

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades



ELABORACIÓN Y VALIDACIÓN, MEDIANTE
ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS, DE LA ESCALA
SEMI-CUANTITATIVA COLORIMÉTRICA DEL
MÉTODO DE CAMPO MODIFICADO DEL ANILLO DE
FOSFOMOLIBDATO, PARA LA DETERMINACIÓN
RELATIVA DE FÓSFORO DISPONIBLE EN PISO HECHO
A BASE DE ESTUCO.

Trabajo de graduación en modalidad de tesis, presentado por
Andrea María del Rosario Sandoval Molina
para optar al grado académico de Licenciada en Química.

Guatemala,
2014

ELABORACIÓN Y VALIDACIÓN, MEDIANTE
ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS, DE LA ESCALA SEMI-
CUANTITATIVA COLORIMÉTRICA DEL MÉTODO DE
CAMPO MODIFICADO DEL ANILLO DE
FOSFOMOLIBDATO, PARA LA DETERMINACIÓN
RELATIVA DE FÓSFORO DISPONIBLE EN PISO HECHO A
BASE DE ESTUCO.

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades



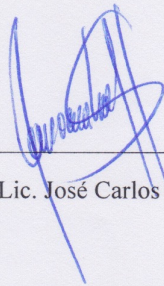
ELABORACIÓN Y VALIDACIÓN, MEDIANTE
ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS, DE LA ESCALA
SEMI-CUANTITATIVA COLORIMÉTRICA DEL
MÉTODO DE CAMPO MODIFICADO DEL ANILLO DE
FOSFOMOLIBDATO, PARA LA DETERMINACIÓN
RELATIVA DE FÓSFORO DISPONIBLE EN PISO HECHO
A BASE DE ESTUCO.

Trabajo de graduación en modalidad de tesis, presentado por
Andrea María del Rosario Sandoval Molina
para optar al grado académico de Licenciada en Química.

Guatemala,
2014

Vo. Bo.:

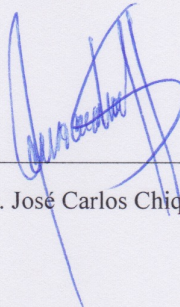
(f)



Lic. José Carlos Chiquín Suárez

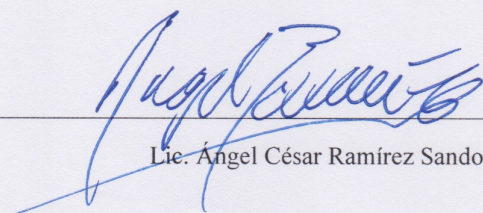
Tribunal examinador:

(f)



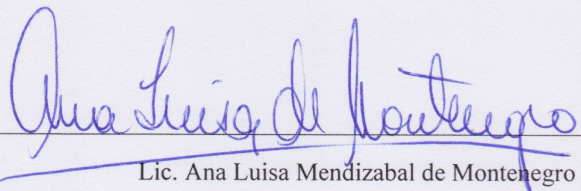
Lic. José Carlos Chiquín Suárez

(f)



Lic. Ángel César Ramírez Sandoval

(f)



Lic. Ana Luisa Mendizabal de Montenegro

Fecha de aprobación: Guatemala, 21 de noviembre de 2014

PREFACIO

La elaboración del presente trabajo surgió de mi interés de que la química comience a jugar un papel más importante en las investigaciones arqueológicas de Guatemala. Los altos costos de los análisis químicos hacen que esta área de investigación esté parcial o totalmente ausente del presupuesto de la mayoría de proyectos nacionales.

Al proponerme realizar esta investigación, me encontré con la limitante de que en Guatemala casi ningún laboratorio realiza análisis químicos específicos para investigaciones arqueológicas y, para llevarla a cabo, necesitaba acceder a un laboratorio que me permitiera realizar este tipo de análisis.

Al buscar una institución con la infraestructura y el equipo necesario, se presentó el inconveniente de que en algunos laboratorios en los que hubiera sido posible implementar un método de este tipo, lamentablemente no contaban con los suficientes recursos económicos.

Debido a ello, la realización de este trabajo no pudo haber sido posible sin el apoyo del Instituto de Investigaciones Químicas, Biológicas, Biomédicas y Biofísicas de la Universidad Mariano Gálvez, el cual aportó fondos y sus instalaciones para la realización de esta investigación; y sin la valiosa colaboración de los trabajadores de dicha institución, Carlos Suhul, María Baeza y Rebeca Méndez.

