20:30	109,75		1,07	0,09	8
6	09/10/2012 15:58	09/10/2012 22:00	104,45		0,99	0,09	9
7	09/10/2012 15:42	09/10/2012 23:30	98,18		0,89	0,09	10
<b>Promedio</b>					<b>1,02</b>	<b>0,09</b>	<b>9</b>

El valor promedio de la incertidumbre expandida relativa para las mediciones de los patrones NIST-01 pueden alcanzar precisiones del 9%, el valor de la incertidumbre encontrada en la presente investigación es aceptable, tomando en cuenta que dicho porcentaje esta dentro del límite de precisión del 10% de las mediciones del método normalizado ASTM.

#### 4.3.4.10. Aplicabilidad

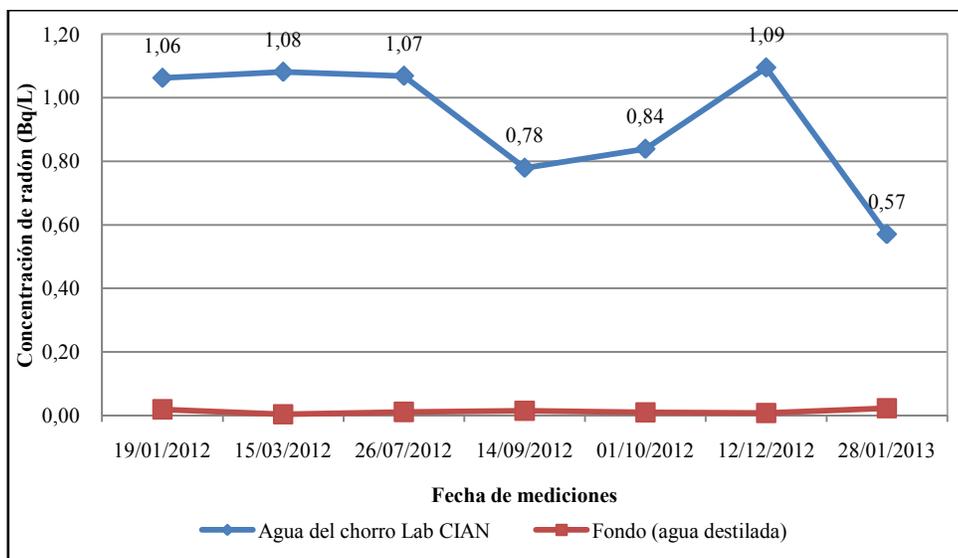
El método normalizado ASTM D5072-09 establece que el método para la determinación de radón y su progenie es aplicable para aguas potables con un volumen de muestra de 10mL y actividad por arriba de 2 Bq/L.

Al inicio de la investigación se pensó en la prueba del uso del agua de chorro del laboratorio del CIAN-FIA-UES como blanco para los conteos de fondo, debido a su accesibilidad y bajo costo. El gráfico del contenido del agua de chorro como blanco se muestra en la **Figura 78**.



**Figura 78.** Muestra de 1 L agua de chorro CIAN-FIA-UES. Software Spectraview.

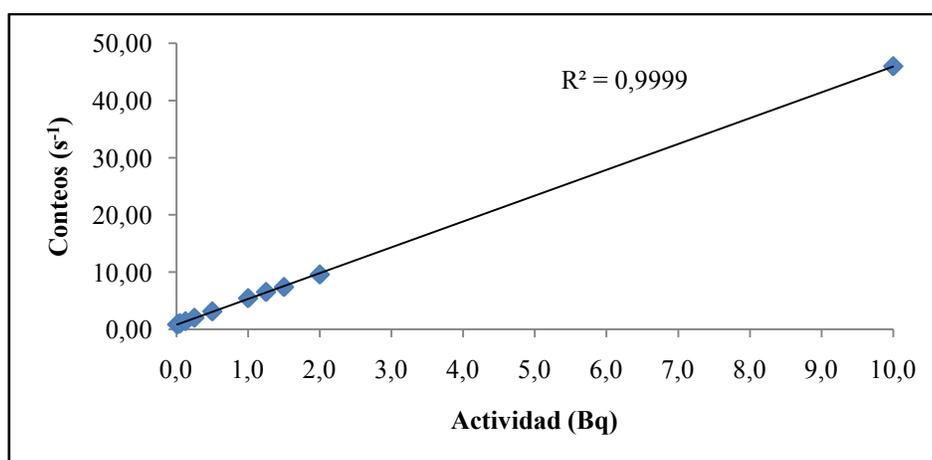
En la figura anterior, son notables los tres picos o regiones energéticas de radón y sus descendientes emisores alfa ( $^{218}\text{Po}$  y  $^{214}\text{Po}$ ), por lo que es comparable con los gráficos de identificación de radón de la **Figura 69**, demostrando que el agua potable que llega a los laboratorios del CIAN tiene presencia de gas radiactivo radón y su progenie. Mediciones sucesivas se realizaron fuera del ámbito de estudio durante la presente investigación, la **Figura 79** muestra la actividad calculada durante su medición.



**Figura 79.** Concentración de la actividad de radón en agua de chorro del CIAN.

El agua de chorro presenta un promedio general de la concentración de la actividad de 0,93 Bq/L y un valor de quenching (tSIE) de 863, este último valor, es similar a los registrados por los patrones NIST-01.

El intervalo de concentraciones para la actividad de radón en agua se evalúa mediante el parámetro de linealidad del método, donde se considera un rango lineal hasta 2 Bq. Sin embargo, el método normalizado describe su aplicabilidad para concentraciones por arriba de este valor. El rango lineal mostrado en la **Figura 72** abarca hasta los 2 Bq/L, si se considera dentro de los parámetros de linealidad el valor del patrón de 10 Bq, el grafico cambia al de la **Figura 80**.



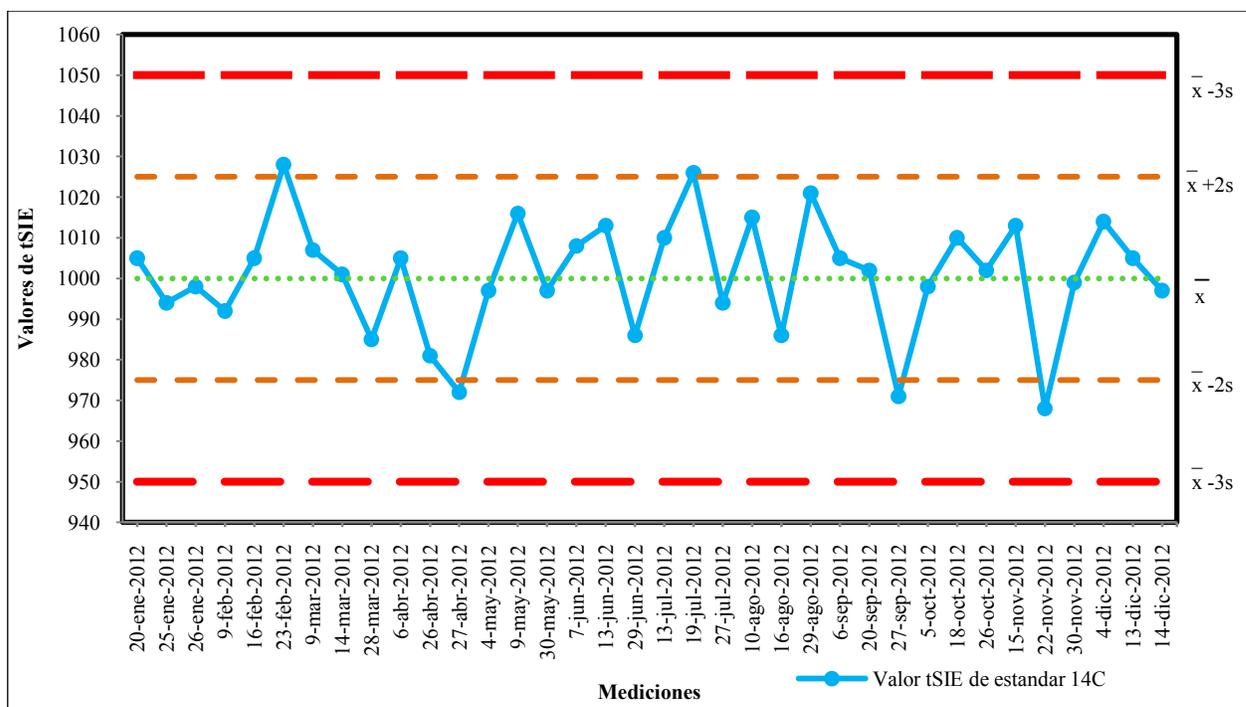
**Figura 80.** Gráfica de linealidad para actividad cercana hasta 10 Bq.

En la figura anterior, el coeficiente de correlación es cercano a 1, por lo que el método para determinar radón en agua en el presente trabajo de investigación puede considerarse hasta un intervalo cubierto por la evaluación de los parámetros de desempeño, por arriba de la AMD (68 mBq/L) hasta concentraciones de actividad de 10 Bq/L. Sin embargo, el extender el rango de linealidad de 2 Bq/L hasta 10 Bq/L haciendo uso de un solo punto no es confiable, por lo que será recomendable intervalos de concentraciones dentro del rango para asegurar la linealidad de la **Figura 80**.

La aplicabilidad del método para la cuantificación de radón está determinada para muestras de un volumen de 1L en matrices de aguas potables, aguas termales y aguas subterráneas (pozos) a diferentes valores de pH y en un ámbito de trabajo de 0,01 Bq/L hasta 2,0 Bq/L.

#### 4.3.4.11. Controles de calidad

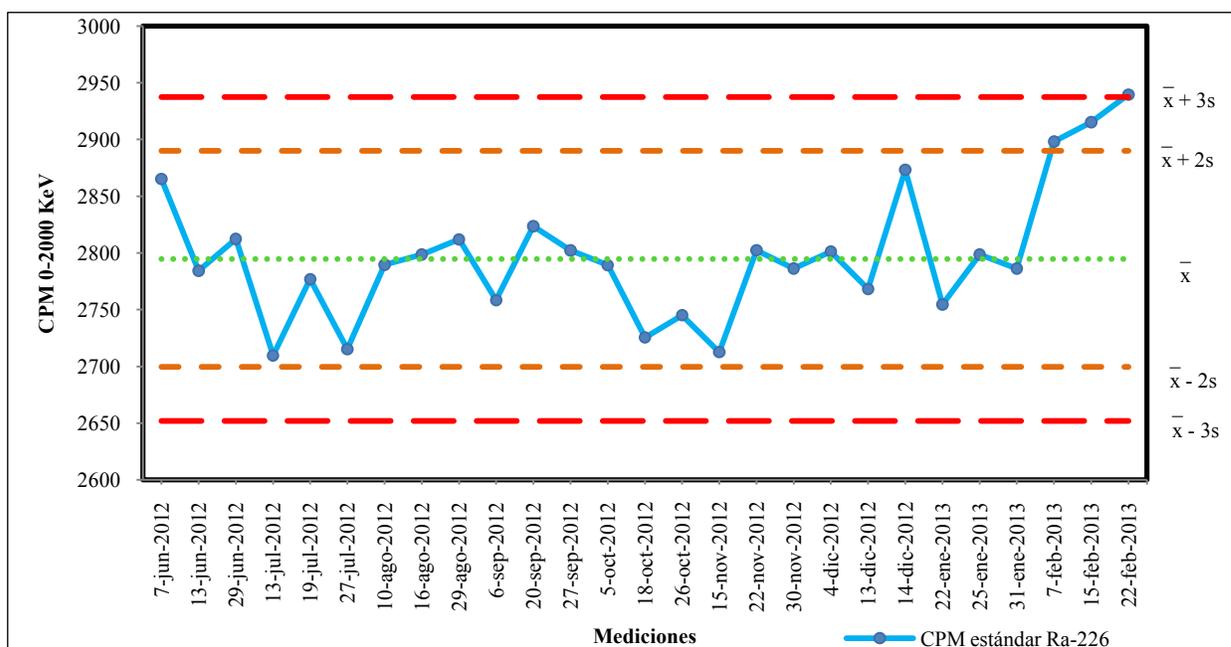
Se llevan a cabo mediciones rutinarias 3 veces por mes durante el año 2012 del patrón de  $^{14}\text{C}$  para evaluar la calibración del equipo (**Figura 81**). El patrón de  $^{14}\text{C}$  se encuentra dentro del límite establecido por el fabricante ( $1000 \pm 50$ ) por lo que los fotomultiplicadores así como el sector multicanal del equipo se encuentran calibrados durante el periodo de medición.



**Figura 81.** Gráfico control Standar  $^{14}\text{C}$  equipo Tri-Carb 2100 TR.

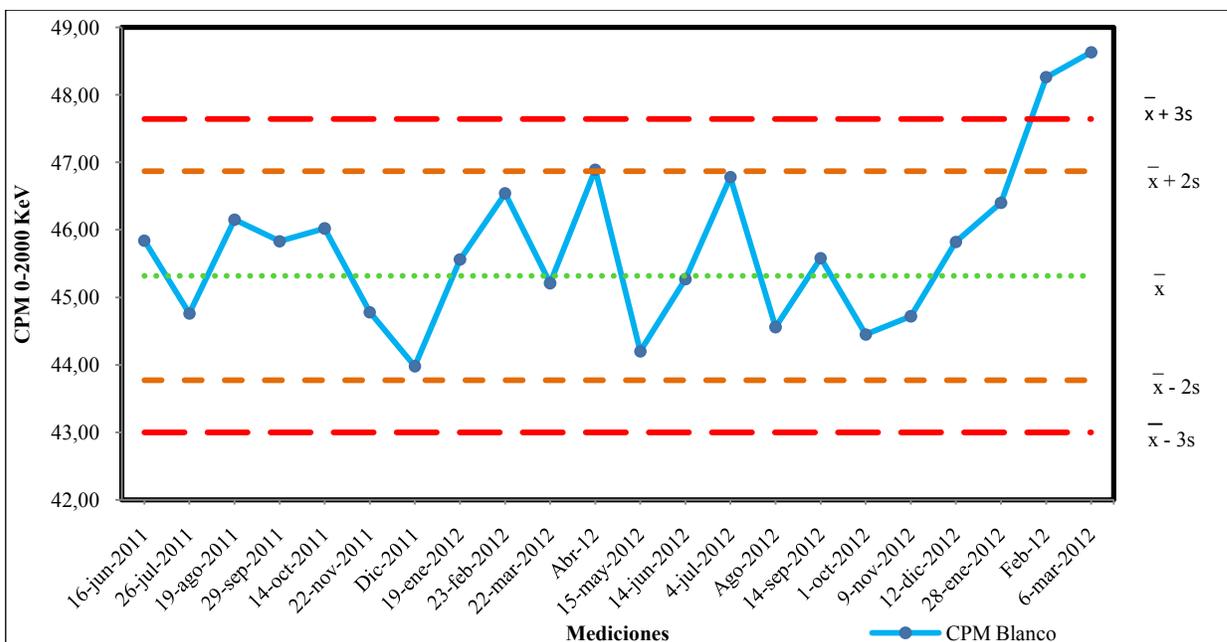
La estabilidad de las mediciones para el equipo de centelleo líquido se evalúa en el **Anexo V**. Por ello se emplea la prueba Chi-cuadrado de Pearson que produjo un resultado de 20,56 el cual se encuentra dentro del rango de aceptabilidad del fabricante, el cual se estima desde 16,65 a 27,20. Lo que demuestra que *las mediciones de los radionúclidos en la presente investigación, se realizan con un equipo de centelleo líquido calibrado y estable.*

La evaluación de un patrón de  $^{226}\text{Ra}$  del MRC NIST-01 de 1 L de volumen se realiza durante los meses de junio de 2012 a febrero de 2013 (**Figura 82**). Los registros se encuentran dentro de los límites de control de  $\bar{x} \pm 2s$  hasta el mes de enero de 2013. El cambio en el gráfico que provoca que la medida se salga de control se debe a la prueba en el cambio de coctel centellador, al ocupar soluto centellador secundario Dimetil-POPOP en lugar de POPOP. Por pruebas anteriores, ocupar otro lote de reactivos y en especial otra especie de solutos cambia la calibración del método, por lo que se tendrá que llevar a cabo una nueva carta de control para el patrón o descartarlo de la medición.