También agradezco a mi asesor José Carlos Chiquín por su valiosa crítica, que fue fundamental para el planteamiento de este trabajo, al Dr. Luis Barba, pionero en este tipo de estudios, quien amablemente me compartió todas sus publicaciones referentes al tema, a Tomás Barrientos, director de Arqueología de la Universidad del Valle de Guatemala, por su interés y apoyo a mi investigación, a Liwy Grazioso por su valiosa opinión acerca del contexto de la arqueometría en Guatemala y a Javier Mosquera Saravia por su ayuda en la redacción de este trabajo.

ÍNDICE

	Página
LISTADO DE CUADROS	viii
LISTADO DE FIGURAS	ix
RESUMEN	x
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS.....	4
III. JUSTIFICACIÓN	5
IV. MARCO DE REFERENCIA.....	7
V. METODOLOGÍA	17
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
VII. CONCLUSIONES.....	41
VIII. RECOMENDACIONES.....	42
IX. BIBLIOGRAFÍA	43
X. ANEXOS.....	47

LISTADO DE CUADROS

	Página
Cuadro No. 1 Clasificación de las variables por: su naturaleza, nivel de medición, relación, determinación, dimensión, indicador y escala de medición.	19
Cuadro No. 2 Concentración de fósforo disponible en las muestras seleccionadas al azar.....	30
Cuadro No. 3 Comparación entre la concentración de fósforo en partes por millón ([P] ppm) esperada en la fortificación y la [P] ppm obtenida sin la concentración del blanco industrial de matriz, de las 21 muestras Estuco Genérico Fortificado (EGF) seleccionadas al azar.....	31
Cuadro No. 4 Abundancia de fósforo en las muestras seleccionadas al azar, reportadas por el método del anillo de fosfomolibdato original.....	33
Cuadro No. 5 Abundancia de fósforo en las muestras seleccionadas al azar, reportadas por el método del anillo de fosfomolibdato modificado.....	35
Cuadro No. 6 Aciertos y desaciertos de las metodologías de campo.....	36
Cuadro No. 7 Asignación de éxito y fracaso del método del anillo de fosfomolibdato modificado, para cada muestra.....	38
Cuadro No. 8 Costos del análisis de fósforo disponible.....	40
Cuadro No. 9 Datos originales obtenidos para calcular la [P] ppm mediante el método analítico, de las 21 muestras (EGF) seleccionadas al azar.....	48
Cuadro No. 10 Datos usados para el cálculo del porcentaje de recuperación para el método del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato.....	49
Cuadro No. 11 Datos usados para el cálculo los límites de cuantificación y detección para el método del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato.....	49
Cuadro No. 12 Datos usados para el cálculo de la reproducibilidad del método del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato.....	50
Cuadro No. 13 Detalle de los datos utilizados para calcular el costo del método del anillo de fosfomolibdato original.....	50
Cuadro No. 14 Detalle de los datos utilizados para calcular el costo del método del anillo de fosfomolibdato modificado.....	51
Cuadro No. 15 Detalle de los datos utilizados para calcular el costo del análisis de una muestra mediante el método analítico del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato (detalle proporcionado por un laboratorio de servicios).....	52
Cuadro No. 16 Detalle de los datos utilizados para calcular el costo del análisis de una curva de calibración para el método analítico del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato (detalle proporcionado por un laboratorio de servicios).....	53

LISTADO DE FIGURAS

	Página
Figura No. 1 Ciclo del fósforo (Iyamuremye, 1996:143)	8
Figura No. 2 Imágenes escaneadas de la escala colorimétrica propuesta para el método del anillo modificado.	25
Figura No. 3 Ejemplificación del criterio usado para determinar un triplicado en las metodologías de campo, caso de la muestra I, cuyo resultado fue 2, 4, 3 en el método del anillo original.	34

RESUMEN

La determinación relativa de la abundancia de fósforo en el suelo es una de las herramientas que utilizan los arqueólogos para inferir sobre el uso dado a un lugar cuando se carece de artefactos y ecofactos. El método más utilizado para ello es el del anillo de fosfomolibdato (Ring Chromatography, propuesto originalmente por Robert Eidt en 1977). El objetivo de esta investigación es demostrar que existe una diferencia significativa en los resultados obtenidos bajo condiciones controladas por el método del anillo de fosfomolibdato y una modificación del mismo (que incluye una escala colorimétrica); para extraer y determinar la concentración relativa de fósforo disponible en estuco maya. Para ello se compararon los resultados de ambos métodos con respecto a los reportados por el método analítico del complejo amarillo de fosfo-vanado-molibdato que previamente fue verificado para esta matriz. La comparación dio como resultado un 90% de aciertos para el método modificado y un 43% para el original. En este tipo de estudios los arqueólogos necesitan procesar grandes cantidades de muestras para hacer un mapeo en donde se ilustre la abundancia de fósforo disponible en el piso estucado. Por ello necesitan un método de campo que, además de dar resultados precisos, tenga un costo moderado en comparación con un método analítico; la modificación del método del anillo cumple con este requerimiento, pues analizar una muestra con él es tres veces más barato que hacerlo a través de un método analítico. La validación de la modificación del método del anillo, bajo condiciones controladas, es el primer paso para proponer un kit de campo para la determinación de fósforo disponible en estuco maya hecho con base en las necesidades específicas de las investigaciones arqueológicas.

I. INTRODUCCIÓN

La arqueometría es una disciplina que utiliza la química, la física y la biología como soporte en estudios arqueológicos. Por ejemplo, a través del análisis químico de la composición del suelo es posible saber si un área fue de uso habitacional o si, por el contrario, hubo en ese lugar preparación, consumo y transporte de alimentos, o bien, si fue un área en donde los animales domésticos estuvieron confinados (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990).

Los análisis químicos utilizados principalmente para respaldar los estudios arqueológicos en posibles áreas de actividad son: la cuantificación de fósforo, metales pesados y el pH del suelo. Las observaciones que han surgido de estudios previos indican que en las áreas de preparación y consumo de alimentos existe un alto contenido de fósforo (por la materia orgánica degradada), y en las que hubo tintes o pigmentos, un alto contenido de metales pesados. Asimismo, en las que hubo fuego hay un pH alto en el suelo (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990).

Los seres humanos, como producto de sus actividades, dejan muchos elementos en el suelo, pero ninguno tan común, sensitivo y persistente como el fósforo (Holliday, 2007). Por ello, en la arqueología el estudio de los niveles de este elemento en un terreno que estuvo habitado es un indicador significativo del tipo de actividad humana en las sociedades agrícolas y pre-agrícolas.

El fósforo aportado por estas actividades fácilmente establece enlaces con el hierro, aluminio y los iones de calcio y dependiendo de las condiciones del suelo (nivel de pH, actividad microbiana, etc.) forma un compuesto iónico relativamente estable a lo largo del tiempo.

Es por ello que la deposición de fósforo en un terreno debido a prolongados estados de ocupación, incrementa el orden de magnitud de su concentración en dicho lugar (Holliday, 2007).

Al cuantificar estas deposiciones en el suelo es posible inferir sobre el uso que se le daba al mismo. Para realizar estos estudios, las cantidades relativas de fósforo disponible que se necesitan detectar en el suelo no son a nivel de trazas, sino macrocantidades.

El método del anillo de fosfomolibdato se ha utilizado en varias investigaciones arqueológicas que requieren de la determinación de fósforo disponible, debido a su simpleza, bajo costo y a la capacidad de procesar un gran número de muestras en poco tiempo. Una desventaja que presenta este método es que las concentraciones de fosfato están expresadas en una escala cualitativa ordinal, hecha a criterio del investigador y basada en la intensidad del color azul del anillo de fosfomolibdato y en el tamaño del diámetro del mismo, por lo que su interpretación es un tanto subjetiva. Estudios anteriores indican que el porcentaje de coincidencia del método es menor al 70% (número de resultados con el mismo valor que el

estimado), luego de que el analista ha practicado el método tres semanas (Lazos, 1997).