**Figura 82.** Gráfico control estándar  $^{226}\text{Ra}$  de aprox. 10 Bq.

La evaluación de los conteos de fondo se realiza una vez por mes durante todo el periodo del presente estudio. La **Figura 83** muestra la carta control de los registros de los conteos del fondo.



**Figura 83.** Gráfico de control para los conteos del fondo de radón en agua.

Los valores de blanco se mantienen dentro de control de  $\bar{x} \pm 2s$ , sin embargo, las últimas dos mediciones sobrepasaron el criterio de  $\bar{x} + 3s$ , denominando estos últimos registros como una anomalía. Los blancos medidos no fueron agua destilada de la misma procedencia, por lo dichos blancos deberán descartarse del uso de los conteos del fondo de medición, debido a contaminación de radón en disolución.

#### 4.3.4.12. Tratamiento de desechos

La principal fuente de desecho en el método para la medición de radón en agua es el coctel centellador a base tolueno. Primeramente, cada vez que se realiza una extracción en una muestra el contenido de coctel que queda en el recipiente se separa mediante el uso de una ampolla de separación. Luego de separadas las dos fases, se desecha la fase acuosa por el desagüe y la fase orgánica se recolecta en un recipiente colector.

Se agrega al recipiente de residuos el coctel extractor de los viales inmediatamente después de su conteo, esto permite que el equipo no sufra daños por algún derrame o por fugas de gas radiactivo. El tolueno es un disolvente altamente tóxico y carcinógeno,<sup>49</sup> por lo que su uso debe realizarse bajo medidas de seguridad.

Pruebas iniciales se realizan para la reutilización del coctel centellador usado, mediante la purificación de coctel y posterior medición haciendo uso de los patrones del CIAN-01 e IRD-01. La descripción del ensayo y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 57**.

**Tabla 57.** Prueba experimental de reutilización de coctel centellador

Prueba (n=3)	Descripción	Patrón utilizado (1 L)	Actividad normal (Bq)	Actividad según prueba (Bq)	Sesgo (%)	tSIE
1	Residuo de coctel centellador recolectado y dejado en reposo durante 2 meses	CIAN-01 0,5 Bq	0,56	1,02	52,3	796
2	Residuo de coctel purificado mediante destilación simple	CIAN-01 0,5 Bq	0,56	0,62	12,3	133
3	Residuo de coctel purificado mediante destilación simple, el cual se volvió a preparar mediante el contenido de solutos normal en la preparación del coctel centellador	IRD-01 1,0 Bq	1,02	1,01	1,01	839

El valor del promedio del sesgo correspondiente a la prueba 1, demuestra que debido a la acumulación de radón en los residuo de coctel centellador, aún después de haber pasado varios semiperiodos de radón y su progenie existe contenido de radón el cual contribuye a la tasa de conteos, reflejando un valor extremadamente grande del sesgo, el cual supera notablemente el valor de referencia del  $\pm 15\%$  para patrones de MRC independientes.



**Figura 84.** Destilación simple de coctel centellador usado.

El proceso de purificación del coctel mediante destilación simple se muestra en la **Figura 84**. Dicho proceso además contribuye a la desgasificación del radón, debido a la temperatura de destilación del tolueno (111 °C). La actividad calculada en la prueba 2 es mayor que la actividad normal, reflejando un sesgo del 12,3%, sin embargo, este valor se encuentra dentro del límite para un MRC independiente. Por lo que llevando a cabo la extracción de radón en MRC independientes se puede utilizar el cóctel destilado, no así, para las muestras de rutina las cuales necesitan un valor del sesgo de  $\pm 10\%$ .

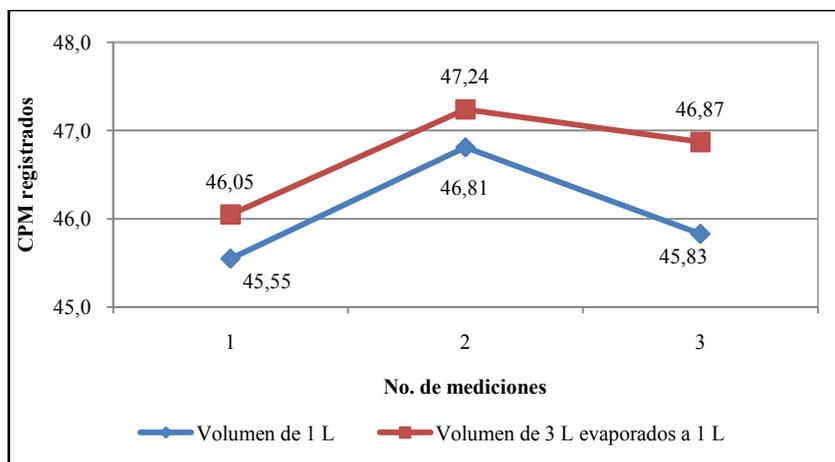
La prueba 3 en donde después de destilar el coctel centellador se agrega el contenido normal de solutos primario (4 g/L de PPO) y secundario (0,1 g/L de POPOP), da como resultado una actividad cercana al valor normal de medición y, por lo tanto un valor de sesgo dentro del límite del método. El fenómeno puede deberse a que el contenido de solutos centelladores se degradan a partir del proceso de destilación, lo anterior se refleja en valores de quenching (tSIE) para el destilado de 133 unidades, luego de agregar los solutos centelladores el valor es de 839, llegando al valor promedio del tSIE de las mediciones. Por lo que, según las pruebas realizadas, la forma de reutilizar el coctel centellador usado es llevar a cabo un proceso de destilación y luego preparar el coctel con las cantidades indicadas de solutos centelladores, lo que demuestra que el proceso de extracción es idéntico al coctel preparado a partir de tolueno no utilizado.

#### **4.4. ANÁLISIS DE RADIO EN AGUA**

En los siguientes apartados se describen las modificaciones y mejoras a la implementación del método armonizado ARCAL (OIEA). Teniendo en cuenta que la medición de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) con el uso de la técnica de centelleo líquido involucra la medición de su progenie de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ), se realizan pruebas de desempeño de la metodología, de acuerdo a la norma ASTM D5072-09 para radón en agua.

##### **4.4.1. Modificaciones**

Una modificación para mejorar el límite de detección se realiza con la recolección de mayor volumen de muestra. Se decide recolectar un volumen de 3 L y evaporar hasta 1 L, para luego llevar a cabo el procedimiento de precipitación descrito en la metodología ARCAL. Los resultados preliminares para las primeras 3 muestras ambientales se muestran en la **Figura 85**.



**Figura 85.** Gráfica de comparación de radio ambiental para muestras de 3 y 1 L.

El muestreo de 3 L evaporados a 1 L no sobrepasan en promedio más de 1 cpm del volumen de 1 L, conteo menor al esperado de un volumen mayor de muestra. El volumen de muestra utilizado por el método ARCAL es de 1,5 L; la modificación del volumen de muestra se realiza a 1 L tomando en cuenta las condiciones de laboratorio.

Otra modificación al método es realizada en la separación del precipitado con el líquido sobrenadante. El método ARCAL hace uso de tubos de centrifuga de volumen de 500 mL, con los cuales no se cuenta en el laboratorio. Se realizan pruebas para decantar el volumen sobrenadante y agregar el precipitado a un tubo de centrifuga de 50 mL. Se hace uso de un aporte metodológico por parte de los laboratorios CICANUM-UCR, realizando un sistema de succión con el uso de pipetas Pasteur para extraer el líquido. El sistema se representa en la **Figura 86**.



**Figura 86.** Sistema de succión utilizado en la decantación.

La decantación semiautomática se realiza en unos minutos; para la preparación de patrones el líquido sobrenadante no se vierte al desagüe sino que se agrega a recipientes de desecho.

Otra modificación es el sellado del vial, el método ARCAL propone el uso de silicón, el uso de este no dio un cierre hermético del vial porque el tolueno del coctel centellador lo disuelve. Se realizaron pruebas colocando cinta de teflón a la boquilla del vial mejorando el cierre del vial.

Otras modificaciones a la metodología se hicieron con respecto al tiempo de crecimiento de radio y radón prolongando el equilibrio secular de 15 a 30 días. No se realiza la separación de la fase orgánica del vial a otro vial para el conteo, por considerar que la apertura del vial romper el equilibrio secular del sistema, por lo que solo se procede a agitar el vial para luego realizar la medición en el equipo de centelleo líquido. Así también, se hace uso de viales de vidrio para la medición de radio en agua.

#### 4.4.2. Muestreo y medición.

La recolección de la muestra, el transporte y conservación, así como también, la medición de la muestra para el análisis de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua se detallan en el **Anexo VI**. El formato de registro para determinar la actividad de radio en agua empleando las fórmulas del método ARCAL se muestra en el **Anexo VII**.

#### 4.4.3. Evaluación de parámetros de desempeño para radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) en agua

##### 4.4.3.1. Calibración

Los patrones preparados a partir del MRC NIST utilizando la metodología de precipitación de radio registran los siguientes resultados:

**Tabla 58.** Conteo de patrones NIST-01, método de precipitación de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ).

No.	Patrones de $^{226}\text{Ra}$ NIST-01 de 1 Bq.		Conteos de fondo	
	CPM	CPS	CPM	CPS
1	298,15	4,97	46,82	0,78
2	298,58	4,98	46,01	0,77
3	297,32	4,96	44,35	0,74
<b>Promedio</b>	<b>298,03</b>	<b>4,97</b>	<b>45,73</b>	<b>0,76</b>

La ecuación 28 (apartado 5.6.2.6) muestra la fórmula para calcular el factor de calibración de la metodología, sustituyendo datos se obtiene:

$$CF = \frac{4,97 - 0,76}{0,995} = 4,23$$

El valor del CF debe dar un valor cercano a 5, debido a que se miden simultáneamente radón y sus 4 descendientes radiactivos. El porcentaje de eficiencia del conteo para el método de precipitación de radio en agua es:

$$\%E_{fm} = \frac{4,23}{5,0} \cdot 100 = 84,6 \%$$

La eficiencia de conteos del método para radio en agua de 84,6 % y el CF utilizado para la determinación de radio en agua es de 4,23.

#### 4.4.3.2. Precisión y sesgo

Se preparan 7 estándares de un volumen de 1L enriquecidas con  $^{226}\text{Ra}$  de patrón NIST-01 con actividad de 1 Bq. Se recomienda una incertidumbre de conteo menor del 2% por lo que sustituyendo los valores en la ecuación 54 (apartado 6.3.3.1) se obtiene:

$$T = \frac{1}{298,03} \cdot \left[ \frac{200}{2,0} \right]^2 = 33,55 \text{ minutos}$$

Para alcanzar un conteo de 2% se deben medir los patrones por 34 minutos, por lo que, para obtener un menor conteo se decide medir durante 60 minutos. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 59**.

La desviación estándar representa el valor de la precisión de las mediciones, el valor obtenido es de 6,8% el cual se encuentra dentro del rango establecido para la medición de radón del 10%. La precisión determina la repetibilidad de las mediciones, por lo que también se le atribuye al método una repetibilidad aceptable.

El valor de quenching (tSIE) tiene un promedio de 710 unidades, unas 100 unidades menos con respecto al valor del tSIE del método de extracción de radón. La reducción se debe a la radiación intrínseca por parte de los viales de vidrio de borosilicato, necesarios para conservar la muestra por mucho más tiempo.

**Tabla 59.** Concentración de patrones de  $^{226}\text{Ra}$  de MRC NIST de 1Bq

No.	Fecha y hora de Extracción	fecha y hora de medición	Patrón CPM	Fondo CPM	Concentración de radio Bq/L	tSIE
1	18/09/2012 10:05	17/10/2012 16:11	298,18	45,73	1,06	717
2	18/09/2012 10:12	17/10/2012 17:11	293,03		1,04	707
3	18/09/2012 10:15	17/10/2012 18:11	298,58		1,07	719
4	18/09/2012 10:20	17/10/2012 19:11	285,33		1,01	719
5	17/09/2012 15:50	17/10/2012 20:11	297,32		1,06	711
6	17/09/2012 15:25	17/10/2012 21:11	274,58		0,96	703
7	17/09/2012 15:30	17/10/2012 22:11	255,57		0,88	696
<b>Promedio</b>					<b>1,01</b>	<b>710</b>
<b>Desviación estándar</b>					<b>6,8 %</b>	
<b>CV</b>					<b>6,7 %</b>	

Sustituyendo los valores en la ecuación 26 (apartado 3.7.5.1) para determinar el valor del sesgo se obtiene:

$$\%s' = (1,01 - 0,995) \cdot 100 = 1,5 \%$$

El valor del sesgo se encuentra dentro del rango de  $\pm 10\%$  definido en el método ASTM.

La actividad del fondo de acuerdo al valor de la Tabla 69 es de 3,86 mBq/L, sustituyendo los valores en la ecuación 27 (apartado 3.7.5.1) el porcentaje de recuperación es de:

$$\%R = \frac{1,01 - 0,00386}{0,995} \times 100 = 101 \%$$
 (1)

*El método ARCAL para determinar el contenido de radio mediante precipitación con  $\text{CaHPO}_4$ , es un método adecuado para los propósitos deseados ya que tiene una precisión y sesgo dentro del límite del 10 % y  $\pm 10$  %, respectivamente. Además, la recuperación del contenido de radio de la muestra es del 100%.*

#### 4.4.3.3. Verificación del patrón de calibración

Se preparan 3 patrones de actividad cercana a 1 Bq de patrón IRD-01 en un volumen de 1L, se realiza la precipitación y después de 30 días de equilibrio secular se lleva a cabo la medición, obteniéndose los resultados de la **Tabla 60**.

**Tabla 60.** Patrón IRD para verificación del estándar de calibración

No.	Patrones de 1 Bq de <sup>226</sup> Ra IRD-01	
	CPM	CPS
1	288,90	4,82
2	274,82	4,58
3	268,38	4,47
<b>Promedio</b>	<b>277,37</b>	<b>4,62</b>

Recalculando el factor de calibración (CF) a partir del MRC IRD-01, se obtiene:

$$CF = \frac{4,62 - 0,76}{0,989} = 3,91$$

Haciendo uso del CF con el valor de 3,91 se calcula la concentración de los patrones de verificación de radio. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

**Tabla 61.** Concentración de patrones de precipitación de <sup>226</sup>Ra de MRC IRD-01 de 1Bq

No.	Fecha y hora de extracción	fecha y hora de medición	Patrones CPM	Fondo CPM	Concentración de radón Bq/L utilizando CF=3,91	tSIE
1	18/09/2012 10:20	17/10/2012 23:00	288,90	45,73	1,11	652
2	18/09/2012 10:25	10/10/2012 00:00	274,82		1,05	710
3	18/09/2012 10:30	10/10/2012 01:00	268,38		1,02	620
<b>Promedio</b>					<b>1,06</b>	<b>661</b>
<b>Desviación estándar</b>					<b>4,8 %</b>	
<b>%CV</b>					<b>4,5 %</b>	

Calculando el valor del sesgo para el MRC del patrón IRD-01 se obtiene:

$$\%s' = (1,06 - 0,989) \cdot 100 = 7,1 \%$$

El método ASTM define que para el patrón de verificación de la calibración el resultado obtenido debe estar dentro de un límite de  $\pm 15 \%$  del valor esperado. El valor obtenido es de 7,1 % por lo que el valor se encuentra dentro de las especificaciones.

De acuerdo a los resultados obtenidos para la precisión, sesgo y el patrón de verificación, la metodología para la cuantificación de radio por medio de la precipitación mediante  $\text{CaHPO}_4$ , cumple los requisitos establecidos por el método ASTM; probando las capacidades tanto del laboratorio, el analista y el equipo de centelleo líquido del CIAN-FIA-UES de poder realizar el análisis de radio en agua y reportar datos que se encuentre bajo requerimientos de estándares internacionales.

#### 4.4.3.4. Límites

##### 4.4.3.4.1. Límite de detección o actividad mínima detectable (AMD)

Para el cálculo del AMD se utiliza la ecuación 49 (apartado 5.6.4.7), tomando en cuenta 7 blancos de agua destilada medido en un tiempo de 1000 minutos. Los datos registrados se muestran en la **Tabla 62**.

**Tabla 62.** Conteos de fondo para la precipitación de 1 L de agua destilada

	CPM	CPS
	46,82	0,78
	46,60	0,78
	46,01	0,77
	45,53	0,76
	46,21	0,77
	44,55	0,74
	46,77	0,78
<b>Promedio</b>	<b>46,07</b>	<b>0,77</b>

Para el cálculo de la AMD de radio se necesitan los datos del factor de corrección por decaimiento durante la medición ( $f_D$ ) y del factor de corrección por crecimiento ( $f_C$ ). Debido a que el patrón de radio está en equilibrio secular el tiempo final ( $T_f$ ) e inicial ( $T_i$ ) es un valor de 30 días (43200 min.) y, el tiempo de medición ( $T_m$ ) es de 1000 minutos. Sustituyendo los valores respectivos en las fórmulas 46 y 48 (apartado 5.6.4.7) se obtiene:

$$f_C = 1 - e^{-(1,26 \times 10^{-4} \cdot 43200)} = 0,996$$

$$f_D = \frac{(1,26 \times 10^{-4})(1000)}{1 - e^{-(1,26 \times 10^{-4} \cdot 1000)}} = 1,064 \quad (63)$$

Un resumen de los parámetros involucrados en la ecuación 49 se muestran a continuación:

**Tabla 63.** Parámetros para el cálculo de AMD de radio en agua.

Parámetro	Valor
Cuentas por minuto del fonto ( $\text{cpm}_f$ )	46,07 cpm
Tiempo de medición ( $t_m$ )	1000 min.
Factor de corrección por decaimiento durante la medición ( $f_D$ )	1,064
Volumen de muestra (V)	1 L
Factor de corrección por crecimiento ( $f_C$ )	0,996
Factor de calibración (CF)	4,23

Sustituyendo los valores de los parámetros de la **Tabla 63** en la ecuación 49 se obtiene:

$$AMD = \frac{4.66 \cdot \sqrt{\frac{46,07}{1000}} \cdot 1.064}{60 \cdot 4,23 \cdot 0,996 \cdot 1 L} = 0,0042 \text{ Bq/L}$$

De acuerdo a la fórmula propuesta por el método armonizado ARCAL, *el cálculo de la actividad mínima detectable (AMD) para radio en agua es de 0,0042 Bq/L ó 4,2 mBq/L.*

#### 4.4.3.4.2. Límite de cuantificación

Para el cálculo del límite de cuantificación se toma en cuenta el valor de 10 veces la desviación estándar ( $s$ ). El valor de  $s$  es de 0,82 cpm para el valor del fondo de radio. El límite de cuantificación para la metodología de radio en agua se muestra en la siguiente tabla:

**Tabla 64.** Parámetros del límite de cuantificación de radio en agua.

Parámetro	Valor
Tasa de conteos (CPM)	54,28
Actividad (Bq/L)	0,036

#### 4.4.3.4.3. Límite crítico

El límite crítico para radio se calcula a partir del número de conteos por arriba de un nivel significativo, se determina el límite crítico a partir del valor de los cpm.

$$L_c = 1,64 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 46,07 \text{ cpm}}{1000 \text{ min}}} = \mathbf{0,50 \text{ cuentas}}$$

Si la diferencia entre el conteo registrado y los conteos de fondo es superior a 0,50 se puede cometer un error tipo I de tan solo 5% de reportar un falso positivo. Para más detalles a un nivel estadístico adecuado ver la carta control del blanco para radio en agua (apartado 6.3.6).

#### 4.4.3.5. Incertidumbre

La determinación de la incertidumbre es importante para las mediciones de radio en agua para cuantificar la dispersión o variación de los resultados reportados. Valor que le da confiabilidad a los resultados obtenidos.

##### 4.4.3.5.1. Definición del mensurando

La magnitud a medir está definida por la fórmula de la concentración de la actividad de radio propuesta por el método ARCAL, mostrada a continuación:

$$A_m = \frac{(cpm_{tm} - cpm_f) \times f_D}{60 \times V \times E_{fm} \times f_C}$$

Donde:

$A_m$ , concentración de la actividad de  $^{226}\text{Ra}$  (Bq/L)

$cpm_{tm}$ , conteos por minuto de la muestra

$cpm_f$ , conteos por minuto del fondo

$f_D$ , factor de corrección por decaimiento durante la medición

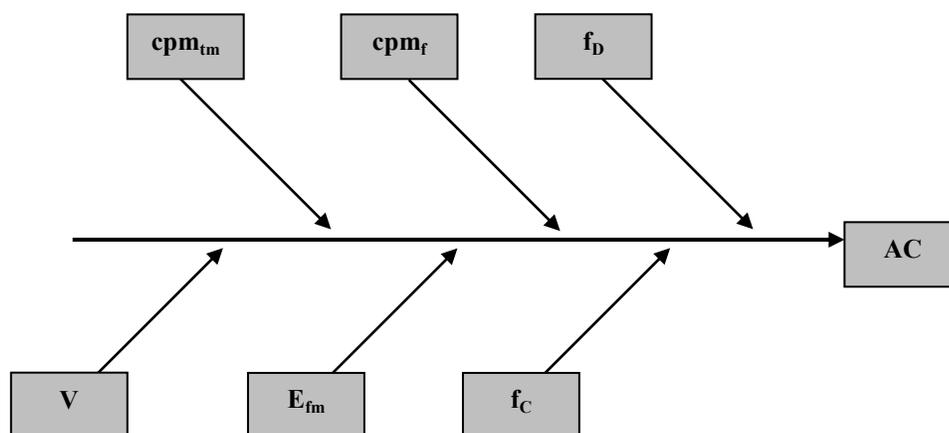
$V$ , volumen de la muestra en litros

$E_{fm}$ , eficiencia total del método

$f_C$ , factor de corrección por crecimiento

#### 4.4.3.5.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

Las fuentes identificadas a partir del mensurando se muestran en la **Figura 87**.



**Figura 87.** Diagrama de causa y efecto de fuentes de incertidumbre para la actividad de radio en agua.

#### 4.4.3.5.3. Modelo matemático general

El cálculo de la incertidumbre estándar combinada para la concentración de la actividad de radio se detalla en la ecuación 51 (apartado 5.6.4.7), mostrada a continuación:

$$I_A = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{\left(\frac{\sigma_{cpm}}{t_c}\right)^2}}{cpm}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{E_{fm}}}{E_{fm}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{f_D}}{f_D}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{f_C}}{f_C}\right)^2}$$

#### 4.4.3.5.4. Cálculo de incertidumbre combinada y expandida

El cálculo de la incertidumbre solamente involucra la desviación estándar, representada para el caso con el símbolo de  $\sigma$ . La **Tabla 65** involucra el valor de  $\sigma$  para el patrón 1 de la **Tabla 59** como ejemplo del cálculo de la incertidumbre de los parámetros involucrados.

**Tabla 65.** Parámetros tomados en cuenta en el cálculo de la incertidumbre.

Parámetro	Descripción	Valor de referencia	Desviación estándar calculada
$\sigma_{\text{cpm}}$	Valor tomado a partir de la desviación estándar de los conteos por minuto de los patrones de referencia NIST-01	298,18	16,03
$\sigma_{E_{\text{fin}}}$	Valor tomado a partir de la desviación estándar de la eficiencia del método de los patrones de referencia NIST-01	4,22	0,16
$\sigma_{f_D}$	Valor tomado a partir de la desviación estándar del factor de corrección por decaimiento de los patrones de referencia NIST-01	1,064323	$3,8 \times 10^{-5}$
$\sigma_{f_C}$	Valor tomado a partir de la desviación estándar del factor de corrección durante el tiempo de medición de los patrones de referencia NIST-01	0,99505	$4,1 \times 10^{-4}$

Sustituyendo los valores en la ecuación respectiva se obtiene

$$I_A = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{\left(\frac{16,03}{1000}\right)^2}}{298,18}\right)^2 + \left(\frac{0,16}{4,22}\right)^2 + \left(\frac{3,8 \times 10^{-5}}{1,064323}\right)^2 + \left(\frac{4,1 \times 10^{-4}}{0,99505}\right)^2}$$

$$I_A = 0,04$$

Para la incertidumbre expandida ( $U$ ) se toma en cuenta un factor de cobertura de  $k=2$ , intervalo de confianza para el contenido de radón en agua de la presente investigación con una probabilidad del 95,45%. El valor de la incertidumbre se cambia a:

$$u_c(AC) = 0,04 \times 2 = 0,08 \text{ Bq/L}$$

Finalmente la concentración de la actividad de radio en agua para los patrones de referencia del NIST se reporta de la siguiente forma:

$$AC = (1,06 \pm 0,08) \text{ Bq/L}$$

*Donde la incertidumbre reportada es una incertidumbre expandida, calculada a partir de un factor de cobertura de 2, lo cual da un nivel de confianza cercano al 95%.*

#### 4.4.3.5.5. Cálculos de IER

La precisión de la medición se estima evaluando la incertidumbre expandida relativa (IER) expresada en porcentaje según la ecuación 63. El cálculo de la incertidumbre de los patrones NIST-01 y el valor del %IER se registran en la tabla siguiente:

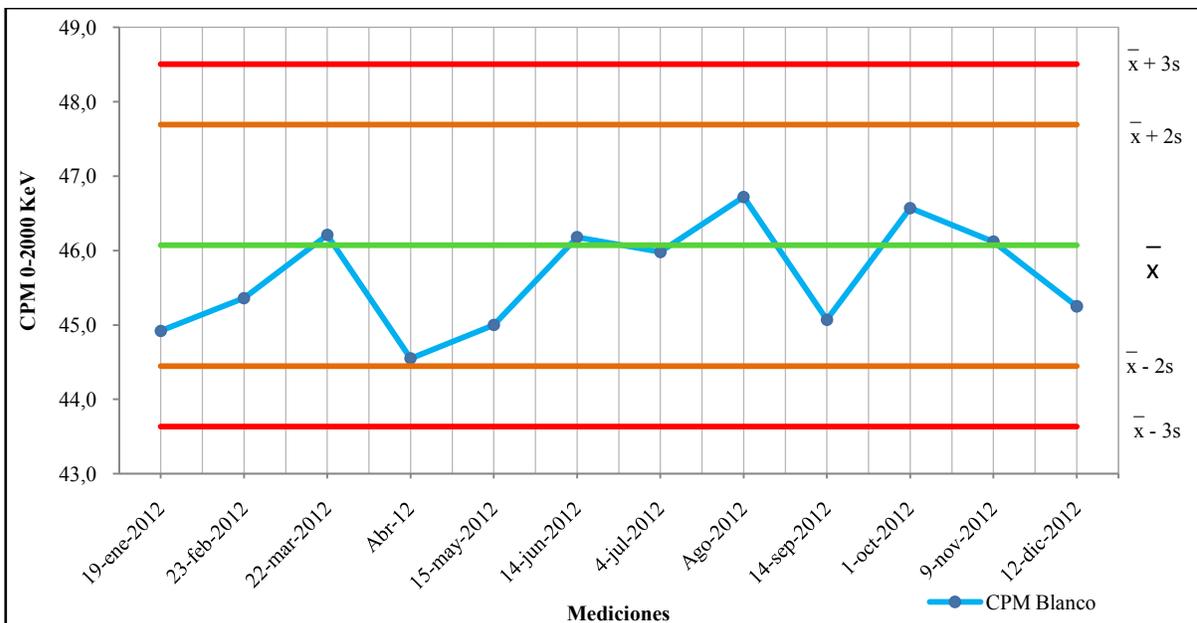
**Tabla 66.** Incertidumbres de patrones NIST para cálculo de radio en agua.

No.	Fecha y hora de Extracción	fecha y hora de medición	Patrones cps	Blanco cps	Concentración de radón Bq/L	u(AC) k=2	%IER
1	18/09/2012 10:05	17/10/2012 16:11	298	0,76	1,06	0,08	7
2	18/09/2012 10:12	17/10/2012 17:14	293		1,04	0,08	7
3	18/09/2012 10:15	17/10/2012 18:17	298		1,07	0,08	7
4	18/09/2012 10:20	17/10/2012 19:21	285		1,01	0,08	8
5	17/09/2012 15:50	17/10/2012 20:25	297		1,06	0,08	7
6	17/09/2012 15:25	17/10/2012 21:29	274		0,96	0,08	8
7	17/09/2012 15:30	17/10/2012 22:33	255		0,88	0,08	9
<b>Promedio</b>					<b>1,01</b>	<b>0,08</b>	<b>9</b>

El valor promedio de la incertidumbre expandida relativa para las mediciones de los patrones de NIST-01, pueden alcanzar precisiones del 9%. Tomando en cuenta que también dicho porcentaje esta dentro del límite de precisión de las mediciones del 10%, como referente del método normalizado para radón en agua.