Para su puesta en práctica, este método no presenta instrucciones estrictas en cuanto a la elaboración de la escala, solamente indica los parámetros que deben ser tomados en cuenta para detectar los distintos niveles de fósforo en un determinado grupo de muestras (Eidt, 1977) (Eidt, 1973). En la mayoría de estudios el investigador selecciona, a su criterio, la muestra con mayor y menor concentración y en base a ellas, clasifica las demás en niveles intermedios entre los valores mínimo y máximo (la cantidad de niveles también queda a criterio del investigador, por lo regular son seis) (Barba *et al.* 1996) (Terry *et al.* 2000).

Con base en lo anterior, la escala utilizada en una investigación no puede ser científicamente comparada con la utilizada en otra, debido a que la cantidad de fósforo disponible varía según el tipo de suelo, el tamaño de la muestra, la percepción del color (al efectuar el método) y la extracción no selectiva de fósforo.

Es importante mencionar que en estudios anteriores el coeficiente de correlación entre el método del anillo de fosfomolibdato y otros métodos analíticos para determinar fósforo disponible es menor a 0.5, lo cual indica una baja correlación entre los métodos analíticos y el método de campo (Terry *et al.* 2000).

Se necesita, por ello, validar una escala colorimétrica, semicuantitativa, para el método del anillo de fosfomolibdato, la cual se restrinja a una matriz específica, para eliminar la subjetividad de la interpretación del método y los factores que no permiten comparar los resultados obtenidos en distintas investigaciones.

Debido a que el estuco es el material con que están recubiertas la mayoría de estructuras arqueológicas de las tierras bajas de Guatemala y a que es una matriz artificial porosa en la cual los compuestos químicos se fijan fácilmente, fue seleccionado en esta investigación. Además, puesto que en su proceso de elaboración (principalmente la calcinación de piedra caliza) no se involucra ningún material orgánico y su composición final es alrededor de un 80% de carbonato de calcio y un 20% de una mezcla de hidróxido de calcio y arena, puede considerarse libre de fosfatos. Por lo tanto, el tipo de fósforo adsorbido en él es fósforo disponible.

Al principio de este trabajo de investigación, el objetivo principal era implementar y validar una escala colorimétrica semicuantitativa que permitiera asociar un rango de concentraciones de fósforo disponible a una determinada intensidad del color azul del anillo de fosfomolibdato.

Después de realizar las primeras pruebas a fin de familiarizarse con el método del anillo original y determinar los parámetros claves a interpretar en la escala de colores que iba a ser propuesta, se observó que los ensayos realizados para una misma muestra no presentaban resultados que pudieran ser replicados, por lo que determinar una escala resultó imposible.

Por lo tanto, fue necesario modificar el procedimiento a fin de obtener una escala de colores claramente diferenciada y sobre todo lograr que el método obtenga resultados repetibles con el fin de determinar que

cierta intensidad de color en la muestra corresponde a una concentración de fósforo disponible. La investigación busca probar que los resultados obtenidos por el método del anillo de fosfomolibdato modificado son significativamente distintos a los que reporta el método del anillo original, para determinar la concentración relativa de fósforo disponible en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

Esta investigación propone y valida, bajo condiciones controladas (concentración de soluciones, volúmenes exactos, pesos de muestra conocidos y agitación constante) un método de campo útil para determinar la concentración relativa de fósforo disponible en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco, que puede distinguir diferencias de alrededor de 500 ppm P. Los resultados proporcionados por el método del anillo de fosfomolibdato modificado presentaron un 90% éxito, mientras que los del método original un 52%.

La recomendación principal de esta investigación es realizar la validación, bajo condiciones controladas, del método con muestras reales y luego probarlo en las mismas condiciones que un arqueólogo tendría acceso en el campo. Para finalmente poder proponer un kit de campo para la determinación relativa de fósforo disponible en piso hecho a base de estuco. De esta manera los resultados de los múltiples estudios arqueológicos podrán ser estadísticamente comparables y además los arqueólogos ya no se verán en la necesidad de recurrir a un laboratorio para obtener resultados más confiables y menos subjetivos.

Será posible también recortar significativamente los gastos destinados para el análisis químico de muestras de suelos, pues sólo será necesario invertir en el kit de campo propuesto (en el futuro), sobre todo porque no existe ningún kit comercial para la determinación de fosfatos disponibles que trabaje en el rango de macrodeterminación (tal y como lo requieren los estudios arqueológicos).

Esta investigación, por lo tanto, no es más que el inicio de lo que prometerá ser el método de campo de la estrella de fosfomolibdato¹.

¹ Se utiliza este nombre debido a la forma que presenta la distribución del complejo molibdofosfórico sobre el papel filtro en el método del anillo modificado.

II. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Establecer la diferencia de los resultados que proporciona el método del anillo de fosfomolibdato modificado, con respecto a los del método del anillo de fosfomolibdato original en la extracción y determinación de la cantidad relativa de fosfatos libres en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

B. Objetivos específicos

1. Determinar el porcentaje de aciertos del método del anillo de fosfomolibdato modificado para determinar la concentración relativa de fosfatos libres en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

2. Determinar el porcentaje de aciertos del método del anillo de fosfomolibdato original para determinar la concentración relativa de fosfatos libres en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

3. Establecer el costo de implementar el método del anillo de fosfomolibdato modificado para determinar la concentración relativa de fosfatos libres en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

4. Calcular el ahorro que representaría realizar la determinación de fosfatos libres mediante el método del anillo de fosfomolibdato modificado a diferencia de solicitarla en un laboratorio de servicios (requiriendo el método del color amarillo del complejo vanadomolibdofosfórico).

5. Determinar el porcentaje de recuperación del método del color amarillo del complejo vanadomolibdofosfórico para determinar la concentración relativa de fosfatos libres en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

6. Verificar el límite de cuantificación del método del color amarillo del complejo vanadomolibdofosfórico para determinar la concentración relativa de fosfatos libres en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

7. Verificar el límite de detección del método del color amarillo del complejo vanadomolibdofosfórico para determinar la concentración relativa de fosfatos libres en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

8. Verificar la capacidad de linealidad del método del color amarillo del complejo vanadomolibdofosfórico para determinar la concentración relativa de fosfatos libres en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

III. JUSTIFICACIÓN

Las áreas de actividad humana en donde hubo consumo de alimentos u otros usos son los escenarios más comunes en la arqueología mesoamericana. La distribución y tipo de hallazgos que se realizan en ellas son uno de los principales criterios en los que se basan los arqueólogos para indicar el uso que se le daba a un área o estructura en particular (Ashmore W, 1988) (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990). Otro de los criterios que se utilizan son la comprensión de la ideología y la organización política de la civilización (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990).

Sin embargo, muchos de estos lugares sufrieron un abandono gradual, lo cual explica que haya carencia de artefactos (objetos portátiles modificados total o parcialmente por el hombre) y ecofactos (materiales que tienen relevancia cultural) relacionados con dichas actividades.

Cuando los arqueólogos carecen de los elementos mencionados anteriormente para identificar el uso habitacional de un lugar, deben utilizar otros criterios para determinar el uso que se le daba a un área específica.

Las actividades que se realizan sobre el suelo durante largos períodos de tiempo modifican la composición química del mismo, la cual es posible analizar a fin de buscar particularidades. La mayor parte de los suelos, en los sitios mesoamericanos, estaban cubiertos por piso estucado, el cual está compuesto por un alto contenido de calcio, aluminio, magnesio y hierro. Dichos componentes permiten la fijación de los fosfatos al suelo (Parnell, Jacob; R. Terry y P. Sheets, 2002) (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990). Este fenómeno permite que la cantidad de fosfatos permanezca intacta y pueda ser analizada químicamente en la actualidad.

Por ello, ante la ausencia de artefactos y ecofactos en un área, realizar el análisis químico de fosfatos en el piso en conjunto con otros estudios, puede darle sugerencias al arqueólogo acerca del uso que se le daba a un piso en particular.

Como ya se mencionó, la cantidad de sitios y proyectos Arqueológicos en Guatemala es abundante y los recursos para este tipo de análisis son limitados debido a la escasez de laboratorios capaces de realizarlos en el país a un precio accesible y que realizarlos en el extranjero tiene un costo muy elevado.

Una forma de posibilitar a los arqueólogos acceso a estos estudios es a través de la implementación y la validación de un método de campo para la determinación de fosfatos libres en muestras de piso hecho a base de estuco, sencillo, de bajo costo y que además permita obtener resultados precisos y que puedan ser

estadísticamente comparados con otros estudios.