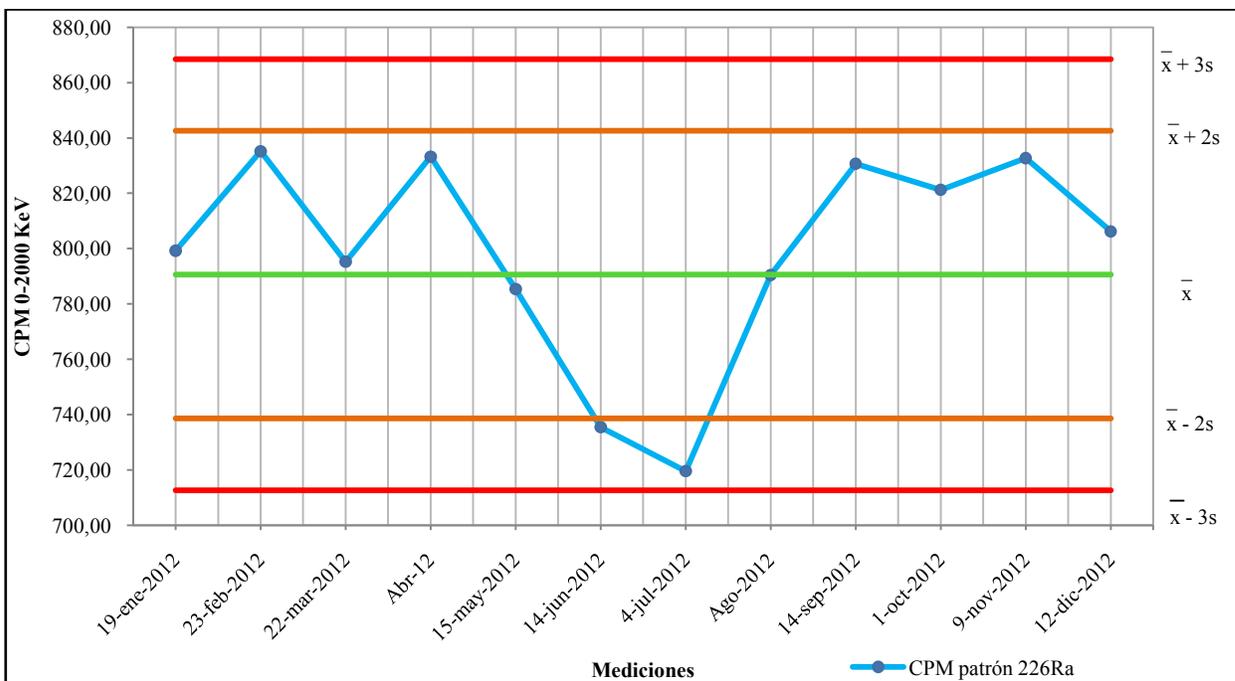
#### 4.4.3.6. Controles de calidad

La medición de radio se realiza mediante la medición de radón y su progenie, los controles de calibración y estabilidad de las mediciones correspondientes al estándar de  $^{14}\text{C}$  y la prueba de Chi-cuadrado son realizadas en el procedimiento para la determinación de radón en agua (apartado 6.3.4.11). Los cuales deben de realizarse periódicamente según el uso del equipo para las mediciones respectivas. La carta control del blanco para radio en agua, utilizando 1 L de agua destilada como blanco, se muestra en la **Figura 88**. Los valores del contenido de radio se encuentran dentro del valor de  $\bar{x} \pm 2s$ , lo demuestra que los valores registrados para el blanco de agua destilada para el análisis de radio se encuentran bajo control.



**Figura 88.** Gráfico de registros de blanco para radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) durante 2012.

La evaluación de las mediciones del patrón de  $^{226}\text{Ra}$  preparado según el método de precipitación, utilizando el patrón de CIAN-01 de actividad cercana a 2 Bq se muestra en la **Figura 89**.



**Figura 89.** Gráfico de registros mensuales de patrón de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) durante 2012.

Los valores registrados, durante la medición periódica de una vez por mes, para el patrón de radio se encuentran dentro del rango de  $\bar{x} \pm 2s$ , sin embargo luego de 6 meses de preparación del patrón se presentan 2 valor anómalo por debajo de  $-2s$ , la reducción se debe a que el nivel de coctel centellador se redujo del volumen agregado inicialmente (10 mL). Esto se debe a que el cierre del vial con cinta teflón alrededor de la boquilla no mantienen hermético el vial, lo cual con el tiempo de contacto con el coctel produce fugas y desequilibrio del sistema; los valores volvieron a estar en control luego de renovar los tapones de teflón en el vial y agregar más coctel al vial para llevarlo al nivel normal. Lo anterior demuestra que el uso de teflón no hace del todo hermético el sistema en el vial para la medición de radio a largo tiempo, por lo que, periódicamente se tendrá que revisar el nivel de coctel y rellenar continuamente, hasta encontrar un sistema de sellado hermético que sustituya al uso de teflón.

#### 4.4.3.7. Tratamiento de desechos

Los patrones preparados para el análisis de radón, al igual que los patrones preparados a partir de la precipitación de radio, luego de utilizarse para la evaluación de los parámetros de desempeño de ambas metodologías se descartan como material radiactivo.

Debido a que el material radiactivo tiene actividad cercana a la ambiental, se realizan pruebas de reciclaje del material antes de buscarle otro uso o enviarlo al área de desechos peligrosos.

Aprovechando la similitud química con el Mn, se procede a precipitar  $MnO_2$  *in situ* a partir de una solución saturada de  $KmnO_4$  con desechos de  $^{226}Ra$ . La mezcla puede ser de proporción 1:3 en donde se realiza la coprecipitación con  $MnO_2$ . Luego de dejar en reposo la disolución con el precipitado durante toda la noche, al siguiente día se filtra el contenido y el sobrenadante puede desecharse en el desagüe.<sup>36</sup>

Las pruebas respectivas se realizan agregando un contenido de 100 mL de  $KmnO_4$  por cada recipiente contenedor de 1 L. Se deja precipitar durante 1 día y luego se realiza la filtración del contenido y almacenamiento del decantado, no procediendo al desagüe de este último debido a que se desconoce el porcentaje de recuperación por parte del precipitado de  $MnO_2$ .

La **Figura 90** muestra el recipiente identificado para los desechos de  $MnO_2$  con  $^{226}Ra$ . Una vez que se cuente con suficiente  $MnO_2$ , cabe la posibilidad de llenar un beaker Marinelli con

el óxido para utilizarlo como una fuente de  $^{226}\text{Ra}$  en estudios de este isótopo con dicha geometría.<sup>36</sup>



**Figura 90.** Precipitación de  $\text{MnO}_2$  para la recuperación de  $^{226}\text{Ra}$ .

Debido a que no se pudo llevar a cabo la medición del precipitado de  $\text{MnO}_2$  mediante equipo de espectrometría gamma, se realiza un procedimiento indirecto para conocer la recuperación del  $^{226}\text{Ra}$  en solución, mediante el contenido de radón en el líquido sobrenadante. Después de separar el sobrenadante y permite el equilibrio secular con su progenie de radón se realiza la medición. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 67**.

**Tabla 67.** Pruebas de recuperación de radio en patrones preparados

Patrón (n = 3)	Actividad calculada (Bq/L)	Actividad de sobrenadante (Bq/L)	% de recuperación de coprecipitación con $\text{MnO}_2$
NIST-01	1,02	0,16	85
IRD-01	1,03	0,14	86
CIAN-01	0,52	0,08	85

Los resultados demuestran que el porcentaje de recuperación de radio en los patrones preparados en el presente estudio es del 85%, agregando 100 mL de  $\text{KMnO}_4$  y dejando precipitar durante 1 día. Punto de partida provee la prueba anterior, por lo que diferentes pruebas pueden realizarse para mejorar el rendimiento de la recuperación del radio en los ensayos con patrones.

## **CAPÍTULO V. CONCLUSIONES**

## CONTENIDO DE RADÓN EN EL CERRO PACHO

- a) Las aguas termales del Cerro Pacho tienen en disolución gas radón ( $^{222}\text{Rn}$ ), esto evidencia la presencia radiactiva de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) y uranio ( $^{238}\text{U}$ ) en la geología de la zona.
- b) Durante el periodo de monitoreo el comportamiento de la concentración de radón es hacia la disminución ante eventos sísmicos volcánicos, tectónicos y de subducción. No existe información suficiente para comprobar si las disminuciones se presentan antes o después de dichos eventos.
- c) Las precipitaciones influyen en la concentración de radón en el acuífero, esto atribuido a la incidencia de posibles flujos subterráneos locales hacia el sistema hidrotermal del Cerro Pacho.
- d) Existe una correlación significativa entre el contenido de radón y los cloruros, comprobando la importancia de la medición de uno o ambos parámetros en el monitoreo volcánico.
- e) Los valores de TDS en las aguas termales del Cerro Pacho son mayores en comparación a las aguas de la Caldera Coatepeque, esto sugiere que el sistema hidrotermal tiene un mayor contenido de minerales y posiblemente distinto origen.
- f) Las mediciones de la concentración de radón en conjunto con otros parámetros como: cloruros, pH, temperatura y TDS, además de los datos de precipitación lluviosa, son factores que complementan el monitoreo volcánico.

## CONTENIDO DE RADIO EN EL CERRO PACHO

- a) El radionúclido radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) puede formar compuestos solubles en el medio acuoso; en el presente estudio no se encontró radio en concentraciones superiores al límite de detección de 4,2 mBq/L obtenido en el desarrollo de la metodología analítica; sin embargo, puede haber radio disuelto en el agua termal del Cerro Pacho en concentraciones inferiores a dicho límite.

## PARAMETROS DE DESEMPEÑO DE METODOLOGÍA DE RADÓN EN AGUA

- a) Las modificaciones y evaluaciones al método normalizado ASTM D5072-09 para radón en agua, dieron resultados dentro del límite de la precisión, sesgo y veracidad del

10%,  $\pm 10\%$  y  $\pm 15\%$ , respectivamente. Lo cual asegura que el método implementado es acorde a los objetivos previstos, considerando un rango lineal de 0,01 Bq/L hasta 2,0 Bq/L y un AMD de 68 mBq/L.

- b) Las principales modificaciones al método ASTM D5072-09 para radón en agua se realizaron para el cambio de matriz, muestreo, extracción de radón, proporción de solutos centelladores, tiempo de agitación y medición. Dichas modificaciones fueron fundamentales para la evaluación de los parámetros de desempeño del método implementado.
- c) Los resultados obtenidos en la prueba de robustez del método demostraron que el contenido de radón en disolución es dependiente de la temperatura de la muestra, y de las capacidades del analista para la extracción y, preparación de muestras y patrones.
- d) El conjunto de parámetros evaluados para comprobar el desempeño de la metodología analítica adaptada en el laboratorio del CIAN-FIA-UES, cumple los requisitos de validación establecidos en la GUIA ISO 17025:2005 de aplicación a laboratorios de ensayo y calibración.

#### **PARAMETROS DE DESEMPEÑO DE METODOLOGÍA DE RADIO EN AGUA**

- a) La medición indirecta de radio por medio de su progenie de radón empleando la técnica de centelleo líquido cumple los límites de precisión, sesgo y veracidad de 10%,  $\pm 10\%$  y  $\pm 15\%$ , respectivamente. Parámetros comprobados mediante material de referencia certificado de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) del NIST, aplicando la metodología propuesta en el manual de procedimientos ARCAL (OIEA).<sup>67</sup>
- b) La cuantificación de la actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) utilizando la técnica de centelleo líquido tiene un límite de detección de 4,2 mBq/L.
- c) La modificación del sistema de separación del precipitado por medio de succión del decantado no tiene mayor influencia en el manejo de este, debido a que la recuperación de los patrones de referencia es del 100%.
- d) La coprecipitación de desechos de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) con  $\text{MnO}_2$  tiene una eficiencia del 85%, esto indica que la mayor parte del radio en disolución se recupera para su manejo como desechos peligrosos.

## **CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. IAEA *Isotopic and Geochemical Precursors of Earthquakes and Volcanic Eruptions*; Section of Isotope Hydrology; IAEA: Vienna, Australia, 1993; p. 7.
2. Galán López, Mónica Puesta a Punto de Un Espectrómetro de Centelleo Líquido Para La Determinación de Radón En Muestras de Agua. Tesis licenciatura en Física, Universidad de Extremadura: Madrid, España, 2003.
3. Soria, A.F. *Física Nuclear y de Partículas*; 2<sup>o</sup> ed.; PUV, 2006.
4. Sáez, E.A.; Gónzales, F.H. Visualización de Trazas y Medida de La Concentración de Radón Atmosférico Con La Cámara de Niebla de Difusión **2010**.
5. Sharpe, Alan G. *Química Inorgánica*; Reverte, 1996.
6. Garzón Ruipérez, León *Radón y Sus Riesgos*; Universidad de Oviedo: España, 1992.
7. Cothorn, C.R.; Smith, J.E. *Environmental Radon*; Environmental Science Research. Springer: Valladolid, 1987; Vol. 35.
8. UNC Radón <http://www.usc.es/es/genp> (accessed Jan 4, 2010).
9. Sainz Fernández, Carlos Análisis de La Influencia in Vitro de Bajas Dosis de Radiación Producidas Por Radón Sobre Proliferación Celular, Apoptosis, y Respuesta a Agentes Citotóxicos, Universidad de Cantabria: España, 2002.
10. Syahrir, I. Transport of Radon in Still Water. Tesis doctoral, Universidad de Cincinnati: Ohio, USA, 2004.
11. Crovetto, R.; Fernández, R. Solubilidad de Gases Nobles En Agua. *Comisión Nacional de Energía Atómica* **1980**, *Informe 465*, 11.
12. Lin, Y.M.; Chen, C.C. Monitoring of Radon in Water in Taiwan. *Hokem Butsuri* **1982**, *18*, 23–27.
13. Segovia, N.; Bulbulian, S. Radon Determination in Ground Water. *Revista Mexicana de Física* **1992**, *38*, 242–248.
14. Navarro, M.; Martín, A. *Anales de hidrología médica*. pp. 109–129.
15. Malcolm, B.; Cooper, J.; Myra, J. W. An Analytical Method for Radium in Environmental Samples by the Use of Liquid Scintillation Counting. *Australian Radiation Laboratory* 1–14.
16. ISO 13165-1 Método de Ensayo Por Recuento de Centelleo En Un Medio Líquido **2011**.
17. Llerena, J.J. Medición de La Concentración de Radón En El Interior de Edificios. Trabajo tutelado para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados, Universidad de Santiago de Compostela: España, 2006.
18. García Vindas, J.R. Transport du radon en milieu poreux (experimentation et modélisation) implication pour la réalisation et l'interprétation de mesures in situ. Tesis, Universidad Mont Pellier II: Francia, 1999.

19. Peña, P.G. Cambios de Radón En El Suelo y Elementos Químicos Mayores y Trazas En Agua Subterránea Asociados a Actividad Sísmica. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de México: Facultad de Ciencias, 2003.
20. Quindós, L.S. *Radón: Un Gas Radioactivo de Origen Natural*; Consejo de Seguridades Nuclear; Consejo de Seguridad Nuclear.; Servicio de Publicaciones: Universidad de Cantabria, 1995.
21. CRAER *Risk Assessment to Radon in Drinking Water*; Committee on risk assessment of exposure ro radon in drinking water.; National Research Council: España, 1999.
22. Cai, M.G.; Huang, Y.P.; Chen, M.; Zeng, H.; Ye, Z.M.; R.F., Li, Radon Anomaly in a Thermal Spring in Xiamen, China, Related to the 1999 Chi-Chi Earthquake (Ms=7.6). *Taylor & Francis Group* **2007**, 709–712.
23. Segovia, N.; Armienta, M.A.; Seidel, J.L.; Monnin, M.; López, M.B.; Aranda, P. Radón in Soil and Chemical Composition of Spring Water Near Popocatéptl Volcano México. *Geofísica International* **2002**, 41, 399–405.
24. Estrada, A. A. Medición de Radón-222 En Ambientes Geohidrológicos En La Fracción Central de México. Tesis licenciatura en Física, Universidad Autónoma de México: Facultad de Ciencias. México, 2007.
25. Nuhfer, E. B.; Proctor, R. J.; Moser, P. H. *Instituto Americano de Geólogos Profesionales*. 1997, pp. 43–47.
26. UNSCEAR *United nations scientific committee on the effects of atomic radiation*. 2000,.
27. Blythe, Alan Radon in Buildings. *Taylor & Francis Group* **1999**, *Clay's handbook of Environmental Health*, 2.
28. García Vindas, J.R. Estudio Experimental Del Tiempo de Disolución Del Rn-222 En Agua y Algunas Implicaciones En La Geología. *Revista Geológica de América Central* **2001**, 24, 87–92.
29. ISO 13164-1 Medida de La Concentración de Radón-222: Principios Generales **2011**.
30. IAEA Analytical Methodoly for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples **2010**.
31. Bolton, David Occurrence and Distribution of Radium, Gross Alpha-particle Activity, and Gross Beta-particle Activity in Ground Water in the Magothy Formation and Potomac Group Acuifers, Upper Chesapeake Bay Area, Maryland. **1998**.
32. Mosqueda, F. P. Desarrollo de Procedimientos Para La Determinación de Isótopos En Muestras Ambientales Mediante Técnicas de Bajo Recuento Por Centelleo Líquido y Radiación Cerenkov. Tesis doctoral, Universidades de Huelva: España, 2010.
33. Davé, N. K. Mobility of Ra-226 and heavy metals (U, Th and Pb) from Pyritic Uranium mine Tailings unde sub-aqueous disponsal conditions. In; 2011; pp. 1493–1501.
34. Sturchio, N. C.; Banner, J. L.; Binz, C. M.; Heraty, L. B.; Musgrove, M. Radium Geochemistry of Ground Waters in Paleozoic Carbonate Aquifers, Midcontinent, USA. *Radiation Measurement Science Direct* **2001**, 16, 109–122.