El objetivo principal de esta investigación es aportar una mejora al método de campo del anillo de fosfomolibdato, la cual consiste en la estandarización y validación de una escala colorimétrica. Esta escala podrá ser aplicada en la determinación de fósforo disponible en muestras de piso hecho a base de estuco.

Con esto se busca que la escala permita establecer una relación entre la intensidad del color del anillo (observada por el investigador) y un rango de concentración de fósforo.

En consecuencia, los proyectos arqueológicos no se verán en la necesidad de recurrir a una entidad extranjera para llevar a cabo los análisis, o a conseguir que un laboratorio de servicios analíticos nacional implemente el método.

Debido a que con la utilización del método sugerido el investigador no tiene que ser un analista experimentado, los proyectos economizarán significativamente los gastos destinados al análisis químico de los suelos o podrán llevarlos a cabo con mayor facilidad, aun si no los tuvieran contemplados en su presupuesto.

IV. MARCO DE REFERENCIA

A. MARCO TEÓRICO

1. Fósforo

a. Ciclo del fósforo. Está clasificado como macronutriente ya que grandes cantidades de éste son requeridas por las plantas para su crecimiento. La función más importante del fósforo en los organismos vivos es la transferencia de energía (Busman L. *et al.* 2009).

El ciclo del fósforo es muy parecido al de los otros elementos esenciales, pues está presente en el suelo, los minerales, los organismos vivos y el agua. En sistemas naturales como el suelo y el agua el fósforo se encuentra como variantes del ión ortofosfato (PO_4^{3-}) (Busman L. *et al.* 2009).

El fosfato en su forma inorgánica es extraído del suelo por las plantas y luego utilizado por los animales que las consumen; estos, a su vez, lo reincorporan en su organismo como compuestos orgánicos. Cuando es devuelto al suelo en forma de desecho orgánico por los organismos vivientes, el fósforo sufre una transformación, por medio de microorganismos, que va de fosfato orgánico a inorgánico, mediante un proceso llamado mineralización. La actividad microbiana está influenciada por la temperatura y la composición del suelo (Busman L. *et al.* 2009).

b. Tipos de fósforo en el suelo. En el suelo, el fósforo existe como fosfatos orgánicos e inorgánicos, nunca en estado nativo, debido a que este es muy reactivo y cuando está en contacto con el oxígeno atmosférico sufre oxidación (Busman L. *et al.* 2009) (Stevenson, 1999).

Muchos de los fosfatos no son solubles en agua, lo cual hace que muchos de éstos se encuentren en el suelo en estado sólido. El fósforo está distribuido en tres grandes grupos dentro del suelo: fósforo disponible, fósforo activo y fósforo fijado (Busman L. *et al.* 2009).

El fósforo disponible o soluble es importante en el ecosistema pues es el que las plantas absorben para su crecimiento. Este grupo está en la forma de ortofosfato (PO_4^{3-}). Usualmente, la fracción de este en el suelo es muy pequeña y es la única clasificación de fósforo que puede moverse (Stevenson, 1999) (Iyamuremye, 1996).

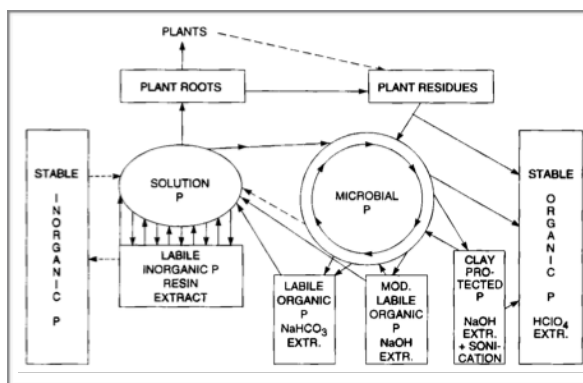
El fósforo activo está en la fase sólida del suelo y puede solubilizarse de forma mínima con el agua

para convertirse en fósforo disponible. La fracción de éste en el suelo es mucho mayor que la del fósforo disponible. El fosfato activo se encuentra adsorbido en pequeñas partículas del suelo, los cuales a su vez reaccionan con elementos como el calcio o aluminio para formar sólidos ligeramente solubles (Stevenson, 1999) (Iyamuremye, 1996).

El grupo de fósforo fijado o estable es aquel en el que los fosfatos inorgánicos son insolubles o en el que los fosfatos orgánicos se resisten al proceso de mineralización realizado por los microorganismos del suelo. Los fosfatos de este grupo pueden permanecer durante años sin ser puestos a disposición de las plantas y pueden tener poco impacto en la fertilidad del suelo. Los fosfatos de este grupo tienen estructura cristalina y es posible que exista una lenta conversión entre la fase de fosfatos fijados y los activos (Busman L. *et al.* 2009) (Stevenson, 1999) (Iyamuremye, 1996).

c. Ciclo del fósforo en el suelo y su facilidad de extracción. Los procesos de adsorción, precipitación con minerales y oclusión son reversibles por medio de la disolución y la desadsorción entre la fase soluble o disponible y la activa de los fosfatos del suelo. Estos procesos son controlados por mecanismos biológicos y químicos. Los microorganismos son importantes para la transformación del fósforo del suelo. Dos de las transformaciones más importantes son: la mineralización, o conversión de fósforo orgánico en inorgánico y la inmovilización de los fosfatos (formación de compuestos relativamente estables, entre los cuales están los fosfatos inorgánicos insolubles y los orgánicos que se resisten a la mineralización). Los fosfatos inorgánicos levemente adsorbidos se disuelven fácilmente y son usados por las plantas (Holliday, 2007).

Figura No. 1 Ciclo del fósforo.



(Fuente: Iyamuremye, 1996:143)

En la Figura 1 se observa que el fósforo disponible es altamente móvil y susceptible a la disolución y transformación. Por lo tanto, es fácilmente extraíble por reactivos suaves, como la resina. En cambio el fósforo activo debe ser extraído con bicarbonatos e hidróxidos. El fósforo estable o fijado es aquel que está

fuertemente adsorbido y debido a ello no es susceptible a la mineralización. Para extraer éstos fosfatos es necesario el uso de reactivos fuertes y concentrados. Los fosfatos estables constituyen una fracción grande del fósforo en los sitios arqueológicos (Holliday, 2007).

2. Características del suelo y su relación con la fijación de fosfatos

a. pH. El pH juega un rol importante en la solubilidad y la precipitación del fosfato en el suelo. Una disminución del pH aminora la capacidad de atracción entre los átomos de hierro y aluminio con respecto al fósforo. En suelos alcalinos un incremento del pH estimula la formación de apatita (mineral) (Iyamuremye, 1996).

La solubilidad y la movilización del fósforo es mejor cuando el suelo presenta un pH neutro. Las formas estables de fósforo pueden mobilizarse si hay un cambio en el pH (Iyamuremye, 1996:156-159).

b. Humedad. Los suelos bien drenados, regularmente, retienen más fósforo inorgánico en comparación a los mal drenados. Esta tendencia es debida a la relación del fósforo con el hierro reducido durante la saturación. Las reacciones de oxidación-reducción en el suelo influyen la cantidad de receptores de fósforo (Iyamuremye, 1996).

Las condiciones de humedad del suelo también influyen la descomposición de la materia orgánica, pues repercuten directamente en la actividad microbiana del suelo, afectando directamente la solubilización, absorción y la movilización del fósforo. Sin embargo, la relación explícita entre humedad y el ciclo del fósforo en el suelo todavía requiere de estudios posteriores (Mubyana, 2003) (Iyamuremye, 1996).

c. Tamaño de las partículas del suelo. El tamaño de las partículas del suelo está relacionado con el número y la eficiencia de los receptores de fósforo en él. Las partículas de arcilla tienen mayor área superficial por unidad de masa y están más cargadas de fosfatos que la arena. Los suelos finos tienen una mayor capacidad de absorción de fósforo. Las arcillas se combinan fácilmente con compuestos orgánicos para formar complejos órgano-minerales de alto contenido de fósforo en el suelo (Holliday, 2007).

Cuando se adiciona fósforo orgánico a los suelos derivados de piedra caliza (ricos en calcio) se da rápidamente un proceso de mineralización. La extracción secuencial de fósforo produce resultados ambiguos en muestras con altos niveles de calcio, pues el fósforo se puede re-enlazar con cationes libres de calcio durante la extracción (Holliday, 2007).