35. GPA. Estudios y servicios petroleros S.R.L. Nota Técnica No. 16 **2009**.
36. Molina Porras, Arnold Desarrollo de Un Metodología Para La Determinación de Ra-226 En Grandes Volúmenes de Agua Por Espectrometría Gamma; Modificación y Validación Del Método de Detección y Cuantificación de Ra-226 En Volúmenes Pequeños de Agua Por Espectrometría Alfa, Utilizado Por El Centro de Investigaciones En Ciencias Atómicas, Nucleares y Moleculares (CICANUM). Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias, Universidad de Costa Rica, 2011.
37. TR-LSC An Investigator's Guide to TR-LSC Technology and Tri-Carb Instruments **1989**.
38. Horiuchi, K.; Ishii, T.; Kobayashi, M. Liquid Scintillation Counting Measurement of Radon from Seepage Groundwater in Lake Biwa, Japan. *Radiocarbon* **1992**, 383–390.
39. Villa, M. Técnicas Experimentales Para La Medida Por Centelleo Líquido de La Actividad de Emisores Beta En El Medio Ambiente. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla: España, 2004.
40. Wikipedia Quimioluminiscencia [www.es.wikipedia.org/wiki/Quimioluminiscencia](http://www.es.wikipedia.org/wiki/Quimioluminiscencia).
41. Lakowicz, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer.; Centre for Fluorescence Spectroscopy: University of Maryland School of Medicine Baltimore, 2010.
42. Amersham Corporation *Sample Preparation in Liquid Scintillation Counting*; Department of Pharmaceutical Chemistry. School of Pharmacy.; C.T. Peng: University of California, 1977; Vol. Review 17.
43. Hussain, Syed A. An Introduction to Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET). *Department of Physics, Tripura University. India* **2009**.
44. Serway, R. A.; Clement, J. M.; Moyer, C. A. *Física Moderna*; Editorial Cengage Learning, 2005.
45. Levine, I. N. *Fisicoquímica*; 5a edición.; Mc-Graw Hill, 2005.
46. EHS Principles and Applications of Liquid Scintillation Counting **2004**.
47. Rodríguez, M. M. *Contadores de Centelleo Líquido*; Informe Interno; Comisión Nacional de Energía Atómica de Argentina, 1988.
48. Abbo Kalbhen, D. Introductory Remarks on Problems of Chemiluminescence in Liquid Scintillation Counting. *Institute of Pharmacology and Toxicology, West-Germany* **1980**, 2, 273–280.
49. Kessler, Michael J. Liquid Scintillation Analysis. Science and Technology **1989**.
50. Aguilera, E. O. La Vigilancia Volcánica y La Predicción de Las Erupciones. *Escuela Politécnica del Ejército, Ecuador* **2009**.
51. Cruz, Vicentina Caracterización geoquímica de las fuentes termales alrededor del volcán Ticsani (Mosquegua). In; Sociedad Geológica del Perú, 2006; pp. 661–664.
52. Fagundo, J. R.; Cima, A.; Gónzales, P. Revisión Bibliográfica Sobre la Clasificación de Las Aguas Minerales y Minero Medicinales **2009**.

53. Pinuagua, J. J. Infraestructura Hidrotermal [http://agua.igme.es/igme.es/igme/publica/pdfjor\\_agua\\_mine/3infraestructura.pdf](http://agua.igme.es/igme.es/igme/publica/pdfjor_agua_mine/3infraestructura.pdf) (accessed Aug 10, 2012).
54. SNET Mapa Geológico de El Salvador <http://www.snet.gob.sv/geología> (accessed Oct 7, 2012).
55. EURACHEM The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics **2005**.
56. Duffau et al Validación de Métodos y Determinación de La Incertidumbre de La Medición: Aspectos Generales Sobre La Validación de Métodos **2010**.
57. Maroto, A.; Boqué, R.; Riu, J.; Rius, F. X. Cálculo de Incertidumbre En Medidas Químicas: Análisis Cromatográfico **2002**.
58. ICONTEC Gráficos de Control de Shewhart **1995**.
59. Kobayashi, Yutaka *Laboratory Manual for Liquid Scintillation Counting*; Packad Tri-Carb Laboratory Manual; Packard Instrument Company: USA, 1988.
60. Pullinger, C. Evolution of the Santa Ana Volcanic Complex, El Salvador. Submitted in partial full fillment of the requirements for the degree of Master of Science in Geology, Michigan Technology University, 1998.
61. FORGAES Proyecto de Fortalecimiento de La Gestión Ambiental En El Salvador. Investigaciones Hidrogeológicas, Hidrológicas e Hidroquímicas En El Lago de Coatepeque **2006**.
62. Salazar, J. M.; Hernández, P.; Nemesio, M.; Olmos, R.; Barahona, F.; Cartagena, R. Spatial and Temporal Variations of Diffuse CO<sub>2</sub> Degassing at the Santa Ana-Izalco-Coatepeque Volcanic Complex, El Salvador, Centroamerica. *Geological Society of America Special Papers* **2004**, 375, 135–143.
63. Fernández, I.; Carranza, J.; Capote, E. Determinación de Radón-222 y Radio-226 En Muestras de Agua Por Centelleo Líquido **2009**.
64. ASTM Standard Test Method for Radon in Drinking Water **2009**.
65. ARCAL Manual de Procedimientos Técnicos Armonizados Para La Determiación de La Contaminación Radiactiva En Alimentos **2005**.
66. Mosqueda, F.; Villa, M.; Pates, J. M.; Vaca, F.; Borrego, E. Low Level Measurement of Ra-226 via Rn-222 in Natural Water by LSC. *Advances in liquid scintillation spectrometry* **2009**, 145–154.
67. Rodríguez, R.; Olmos, R.; Payes, J. Puesta a Punto de Metodología de Muestreo de Gas Radón En Aguas Termales Del Cerro Pacho, Caldera de Coatepeque. El Salvador, C.A. *Revista Minverva. Facultad Multidisciplinaria de Occidente* **2012**, 2.
68. García Vindas, J.R. Influencia de La Precipitación Sobre La Actividad de Radón En El Suelo: Simulación En El Laboratorio y Comparación Con Datos de Campo. *Revista Geológica Centroamericana* **2002**, 23, 77–85.

69. Kumar, A.; Singh, S.; Bajwa, B.; Mahajan, S.; Kalia, R.; Dhar, S. Monitoring of TDS and Conductivity in Groundwater in the Seismically Active Region in NW Himalayas, India. *Earthq Sci* **2010**, *23*, 295–299.
70. Kuo, T.; Fan, K.; Kuochen, H.; Han, Y.; Chu, H.; Lee, Y. Anomalous Decrease in Groundwater Radon before the Taiwan M6.8 Chengkung Earthquake. *Journal of environmental radioactivity* **2006**, *88*, 101–106.
71. Valdés, E.M.; Vargas, C.A. Observación de medidas geofísicas en la Universidad Nacional de Colombia a partir de la implementación de un observatorio, una mirada instrumental al problema predictivo. In; INGEOMINAS: Universidad Nacional de Colombia, 2005.
72. Pérez, N. M.; Hernández, P. A.; Padrón, E.; Melián, G.; Marrero, R.; Padilla, G.; Barrancos, J; Nolasco, D Precursory Sbusurface Rn-222 and Rn-220 Degassing Signatures of the 2004 Seismic Crisis at Tenerife, Canary Islands. *Pure and Applied Geophysics.Tenerife, España* **2007**, *164*, 2431–2448.
73. Campisano, Cynthia D.; Hall, Francis R. Controls on Radon Occurrence in Ground Water: a Small-scale in Southeastern New Hampshire **1989**.
74. ISO 5667 Guía Para Las Técnicas de Muestreo **1991**.
75. Noakes, John E.; Schönhofer, Franz; Polach, Henry A. *International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*; The Australian Society for Liquid Scintillation Spectrometry; RadioCarbon: Vienna, Australia, 1992.
76. Delgado, G.; Hernández, N. Evaluación de La Incertidumbre En La Determinación de Aflatoxina B1 En Maní de Exportación Por HPLC-FD. Parte I. *UNAN-León* **2009**, *3*, 5–15.

## **ANEXOS**

**Registro de medición de junio 2011**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 16 de junio de 2011 **Hora:** 12:15 pm

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,02 ± 0,10 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Jun. 03, 2011	15:53	13,449	-89,984	20 km sur de playa Metalio	39,3	4,2	62,45
Jun. 10, 2011	01:31	13,274	-90,141	50 km sur Río Paz, Depto. de Ahuachapán	24,8	3,7	88,19
Jun. 13, 2011	13:23	13,91	-89,681	Alrededor del Cerro El Águila, municipio de Juayúa, Depto. de Sonsonate	6,1	2,7	14,27

CP = Cerro Pacho.

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 341,3 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>1</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>178</u>
Sismos de subducción:	<u>2</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>16</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>0</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>194</b>

**Fuente:** SNET

**\*Fuente:** Google Earth 2013

**Registro de medición de julio de 2011**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 26 de julio de 2011 **Hora:** 12:25 pm

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,32 ± 0,11 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Jul. 05, 2011	10:59	13,886	-89,66	Alrededores de volcán Santa Ana	6,1	2,6	11,1
Jul. 05, 2011	10:59	13,859	-89,651	Alrededores de volcán Santa Ana	1	2,6	9,0
Jul. 10, 2011	13:15	13,315	-89,72	25 km sur de playa Los Cobanos, Depto. de Sonsonate	33,7	3,8	60,5
Jul. 23, 2011	01:44	14,175	-90,273	Chiquimulilla, Guatemala	10	3,7	84,31
Jul. 24, 2011	00:31	14,187	-90,299	Territorio de Guatemala	1,1	3,6	87,6
Jul. 25, 2011	01:46	13,845	-89,778	Zona alrededores de municipio de Apaneca Depto. de Ahuachapán	6	2,7	22,5
Jul. 25, 2011	18:19	14,19	-90,253	Chiquimulilla, Guatemala	5,3	3,9	83,25
Jul. 25, 2011	20:23	14,201	-90,251	Chiquimulilla, Guatemala	11,4	3,5	83,7
Jul. 26, 2011	21:56	13,832	-89,563	Al sur del lago de Coatepeque, Depto. Santa Ana	21	2,6	1,3

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 461,7 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>4</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>68</u>
Sismos de subducción:	<u>1</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>79</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>4</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>147</b>

**Fuente:** SNET

**\*Fuente:** Google Earth 2013

**Registro de medición de agosto de 2011**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 19 de agosto de 2011 **Hora:** 11:35 am

**Actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) calculada:**  $0,99 \pm 0,10$  (Bq/L)

**Actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Ago. 02, 2011	10:29	14,233	-90,231	Chiquimulilla, Guatemala	5,9	3,8	83,4
Ago. 07, 2011	03:58	14,199	-90,246	Chiquimulilla, Guatemala	6,0	3,5	82,5
Ago. 09, 2011	12:23	14,167	-90,267	Chiquimulilla, Guatemala	5,0	3,7	83,1
Ago. 11, 2011	08:25	14,122	-90,176	Chiquimulilla, Guatemala	16,5	3,6	71,9
Ago. 16, 2011	08:46	14,219	-90,252	Chiquimulilla, Guatemala	1,0	3,5	84,7
Ago. 17, 2011	22:17	14,212	-90,139	Chiquimulilla, Guatemala	1,1	3,5	73,6
Ago. 18, 2011	08:37	13,922	-89,693	10 km sureste de Atiquizaya, Depto. de Ahuachapán	2,7	2,9	15,7
Ago. 18, 2011	23:19	14,197	-90,13	Chiquimulilla, Guatemala	3,1	3,6	71,9
Ago. 21, 2011	21:48	13,956	-89,934	8 km al oeste de ciudad de Ahuachapán	14,2	3,1	41,0
Ago. 22, 2011	12:05	14,171	-90,263	Chiquimulilla, Guatemala	8,6	3,6	83,3
Ago. 22, 2011	16:38	14,2	-90,122	Chiquimulilla, Guatemala	8,8	2,9	71,5

Continuación...

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Ago. 22, 2011	21:55	14,156	-90,247	Chiquimulilla, Guatemala	10,7	4,1	80,7
Ago. 23, 2011	17:47	14,214	-90,248	Chiquimulilla, Guatemala	6,0	3,6	84,0
Ago. 23, 2011	22:47	14,159	-90,258	Chiquimulilla, Guatemala	8,7	4,1	82,4
Ago. 25, 2011	16:41	14,204	-90,246	Chiquimulilla, Guatemala	6,0	3,6	83,0
Ago. 27, 2011	05:28	14,21	-90,263	Chiquimulilla, Guatemala	6,8	4,4	85,0

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 390,1 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>2</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>121</u>
Sismos de subducción:	<u>0</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>2</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>14</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>123</b>

**Observaciones:** *sismicidad volcano-tectónica mayor en 77 unidades correspondiente al mes de julio de 2011, en comparación al mes de agosto. Incremento registrado por sismicidad en zona de los Naranjos, microsismos asociados al movimiento de las fallas en la zona.*

**Fuente:** SNET

\*Fuente: Google Earth 2013

**Registro de medición de septiembre de 2011**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 29 de septiembre de 2011 **Hora:** 10:45 am

**Actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) calculada:** 1,32 ± 0,11 (Bq/L)

**Actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Sep. 10, 2011	10:23	14,203	-90,154	Chiquimulilla, Guatemala	6,0	3,5	74,4
Sep. 16, 2011	17:36	14,253	-90,077	Chiquimulilla, Guatemala	4,4	3,2	71,2
Sep. 19, 2011	11:59	14,238	-90,293	Chiquimulilla, Guatemala	5,0	4,5	89,5
Sep. 19, 2011	12:33	14,236	-90,293	Chiquimulilla, Guatemala	5,0	5,0	89,1
Sep. 19, 2011	13:17	14,267	-90,316	Chiquimulilla, Guatemala	10	4,8	92,9
Sep. 19, 2011	14:29	14,269	-90,33	Chiquimulilla, Guatemala	4,5	3,8	94,7
Sep. 19, 2011	16:27	14,253	-90,282	Chiquimulilla, Guatemala	6,0	3,8	89,2
Sep. 19, 2011	18:22	14,195	-90,24	Chiquimulilla, Guatemala	12	3,6	82,2
Sep. 19, 2011	22:28	14,23	-90,323	Chiquimulilla, Guatemala	14,1	4,5	83,3
Sep. 20, 2011	00:32	12,982	-90,234	70 km sur del puerto de Acajutla, Depto. de Sonsonate	13	4,1	119,1
Sep. 20, 2011	09:44	14,268	-90,136	Chiquimulilla, Guatemala	7,5	3,9	77,3

Continuación...

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Sep. 20, 2011	12:48	14,119	-90,236	Chiquimulilla, Guatemala	10	3,7	78,0
Sep. 24, 2011	03:57	14,205	-90,277	Chiquimulilla, Guatemala	6,0	3,8	86,0

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 175,7 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>0</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>89</u>
Sismos de subducción:	<u>1</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>9</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>12</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>98</b>

*Fuente: SNET*

*\*Fuente: Google Earth 2013*

**Registro de medición de octubre de 2011**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 14 de octubre de 2011 **Hora:** 11:05 am

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,25 ± 0,11 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Oct. 01, 2011	11:07	14,008	-89,891	8 km al oeste de la ciudad de Ahuachapán	1,8	3,4	39,1
Oct. 01, 2011	11:10	14,147	-89,992	Chiquimula, Guatemala	3,4	3,3	56,7
Oct. 19, 2011	11:27	14,107	-90,062	25 km al oeste de Frontera Las Chinamas, Ahuachapán	10	3,7	60,6
Oct. 19, 2011	11:34	14,183	-90,097	25 km al oeste de frontera de Las Chinamas, Ahuachapán	15	3,8	68,3
Oct. 20, 2011	02:24	13,871	-89,795	Apaneca, Depto. de Ahuachapán	6,0	2,8	24,4
Oct. 25, 2011	20:18	14,179	-90,259	Chiquimulilla, Guatemala	2,2	3,8	83,3

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 906,5 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>2</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>103</u>
Sismos de subducción:	<u>0</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>15</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>4</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>118</b>

**Fuente:** SNET

\*Fuente: Google Earth 2013

**Registro de medición de noviembre de 2011**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 22 de noviembre de 2011 **Hora:** 12:25 pm

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,04 ± 0,10 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Nov. 01, 2011	17:08	13,298	-89,863	25 km sur playa Los Cobanos Depto. de Sonsonate	31,7	4,1	67,9
Nov. 11, 2011	12:09	14,15	-90,117	Chiquimulilla, Guatemala	13,5	4,3	68,1
Nov. 11, 2011	18:09	14,271	-90,293	Chiquimulilla, Guatemala	13,5	3,6	91,2
Nov. 15, 2011	07:31	14,303	-90,21	Chiquimulilla, Guatemala	8,7	3,7	85,7
Nov. 29, 2011	03:04	14,172	-90,296	Chiquimulilla, Guatemala	6,1	3,6	86,4

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 60,9 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>0</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>52</u>
Sismos de subducción:	<u>1</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>3</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>4</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>55</b>

*Fuente: SNET*

*\*Fuente: Google Earth 2013*

**Registro de medición de diciembre de 2011**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** Muestreo no realizado por falta de transporte

**Actividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) calculada:** N/A (Bq/L)

**Actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)
Dic. 01, 2011	21:19	14,26	-90,203	Chiquimulilla, Guatemala	12	3,5	82,3
Dic. 16, 2011	15:52	13,177	-89,95	50 km sur bocana de San Juan, Depto. Ahuachapán	25,7	3,7	84,3
Dic. 17, 2011	03:53	14,052	-89,727	San Lorenzo, Ahuachapán	6,1	3,1	28,5
Dic. 17, 2011	04:35	14,09	-89,731	San Lorenzo, Ahuachapán	9,1	2,6	32,6

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 0,0 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>2</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>75</u>
Sismos de subducción:	<u>1</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>7</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>1</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>82</b>

*Fuente: SNET*

*\*Fuente: Google Earth 2013*

**Registro de medición de enero de 2012**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 19 de enero de 2012 **Hora:** 12:15 pm

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 0,89 ± 0,09 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** 1,03 (mBq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Ene. 03, 2012	01:04	13,341	-89,955	30 km sur costas de Sonsonate	18	3,6	69,2
Ene. 19, 2012	00:25	12,621	-90,091	116 km al sur de Barra de Santiago. Depto. de Ahuachapán	11,6	4,3	147,2
Ene. 23, 2012	03:27	12,884	-89,866	72 km sur costa de Sonsonate	25,3	3,7	110,6

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 0,5 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>0</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>78</u>
Sismos de subducción:	<u>3</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>11</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>0</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>89</b>

*Fuente: SNET*

*\*Fuente: Google Earth 2013*

**Registro de medición de febrero de 2012**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 23 de febrero de 2012 **Hora:** 2:40 pm

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,37 ± 0,12 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** 2,35 (mBq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Feb. 10, 2012	12:33	13,632	-90,167	12 km al suroeste de la frontera La Hachadura, Depto. Ahuachapán	69,2	4,2	68,5

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 0,0 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>0</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>172</u>
Sismos de subducción:	<u>1</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>6</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>0</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>178</b>

*Fuente: SNET*

*\*Fuente: Google Earth 2013*

**Registro de medición de marzo de 2012**Lugar de muestreo: Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa AnaFecha de muestreo: 22 de marzo de 2012 Hora: 11:50 amActividad de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) calculada: 1,40 ± 0,12 (Bq/L)Actividad de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ) calculada: 2,05 (mBq/L)*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Mar. 01, 2012	21:25	13,906	-89,7	Zona de los Naranjos, Depto. de Sonsonate	5,2	2,5	15,6
Mar. 05, 2012	22:05	13,889	-89,801	Zona de alrededores municipio de Apaneca. Depto. de Ahuachapán	6,1	3,3	25,4
Mar. 05, 2012	22:14	13,903	-89,792	Zona alrededores municipio de Apaneca. Depto. de Ahuachapán	5,5	3,3	24,6
Mar. 05, 2012	22:46	13,883	-89,79	Zona alrededores municipio de Apaneca. Depto. de Ahuachapán	11,0	2,6	24,1
Mar. 06, 2012	01:10	14,092	-89,735	Zona Cantón El Coco. Depto. de Santa Ana	10,0	2,5	33,0
Mar. 08, 2012	04:07	14,09	-89,73	Zona Cantón El Coco. Depto. de Santa Ana	9,3	2,8	32,4
Mar. 11, 2012	11:59	14,12	-89,72	Zona Cantón El Coco. Depto. de Santa Ana	15,0	2,8	34,9
Mar. 11, 2012	13:14	14,075	-89,655	Zona Cantón El Coco. Depto. de Santa Ana	8,3	3,3	27,4
Mar. 12, 2012	19:31	14,131	-89,713	Zona Cantón El Coco. Depto. de Santa Ana	13,9	3,0	35,6
Mar. 16, 2012	17:28	14,095	-89,739	Zona Cantón El Coco. Depto. de Santa Ana	14,0	3,6	33,5

Continuación...

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Mar. 16, 2012	17:39	14,122	-89,662	Zona Cantón El Coco. Depto. de Santa Ana	6,0	3,3	32,6
Mar. 19, 2012	01:10	14,063	-89,729	5 km al sur Cantón El Coco, Depto. Santa Ana	9,7	2,8	29,9
Mar. 25, 2012	11:40	13,237	-90,322	Costas de Guatemala	18,0	4,0	105,2
Mar. 25, 2012	20:01	14,166	-90,15	Zona de Chiquimulilla, Depto. de Santa Rosa, Guatemala	10,0	4,1	72,3
Mar. 26, 2012	08:10	14,118	-89,731	Área del volcán El Chingo, Frontera Guatemala – El Salvador	6,1	2,7	41,9
Mar. 28, 2012	06:01	14,088	-89,734	Zona sur del volcán El Chingo	6,2	3,7	32,5
Mar. 28, 2012	06:27	14,087	-89,72	Zona de cantón El Coco, Depto. de Santa Ana	6,1	2,8	31,6
Mar. 28, 2012	08:23	14,114	-89,688	Zona cantón El Coco. Depto. de Santa Ana	6,0	3,3	32,8

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 42,7 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>16</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>163</u>
Sismos de subducción:	<u>0</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>12</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>2</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>175</b>

*Fuente: SNET*

*\*Fuente: Google Earth 2013*

**Registro de medición de abril de 2012**

Lugar de muestreo: Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

Fecha de muestreo: Muestreo no realizado por falta de transporte

Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada: N/A (Bq/L)

Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada: N/A (Bq/L)

Sismos registrados zona de interés:

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)
Abr. 01, 2012	23:13	13,057	-89,682	50 km sur Barra Salada Depto. de Sonsonate	30,0	3,8	88,0
Abr. 02, 2012	19:07	14,1	-89,735	Zona cantón El Coco Municipio de Chalchuapa, Depto. de Santa Ana	11,0	3,4	33,6
Abr. 05, 2012	00:30	14,115	-89,695	Cantón El Coco	9,4	3,0	33,1
Abr. 16, 2012	12:55	13,972	-89,788	4 km al oeste de Atiquizaya	12,0	2,8	27,6
Abr. 16, 2012	21:59	13,001	-89,648	56 km al sur playa los Cobanos, Sonsonate	36,0	4,0	93,3
Abr. 18, 2012	18:47	13,601	-90,067	10 km sur playa Barra de Santiago Depto. de Ahuachapán	72,0	4,5	59,6
Abr. 22, 2012	18:16	13,352	-90,231	Frente a costas de Guatemala	25	4,6	89,3
Abr. 22, 2012	18:20	13,342	-90,168	Frente a costas de Guatemala	25,3	4,6	84,9
Abr. 25, 2012	05:59	13,454	-90,174	32 km suroeste de Barra de Santiago. Depto. de Ahuachapán	57,5	4,0	77,9

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 95,8 mm

Resumen de eventos ocurridos:

Sismos tectónicos:	<u>3</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>116</u>
Sismos de subducción:	<u>4</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>5</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>2</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>121</b>

Fuente: SNET

\*Fuente: Google Earth 2013

**Registro de medición de mayo de 2012**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 25 de mayo de 2012 **Hora:** 11:30 am

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,43 ± 0,12 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** 3,01 (mBq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
May. 09, 2012	09:25	13,294	-90,211	50 km sur Bocana Río Paz departamento de Ahuachapán	25,0	4,0	91,9
May. 17, 2012	22:49	14,481	-89,163	Territorio de Honduras	3,0	3,5	83,2
May. 22, 2012	09:04	14,086	-89,656	3 km sur Candelaria de La Frontera, Depto. de Santa Ana	1,1	3,6	28,3

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 274,2 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>1</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>106</u>
Sismos de subducción:	<u>1</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>11</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>1</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>117</b>

**Fuente:** SNET

\*Fuente: Google Earth 2013

**Registro de medición de junio de 2012**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 14 de junio de 2012 **Hora:** 12:05 pm

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,54 ± 0,13 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** 1,77 (mBq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Jun. 05, 2012	20:18	12,965	-89,918	68 km suroeste del puerto de Acajutla, Depto. de Sonsonate	29,6	3,6	104,4
Jun. 05, 2012	21:00	12,869	-89,966	80 km suroeste del puerto de Acajutla. Depto. de Sonsonate	35,1	3,7	116,6
Jun. 10, 2012	05:06	14,078	-89,725	Zona cantón El Coco, Depto. de Santa Ana	8,5	2,9	31,0
Jun. 20, 2012	11:15	13,313	-89,911	31 km suroeste del puerto de Acajutla	29,7	3,8	68,9
Jun. 23, 2012	03:03	14,128	-89,712	Cerro el Chingo, Depto. de Santa Ana	6,1	2,9	44,6
Jun. 24, 2012	05:12	13,192	-89,703	36 km sur costas de Sonsonate	31,0	3,6	73,3
Jun. 24, 2012	13:28	13,916	-89,677	Zona de los Naranjos, Depto. de Sonsonate	5,5	2,6	14,2

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 110,9mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>3</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>124</u>
Sismos de subducción:	<u>4</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>10</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>0</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>134</b>

*Fuente: SNET*

*\*Fuente: Google Earth 2013*

**Registro de medición de julio de 2012**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 04 de julio de 2012 **Hora:** 11:45 am

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,53 ± 0,13 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** 2,65 (mBq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Jul. 14, 2012	16:25	14,112	-89,656	Zona de Candelario de La Frontera, Depto. de Santa Ana	7,0	4,2	31,3
Jul. 15, 2012	16:54	13,821	-89,439	Cercanías de Ciudad Arce	15,0	2,8	14,2
Jul. 16, 2012	15:02	14,323	-90,289	Territorio de Guatemala	7,0	4,2	94,0
Jul. 16, 2012	17:02	14,333	-90,306	Territorio de Guatemala	6,0	4,0	96,3
Jul. 17, 2012	10:01	13,516	-90,059	21 km sur de Barra de Santiago, Depto. de Ahuachapán	49,1	4,3	63,8
Jul. 22, 2012	04:36	14,49	-89,165	Territorio de Honduras	1,0	4,0	84,0
Jul. 28, 2012	10:30	13,188	-89,617	35 km sur costas del Depto. de Sonsonate	33,0	4,3	72,4
Jul. 28, 2012	17:22	14,123	-89,706	Zona cantón El Coco, Depto. de Santa Ana	8,0	3,3	34,6

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 322,8mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>3</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>110</u>
Sismos de subducción:	<u>2</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>18</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>3</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>128</b>

**Fuente:** SNET

\*Fuente: Google Earth 2013

**Registro de medición de agosto de 2012**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** Muestreo no realizado por falta de transporte

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** N/A (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)
Ago. 02, 2012	09:36	14,468	-89,142	Zona de Honduras, 35 km noreste de Metapán	6,1	4,0	83,3
Ago. 02, 2012	09:47	14,445	-89,159	Zona de Honduras, 34 km noreste de Metapán	5,6	3,8	80,3
Ago. 08, 2012	13:33	14,498	-89,141	Territorio Hondureño	1,4	3,6	85,8
Ago. 09, 2012	06:36	13,233	-90,272	55 km suroeste desembocadura río Paz, Depto. de Ahuachapán	23,3	4,8	101,3
Ago. 10, 2012	10:51	13,54	-89,825	5 km sureste de playa Los Cobanos	76,3	4,3	43,4
Ago. 17, 2012	04:18	14,105	-89,726	Zona de Candelaria de La Frontera, Depto. de Santa Ana	15,0	3,3	33,4
Ago. 17, 2012	04:32	14,099	-89,707	Candelaria de La Frontera. Depto. de Santa Ana	6,1	3,0	31,9
Ago. 19, 2012	12:42	13,782	-90,236	Costas de Guatemala	73,2	4,3	72,1

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 482,3 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>2</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>139</u>
Sismos de subducción:	<u>2</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>6</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>4</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>145</b>

**Fuente:** SNET

**\*Fuente:** Google Earth 2013

**Registro de medición de septiembre de 2012**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 14 de septiembre de 2012 **Hora:** 11:30 am

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,47 ± 0,12 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** 2,79 (mBq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Sep. 09, 2012	10:08	13,424	-90,043	Frente a la costa de Sonsonate	5,3	3,9	68,7
Sep. 16, 2012	01:12	14,071	-89,825	6 km al noroeste de San Lorenzo, depto. de Ahuachapán	2,8	3,0	37,3
Sep. 19, 2012	19:51	13,223	-89,947	Frente a la costa de Sonsonate	28,9	4,6	79,6
Sep. 21, 2012	08:21	13,984	-89,802	5 km al noroeste de Atiquizaya	11,6	2,6	29,5
Sep. 21, 2012	17:04	14,113	-89,695	Municipio de Chalchuapa, Santa Ana	4,3	3,2	33,0
Sep. 21, 2012	17:05	14,068	-89,703	Municipio de Chalchuapa, Santa Ana	9,1	2,7	28,9

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 332,3 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>4</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>243</u>
Sismos de subducción:	<u>2</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>27</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>0</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>270</b>

**Observación:** *del 26 al 30 de septiembre de 2012, se registraron 21 sismos localizados (sismicidad volcano-tectónica) a 10 km al noroeste del cráter del volcán. Lo más relevante ocurrió durante la madrugada del 26 con un enjambre de 12 sismos durante 2½ horas.*

**Fuente:** SNET

\*Fuente: Google Earth 2013

**Registro de medición de octubre de 2012**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 01 de octubre de 2012 **Hora:** 10:00 am

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,42 ± 0,12 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** 2,18 (mBq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Oct. 01, 2012	21:52	13,176	-89,751	Frente a la Costa de Sonsonate	30,6	3,9	76,4
Oct. 15, 2012	09:28	14,438	-89,153	En Territorio Hondureño	4,1	3,7	80,1
Oct. 16, 2012	20:15	13,093	-90,085	Frente costa de Sonsonate	23,3	3,9	99,8
Oct. 17, 2012	06:25	13,861	-89,668	Municipio de Juayúa, Sonsonate	5,5	3,0	10,7
Oct. 17, 2012	06:26	13,851	-89,701	Municipio de Juayúa, Sonsonate	3,0	2,7	14,1
Oct. 17, 2012	06:47	13,861	-89,671	Municipio de Juayúa, Sonsonate	6,1	2,9	11,3
Oct. 19, 2012	00:23	13,146	-89,588	Frente a la costa de Sonsonate	32,6	3,7	76,8
Oct. 25, 2012	09:19	13,562	-90,112	Frente a la costa de Ahuachapán	56,6	3,7	66,0
Oct. 26, 2012	13:30	14,073	-90,069	Territorio Guatemalteco	6,0	3,1	59,6
Oct. 26, 2012	21:55	14,132	-89,716	Municipio de Chalchuapa, Santa Ana	6,7	2,7	36,0
Oct. 28, 2012	04:08	13,906	-89,711	Alrededor de Cerro El Águila	4,8	2,9	16,7

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 239,5 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>5</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>114</u>
Sismos de subducción:	<u>4</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>7</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>2</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>121</b>

*Fuente: SNET*

*\*Fuente: Google Earth 2013*

**Registro de medición de noviembre de 2012**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 09 de noviembre de 2012 **Hora:** 03:00 pm

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 0,48 ± 0,10 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** 2,82 (mBq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Nov. 13, 2012	21:07	14,11	-89,667	Municipio de Candelaria de la Frontera, Santa Ana	6,0	3,1	31,4
Nov. 15, 2012	13:02	13,936	-89,739	Municipio de Atiquizaya, Ahuachapán	5,0	3,1	20,9
Nov. 17, 2012	06:10	13,766	-89,463	Municipio de Armenia, Sonsonate	8,6	3,3	14,3
Nov. 17, 2012	12:02	14,097	-89,807	Territorio de Guatemala	5,0	3,3	38,1
Nov. 30, 2012	18:45	12,842	-90,321	Frente a costas de Ahuachapán	34,4	3,5	138,2

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 0,0 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>3</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>168</u>
Sismos de subducción:	<u>1</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>4</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>1</u>	Total:	<b>172</b>

**Observación:** *el miércoles 07 de noviembre a las 10:35 am, a 200 km noroeste de la capital de Guatemala se presentó un sismo con magnitud de 7,5 en la escala Richter dejando numerosos daños y heridos.*

**Fuente:** SNET

\*Fuente: Google Earth 2013

**Registro de medición de diciembre de 2012**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 12 de diciembre de 2012 **Hora:** 11:30 am

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 0,89 ± 0,09 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** 2,08 (mBq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Dic. 02, 2012	23:03	14,031	-89,788	Municipio de San Lorenzo, Ahuachapán	20,7	2,5	31,5
Dic. 03, 2012	00:50	13,302	-89,883	Frente a costas de Sonsonate	44,8	4,5	68,5
Dic. 08, 2012	15:05	13,119	-89,92	Frente a las Costas de Sonsonate	16,8	3,5	88,3
Dic. 11, 2012	10:01	14,091	-89,743	Territorio Guatemalteco	8,3	2,6	33,2
Dic. 13, 2012	15:26	12,753	-90,224	Frente a la costa de Sonsonate	10,7	5,1	143,0
Dic. 13, 2012	15:43	12,879	-90,264	Frente a la costa de Sonsonate	10,9	3,6	130,7
Dic. 14, 2012	01:18	14,075	-89,705	Municipio de Chalchuapa, Santa Ana	5,9	2,7	29,6
Dic. 14, 2012	13:18	12,813	-90,186	Frente a la costa de Sonsonate	19,4	4,8	133,0
Dic. 14, 2012	20:53	12,797	-90,208	Frente a la costa de Sonsonate	13,1	3,9	135,8
Dic. 15, 2012	07:03	12,742	-90,205	Frente a la costa de Sonsonate	13,8	4,3	140,7
Dic. 15, 2012	09:28	12,756	-90,246	Frente a la costa de Sonsonate	14,6	3,8	141,5
Dic. 15, 2012	13:56	12,876	-90,179	Frente a la costa de Sonsonate	22,0	3,7	125,7

Continuación...

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Dic. 15, 2012	20:50	12,813	-90,155	Frente a la costa de Sonsonate	16,2	3,7	130,9
Dic. 24, 2012	20:02	14,472	-89,136	Territorio Hondureño	5,9	3,4	83,8
Dic. 25, 2012	09:54	13,358	-90,178	Frente a la costa de Ahuachapán	31,8	3,7	84,5
Dic. 28, 2012	00:46	14,073	-89,717	Municipio de Chalchuapa, Santa Ana	6,1	2,5	30,2
Dic. 28, 2012	03:03	14,021	-89,68	Municipio de Chalchuapa, Santa Ana	13,4	2,6	41,3
Dic. 31, 2012	15:27	12,874	-90,254	Frente a la costa de Sonsonate	13,2	3,5	130,8

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 10,3 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>4</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>175</u>
Sismos de subducción:	<u>12</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>7</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>2</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>182</b>

*Fuente: SNET*

*\*Fuente: Google Earth 2013*

**Registro de medición de enero de 2013**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 28 de enero de 2013 **Hora:** 11:30 am

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,51 ± 0,12 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Ene. 17, 2013	01:24	13,364	-89,922	Frente a la costa de Sonsonate	53,0	4,6	64,7

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 0,0 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>0</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>129</u>
Sismos de subducción:	<u>1</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>13</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>0</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>142</b>

**Fuente:** SNET

\*Fuente: Google Earth 2013

**Registro de medición de febrero de 2013**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** Muestreo no realizado por falta de transporte

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** N/A (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)
Feb. 08, 2013	00:41	13,253	-89,775	Frente a costas de Sonsonate	44,0	3,7	69,2
Feb. 14, 2013	04:14	13,874	-89,685	Municipio de Juayúa, Sonsonate	4,6	2,6	12,7
Feb. 23, 2013	19:33	13,062	-90,092	Frente a costa de Sonsonate	20,1	3,7	103,3

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 11,7 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>1</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>161</u>
Sismos de subducción:	<u>2</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>16</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>0</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>177</b>

*Nota:* El número de sismos relacionados con ascenso de gases al sistema hidrotermal del volcán incremento en 25% respecto al mes anterior. Los días 23 y 24 de febrero se registraron 8 sismos relacionados con fracturas de rocas y movimiento de gases.

**Fuente:** SNET

**\*Fuente:** Google Earth 2013

**Registro de medición de marzo de 2013**

**Lugar de muestreo:** Cerro Pacho, Lago de Coatepeque. Santa Ana

**Fecha de muestreo:** 07 de marzo de 2013 **Hora:** 10:30 am

**Actividad de radón (<sup>222</sup>Rn) calculada:** 1,44 ± 0,12 (Bq/L)

**Actividad de radio (<sup>226</sup>Ra) calculada:** N/A (Bq/L)

*Sismos registrados zona de interés:*

Fecha	Hora local	Latitud N(°)	Longitud W(°)	Localización	Prof. (km)	Magnitud	Distancia a CP (km)*
Mar. 01, 2013	06:29	13,109	-90,017	Frente a costas de Sonsonate	13,1	3,7	93,2
Mar. 04, 2013	07:50	14,144	-90,17	Territorio Guatemalteco	10,0	3,5	72,8
Mar. 05, 2013	15:17	14,161	-90,25	Territorio Guatemalteco	14,4	3,7	83,6
Mar. 05, 2013	15:39	14,136	-90,215	Territorio Guatemalteco	15,2	3,1	79,8
Mar. 06, 2013	01:17	14,134	-90,133	Territorio Guatemalteco	15,0	3,0	68,1
Mar. 07, 2013	17:24	13,402	-90,074	Frente a costas de Ahuachapán	51,5	4,2	71,7
Mar. 07, 2013	21:58	14,06	-89,725	Municipio de Chalchuapa, Santa Ana	4,8	2,8	29,3
Mar. 16, 2013	09:54	14,112	-89,726	Municipio de Chalchuapa, Santa Ana	7,9	2,5	34,6
Mar. 17, 2013	09:54	14,143	-89,732	Territorio Guatemalteco	6,0	2,6	37,8
Mar. 25, 2013	17:41	13,407	-90,229	Frente a la costa de Ahuachapán	52	4,9	84,4
Mar. 26, 2013	16:21	13,29	-89,901	Frente a la costa de Sonsonate	30,6	4,0	69,9
Mar. 26, 2013	20:15	14,139	-89,72	Territorio Guatemalteco	6,1	3,2	36,8
Mar. 27, 2013	11:26	14,154	-89,719	Territorio Guatemalteco	6,1	2,9	37,9

Cantidad acumulada de precipitación mensual: 0,0 mm

*Resumen de eventos ocurridos:*

Sismos tectónicos:	<u>2</u>	Microsismicidad volcánica:	<u>144</u>
Sismos de subducción:	<u>4</u>	Sismicidad volcano-tectónica:	<u>6</u>
Sismos fuera de frontera:	<u>7</u>	Total eventos zona volcánica:	<b>150</b>

*Fuente: SNET*

*\*Fuente: Google Earth 2013*



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD MULTIDISCIPLINARIA DE OCCIDENTE  
TESIS: CUANTIFICACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE RADÓN ( $^{222}\text{Rn}$ ) Y RADIO ( $^{226}\text{Ra}$ )  
APLICANDO LA TÉCNICA DE CENTELLEO LÍQUIDO EN AGUAS TERMALES DE CERRO PACHO, LAGO DE COATEPEQUE, DEPARTAMENTO DE SANTA ANA.  
INVESTIGADOR: RAMIRO RODRÍGUEZ.

### Toma de muestra

El muestreo se realiza de conformidad con las normas ISO 5667-1 y 3 <sup>74</sup> e ISO 13164-1. <sup>29</sup>

1. La recolección de muestras para el análisis de radón y sus isótopos se puede llevar a cabo en una botella de vidrio de borosilicato (VB) o en una botella plástica de un volumen de 1L.

Nota: el frasco utilizado durante el proyecto de investigación, y debido a que no se contaba con botellas de VB, fue una botella de polipropileno utilizada para el almacenamiento de agua destilada de uso farmacéutico (**Figura 91**). Elegida por el grosor de sus paredes, el cierre de tapón de hule y la ventaja de poder llevar a cabo la extracción en el mismo recipiente sin necesidad de trasvasar a otro, reduciendo las pérdidas.



**Figura 91.** Frasco de 1 litro utilizado para el muestreo de radón en agua.

2. Antes de recolectar, enjuagar el recipiente tres veces con agua a muestrear. Llenar el recipiente vertiendo el contenido sobre las paredes.

Nota: debe evitarse la formación de turbulencias o burbujas, así también, la menor introducción a la muestra de sólidos (basurillas). Si este último contenido se encuentra en exceso colocar una malla o colador sobre la boquilla.

3. Llenar el recipiente completamente y tapar, de tal forma de minimizar las cámaras o burbujas de aire en el interior, esto para limitar la interacción entre la fase del gas y la agitación durante el transporte, reduciendo las pérdidas por desgasificación.

Nota: la muestra se puede recolectar directamente, haciendo uso de una bomba manual o eléctrica o con la ayuda de un recipiente, tomando las consideraciones del paso 3. Al momento de tapar se puede colocar tirro alrededor de la superficie de la tapa-boquilla, esto para asegurar que el tapón no se salga por presión, caída o golpe.

4. Colocar una viñeta sobre el recipiente de la muestra en donde se registrará el código, el lugar, fecha y hora de la recolección.
5. Repita los pasos 2 al 5 para tener la muestra por duplicado.

### **Transporte y almacenamiento de la muestra**

- a) Durante el transporte de las muestras al laboratorio no deben recibir golpes o vibración.
- b) La temperatura de transporte y almacenamiento de la muestra debe ser menor que la del agua de llenado (pero mayor que  $0^{\circ}\text{C}$ ).

Nota: si no puede conservarse la muestra a temperatura fría, deberá mantenerse en un lugar fresco, seco y libre de la luz del sol.

- c) El recipiente debe ser sellado y protegido de modo que no pueda volverse a abrir durante el transporte.

Dada la vida media del radón, la concentración de actividad supuesta y la sensibilidad del método de medición utilizado, la duración del transporte y almacenamiento, antes de su análisis, debe ser tan corto como sea posible. La experiencia demuestra que el tiempo entre el final de la toma de muestras y análisis no debe exceder de 48 horas.<sup>29</sup>

### **Medición**

1. Medir en una probeta 40ml de coctel centellador a base tolueno.<sup>38</sup>
2. Retirar el tirro y la tapa del recipiente de la muestra y rápidamente decantar con una pipeta hasta la marca de 1000 ml. Agregar los 40ml de coctel centellador y tapar el recipiente.

3. Agitar el recipiente vigorosamente, de tal forma que la fase orgánica (coctel) se mezcle completamente con el volumen de muestra para que se extraiga todo el  $^{222}\text{Rn}$  a la fase orgánica. Según los resultados se sugiere un tiempo de agitación de 1 minuto.
4. Dejar reposar para la separación completa de las dos fases (agua – coctel) durante unos 3 minutos. Extraer 20mL de coctel centellador mediante una pipeta y trasvasarlos a un vial de centelleo, al cual previamente se ha colocado cinta de teflón alrededor de la boquilla para un cierre hermético [recomendación metodológica por parte de Qco. Arnold Molina, laboratorio CICANUM-UCR].
5. Tapar el vial y etiquetarlo. Nota: se sugiere escribir un código que identifique la muestra sobre la tapa del vial, no se recomienda sobre las paredes del vial ya que puede afectar el conteo en el equipo.
6. Realizar los pasos 1al 7 para las demás muestras, el patrón de calibración y el blanco.
7. Limpiar la superficie externa de cada vial con un paño impregnado con alcohol. Colocar los viales dentro del casete del equipo, colocarle la bandera según el protocolo a medir y dejarlos reposar en un ambiente oscuro durante 3 horas.
8. Medir en cada corrida el patrón de calibración, el blanco y las muestras objeto de ensayo, tomadas acorde a la metodología de campo.  
  
Nota: se recomienda que solamente se mida un lote de muestra a la vez, no excediendo de los 12 viales que puede contener el casete del equipo, debido a la corta semivida de los radionúclidos involucrados.
9. El protocolo que se emplea para la medición de las muestras en el contador de centelleo líquido TRICARB-2100 PACKARD es el siguiente:
  - Tiempo de medición de cada vial: 60 min. Ciclos 1. Ventana de medición: Abierta completamente, se cuenta en todo el espectro (0-2000 KeV).
10. Registrar los resultados obtenidos en el fichero respectivo para su utilización en los cálculos de actividad.

DATOS DE LA MUESTRA			
Código:	Fecha de recepción:	Hora de recepción:	
<input style="width: 100%;" type="text"/>			
<input style="width: 100%;" type="text"/>			
<input style="width: 100%;" type="text"/>			

DATOS DEL MUESTREO			
Fecha de muestreo:	Hora de muestreo:		
<input style="width: 100%;" type="text"/>			
<input style="width: 100%;" type="text"/>			
<input style="width: 100%;" type="text"/>			

DATOS DE LA MEDICIÓN			
Fecha de análisis:	Hora de extracción:	Hora de medición:	
<input style="width: 100%;" type="text"/>			
Tiempo de medición:	Protocolo de medición:		
<input style="width: 100%;" type="text"/> min. <input style="width: 100%;" type="text"/> No.			
Cuentas del blanco:	<input style="width: 100%;" type="text"/> cpm	<input style="width: 100%;" type="text"/> 0,00 cps	
Réplicas	1 <input style="width: 100%;" type="text"/> cpm	<input style="width: 100%;" type="text"/> 0,00 cps	
	2 <input style="width: 100%;" type="text"/> cpm	<input style="width: 100%;" type="text"/> 0,00 cps	
Promedio:	<input style="width: 100%;" type="text"/> #;DIV/0! cpm	<input style="width: 100%;" type="text"/> 0,00 cps	

DATOS DEL STANDAR			
Cuentas del standar:	Actividad del estándar:	Incertidumbre:	
<input style="width: 100%;" type="text"/> cpm <input style="width: 100%;" type="text"/> Bq                 ± <input style="width: 100%;" type="text"/>			
Factor de calibración:	<input style="width: 100%;" type="text"/> #;DIV/0!		

RESULTADOS			
		Actividad de muestra:	Incertidumbre (Bq/L)
Réplicas	1	<input style="width: 100%;" type="text"/> #;DIV/0! Bq/L	± <input style="width: 100%;" type="text"/>
	2	<input style="width: 100%;" type="text"/> #;DIV/0! Bq/L	± <input style="width: 100%;" type="text"/>
	Promedio:	<input style="width: 100%;" type="text"/> #;DIV/0! Bq/L	± <input style="width: 100%;" type="text"/>
	AMD:	<input style="width: 100%;" type="text"/> #;DIV/0! mBq/L	
	Resultado:	<input style="width: 100%;" type="text"/> #;DIV/0!	
Código del certificado:		Fecha de emisión:	
<input style="width: 100%;" type="text"/>		<input style="width: 100%;" type="text"/>	

Figura 92. Formato de registro para la determinación de la actividad de radón en agua.

**Tabla 68.** Resumen de los parámetros de desempeño para radón en agua

Parámetro	Prueba realizada	Resultado esperado	Resultado obtenido	Conclusiones
Selectividad	Análisis espectral	Picos en el espectro de $^{222}\text{Rn}$ , $^{218}\text{Po}$ y $^{214}\text{Po}$	3 picos en las regiones del espectro de referencia	Las muestras contienen radón en disolución
	Cálculo de semiperiodo $\lambda = \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)}{t}$	$\lambda = 3,82$ días	$\lambda = 3,87$ días	El radionúclido medido es radón.
Linealidad	Curva de calibración	$R^2 > 0,99$ y $t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}}$	$R^2 = 0,9991$ y $t_{\text{calculado}} (94,24) > t_{\text{crítico}} (2,3)$	Existe una correlación significativa entre la actividad de radón y la señal de medición
Ámbito de trabajo		Lineal de 0,01 Bq/L a 2,0 Bq/L	Lineal en el ámbito esperado	El ámbito de trabajo se define desde 0,01 Bq/L a 2,0 Bq/L
Sensibilidad	Pendiente de la curva entre la desviación estándar: $\gamma = \frac{m}{S_i}$	N/A	El factor de sensibilidad analítica aumenta conforme disminuye la actividad	El método es más sensible para muestras con contenidos de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) bajas.
Límite de detección (LoD)	Ecuación de método ASTM $AMD = \frac{(2.71)(J)}{t} + .65\sqrt{\frac{R_b}{t}}$ $(CF)(D)(V_a)$	< 0,01 Bq/L	0,0068 Bq/L	El límite de detección es aceptable
Límite de cuantificación (LoQ)	10 veces la desviación estándar del blanco	LoD < LoQ	0,0068 Bq/L < 0,13 Bq/L	El límite de detección es aceptable
Límite crítico (Lc)	Ecuación de método ASTM $L_c = \frac{2.33\sqrt{\frac{R_b}{t}}}{(CF)(D)(V_a)}$	$L_c < \text{LoD} \ll \text{LoQ}$	$0,033 < 0,0068 \ll 0,13$ Bq/L	El límite crítico es aceptable

Parámetro		Prueba realizada	Resultado esperado	Resultado obtenido	Conclusiones
Veracidad	Sesgo	Valor obtenido menos valor asignado $s' = X - X_a$	$\pm 10\%$	+ 2,5 %	El valor de sesgo es aceptable
Veracidad	Recuperación	Analito menos fondo, entre contenido de analito adicionado $\%R = \frac{C_e - C_o}{C_a} \times 100$	Recuperación > 95%	101 %	La recuperación es aceptable
Precisión	Repetibilidad: patrones	Desviación estándar de los resultados	$s < 10\%$	$s = 7,9\%$	Repetibilidad aceptable
	Repetibilidad: muestras			$s = 4,9\%$	Repetibilidad aceptable
	Reproducibilidad intralaboratorio	Medición de patrón de radio durante 10 meses	$s < 10\%$	$s = 2,3\%$	Reproducibilidad intralaboratorio aceptable
		Cambio de lote de reactivos centelladores	$s < 10\%$	$s = 4,2\%$	Reproducibilidad intralaboratorio aceptable
Robustez	Cambio de analista	Distintos analistas preparando patrones	$s < 10\%$	$s = 14,9\%$	El analista es factor crítico en la preparación de patrones y necesita capacitación.
	Cambio de pH	Preparación de patrones a pH ácido, básico y neutro	$s < 10\%$	$s = 2,1\%$	El pH no es factor crítico en la extracción de radón de la muestra
	Cambio de temperatura	Patrones a temperaturas de 60, 25 y 5 °C	[radón] = $1,0 \pm 0,1$ Bq/L	[radón] = $0,45 \pm 0,1$ Bq/L	La temperatura es factor crítico en el contenido de radón de la muestra
Trazabilidad		Prueba de diferenciación t-Student	$t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$	$t_{\text{calculado}} (0,48) < t_{\text{crítico}} (2,45)$	La trazabilidad de las mediciones se repite para los patrones preparados en los distintos ensayos a partir del MRC del NIST
Incertidumbre		Derivadas parciales	$U(A) < 10\%$	$U(A) = 9\%$	Incertidumbre del resultado aceptable

Tabla 69. Prueba de Chi-cuadrado de Pearson

No. de muestra	x	x*t (5min)	$(\bar{x} - x)$	$(\bar{x} - x)^2$
1	117672	588360	-974	948189,063
2	117897	589485	151	22876,5625
3	117786	588930	-404	163014,063
4	117948	589740	406	165039,063
5	117933	589665	331	109726,563
6	117768	588840	-494	243789,063
7	117963	589815	481	231601,563
8	118036	590180	846	716139,063
9	117855	589275	-59	3451,5625
10	117609	588045	-1289	1660876,56
11	117961	589805	471	222076,563
12	117819	589095	-239	57001,5625
13	117851	589255	-79	6201,5625
14	117902	589510	176	31064,0625
15	118078	590390	1056	1115664,06
16	118044	590220	886	785439,063
17	117792	588960	-374	139689,063
18	118211	591055	1721	2962701,56
19	117920	589600	266	70889,0625
20	117809	589045	-289	83376,5625
21	117609	588045	-1289	1660876,56
22	117815	589075	-259	66951,5625
23	117717	588585	-749	560626,563
24	117807	589035	-299	89251,5625
$\Sigma$	2828802	14144010	0	12116512,5

$$\bar{X} = \sum X / \eta = 89334$$

$$Chi-cuadrado(X^2) = \sum (X - \bar{X})^2 / \bar{X} = 0,56$$



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD MULTIDISCIPLINARIA DE OCCIDENTE  
TESIS: CUANTIFICACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE RADÓN ( $^{222}\text{Rn}$ ) Y RADIO ( $^{226}\text{Ra}$ ) APLICANDO LA TÉCNICA DE CENTELLEO LÍQUIDO EN AGUAS TERMALES DE CERRO PACHO, LAGO DE COATEPEQUE, DEPARTAMENTO DE SANTA ANA.  
INVESTIGADOR: BR. RAMIRO RODRÍGUEZ

### **Procedimiento de muestreo y medición de radio en agua.**

#### **Toma de muestra**

El muestreo se realiza de conformidad con las normas ISO 5667-1 y 3<sup>74</sup> e ISO 13164-1.<sup>29</sup>

6. La recolección de muestras para la evaluación de radio ( $^{226}\text{Ra}$ ), a partir de radón por crecimiento, debe llevarse a cabo en una botella de vidrio de borosilicato (VB) de volumen de 1L.

Nota: Debido a la falta de botellas VB se sustituye por botellas plásticas de polietileno de alta densidad (HPED) de un volumen de 1 galón (3,78 L).

7. Antes de recolectar, enjuagar el recipiente tres veces con agua a muestrear.
8. Llenar el recipiente vertiendo el contenido sobre las paredes, con la ayuda de un colector o por inmersión del recipiente, evitando la menor introducción de sólidos (basurillas).

Nota: el llenado puede llevarse a cabo con una bomba manual o automática.

9. Tapar el recipiente y colocar una viñeta sobre el recipiente de la muestra en donde se registrará el código, el lugar, fecha y hora de la recolección.
10. Repita los pasos 2 al 4 para tener la muestra por duplicado.

#### **Transporte y almacenamiento de la muestra**

La temperatura de transporte y almacenamiento de la muestra debe ser entre 1 a 5 °C.

Nota: si no puede conservarse la muestra a temperatura fría, deberá mantenerse en un lugar fresco, seco y libre de la luz del sol.

Nota: el tiempo máximo de preservación de la muestra es de 48h. Si antes de ese tiempo no se ha preparado la muestra, esta deberá ser filtrada y acidificada con  $\text{HNO}_3$  a un  $\text{pH} < 2$  para evitar efectos de autoabsorción.

Si la muestra no se acidifica, se debe comenzar a prepararse la muestra tan pronto como sea posible y siempre menos de un mes después de la fecha de muestreo.<sup>16</sup>

### **Preparación de la muestra**

1. Tomar un beaker de volumen de 1000 mL o superior.
2. Filtrar la muestra utilizando papel Whatman 41 y medir 1000 mL en balón volumétrico de igual volumen.
3. Trasvasar el volumen medido al beaker.
4. Colocar el beaker en un agitador magnético, agregar una barra de agitación a una velocidad moderada para el equilibrio de la muestra.
5. Agregar 200 mg de  $\text{CaHPO}_4$  y 1 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado.
6. Aumentar la velocidad de agitación para la disolución completa del soluto.
7. Agregar solución de  $\text{NaOH}$  hasta ajustar el  $\text{pH}$  a  $10 \pm 0,1$  (aparición de precipitado de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).
8. Dejar reposar toda la noche.
9. Decantar el líquido sobrenadante mediante el sistema de succión con las pipetas Pasteur.
10. Agregar el precipitado al tubo de centrifuga y realizar los lavados respectivos al beaker contenedor para evitar pérdidas.
11. Etiquetar el tubo de centrifuga para su reconocimiento.
12. Centrifugar durante 15 minutos a 3500 rpm.
13. Decantar el líquido sobrenadante del tubo de centrifuga.
14. Disolver el precipitado con 2 mL de  $\text{HCl}$  concentrado y trasvasar la solución resultante a un vial de centelleo líquido, al cual para su cierre hermético, previamente se ha colocado alrededor de la boquilla del vial cinta de teflón, además, una tapa extra de teflón de 1 mm en la parte interior del tapón del vial.

15. Lavar el contenedor de centrífuga con agua destilada necesaria para obtener con la solución madre y los lavados un volumen de 10 mL.
16. Agregar 10 mL de coctel centellador a base tolueno.
17. Tapar el vial y colocar un código de registro en la parte superior del tapón del vial.
18. Anotar la fecha y hora de inicio del equilibrio secular de  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{222}\text{Rn}$  y esperar durante 30 días hasta su medición.

**Medición**

1. Después del periodo de equilibrio, agitar vigorosamente el vial durante 3 minutos.
2. Limpiar el vial con un paño impregnado con alcohol.
3. Colocar el vial en el casete del equipo de centelleo líquido y dejar reposar durante 3 horas en lo obscuro para el equilibrio secular de radón y su progenie.
4. Contar la muestra según el protocolo establecido.

El protocolo de medición que se emplea para la medición de las muestras en el contador de centelleo líquido TRICARB-2100 PACKARD es el siguiente:

- Tiempo de medición de cada vial: 1000 min.
  - Ciclos : 1
  - Ventana de medición: Abierta completamente, se cuenta en todo el espectro (0-2000 KeV).
5. Registrar los resultados obtenidos en el fichero respectivo para su utilización en los cálculos de actividad.

Expediente para la determinación de  $^{226}\text{Ra}$  en agua empleando la técnica de centelleo líquido.

**DATOS DE LA MUESTRA**

Código:  Fecha de recepción:  Hora de recepción:

Cliente:

Origen:

**DATOS DEL MUESTREO**

Fecha de muestreo:  Hora de muestreo:

Responsable de muestreo:

Observaciones:

**DATOS DE LA PREPARACIÓN**

Fecha de preparación:  Hora de preparación:

Analista responsable:

Observaciones:

**DATOS DE LA MEDICIÓN**

Fecha de análisis:  Hora de agitación:  Hora de medición:

Tiempo de medición:  min. Protocolo de medición: No.

El tiempo de medición es diferente recalcular

Conteos del blanco:	<input type="text"/> cpm	<input type="text"/> 0,00 cps
Error el valor del blanco es inferior a los -3s		
Réplicas 1	<input type="text"/> cpm	<input type="text"/> 0,00 cps
Réplicas 2	<input type="text"/> cpm	<input type="text"/> 0,00 cps
Promedio:	#DIV/0! cpm	<input type="text"/> 0,00 cps

**DATOS DEL STANDAR**

Conteos del standar:  cpm Actividad del estándar:  Bq Incertidumbre:

Factor de calibración:  0,00

**RESULTADOS**

	Actividad de muestra:	Incertidumbre (Bq/L)
Réplicas 1	#DIV/0! Bq/L	± <input type="text"/>
Réplicas 2	#DIV/0! Bq/L	± <input type="text"/>
Promedio:	#DIV/0! Bq/L	± <input type="text"/>
AMD:	#DIV/0! Bq/L	
Resultado:	#DIV/0! #DIV/0!	

Código del certificado:  Fecha de emisión:

Figura 93. Formato de registro para la determinación de la actividad de radio en agua.