3. Métodos para análisis de fósforo en suelos en un contexto arqueológico

a. Fósforo disponible. Generalmente, las técnicas para cuantificar el fósforo disponible son

fáciles y rápidas de hacer. Es por eso que los arqueólogos han prestado especial interés en ellas. Pero existen varios problemas en cuanto a la medición e interpretación del fósforo disponible, pues en algunos casos no es el mejor indicador de actividad humana. Mediante la extracción de fósforo disponible no se obtiene únicamente un tipo de mineral o compuesto, sino una mezcla de fosfatos (fósforo disponible y activo) dependiendo el método utilizado y de la concentración de la solución extractora. Además, la disponibilidad del fósforo depende del agua, de la estructura y de la textura del suelo. Este tipo de análisis presenta problemas en suelos húmedos en donde se da con facilidad la lixiviación (Holliday, 2007).

La determinación del fósforo disponible indica el estado del suelo, más no se relaciona con ninguna fracción de fósforo existente en la naturaleza, por lo tanto no necesariamente correlaciona fuentes antropogénicas de fósforo, aunque es posible que los métodos que utilizan solución extractora más concentrada puedan extraer fósforo inorgánico que esté fijado superficialmente (Holliday, 2007).

b. Fósforo total. El fósforo total mide la cantidad de fósforo inmovilizado en las partículas minerales del suelo (que provienen de la descomposición de las rocas) y en la materia orgánica. La medición del fósforo total da resultados analíticamente comparables, en contraste con el fósforo disponible. Esta medición es considerada el mejor indicador de fósforo antropogénico cuando su comparación se hace en suelos naturales (Bethell, 1989).

A través de la cuantificación del fósforo total es posible conocer la cantidad de fósforo orgánico, pues este último es la diferencia entre el fósforo total y el inorgánico. Generalmente la determinación del fósforo total se hace mediante la ignición del suelo y una posterior extracción con solución ácida, cuantificándolo por colorimetría (Holliday, 2007).

c. Fósforo inorgánico. Existen varios procedimientos para extraer el fósforo inorgánico fijado en el suelo. Cada método determina distintas formas de fósforo (Holliday, 2007). Es por ello que cuando se desean hacer comparaciones entre estudios previos es importante que ambos utilicen el mismo método. Los métodos de extracción de fósforo inorgánico permiten la extracción selectiva de una fracción del mismo. La primera fracción, extraída con carbonato de calcio, permite obtener los fosfatos con un enlace débil con el aluminio y el hierro del suelo. La segunda fracción extrae fosfatos fuertemente unidos al aluminio y al hierro, así como también óxidos hidratados. La tercera fracción extrae fosfatos ocluidos de calcio (Holliday, 2007).

Es importante mencionar que una extracción secuencial de varias formas de fósforo inorgánico permite obtener una estimación del fósforo total. Terry sugiere que el fósforo inorgánico es el mejor indicador de fósforo antropogénico, pues es más sensitivo a las fuentes de fósforo debidas a actividad humana, en comparación con el fósforo total. En un estudio relacionado, Parnell argumenta que la

sensibilidad recae en que el fósforo total incluye todos los minerales que lo contienen y la cantidad de fósforo de estos puede ser significativamente mayor que la del fósforo antropogénico. Por tanto, en las matrices de suelo con alto contenido de fósforo, sus niveles totales pueden distorsionar las trazas de actividad humana (por ser muy pequeñas) (Terry *et. al.* 2000)(Parnell J. Jacob; R. Terry y C. Golden, 2004).

d. Fósforo orgánico. El fósforo orgánico representa una cantidad significativa del fósforo total y la actividad humana puede impregnar fósforo orgánico en el suelo. En las investigaciones arqueológicas en las que se ha cuantificado la cantidad de fósforo total y fósforo orgánico, este último tienen un valor bajo, lo cual se atribuye a que puede mineralizarse relativamente rápido, dependiendo de la actividad microbiana, ocasionando un alto contenido de fósforo inorgánico. En los casos en donde hay altas concentraciones de fósforo orgánico en comparación del inorgánico, esto se asocia a vestigios de cultivos (Bethell, 1989) (Holliday, 2007).

4. Validación de un método químico analítico. La validación es la prueba que se necesita para asegurar que un método analítico puede producir resultados que son reales, reproducibles y que son aptos para el uso previsto. En general los parámetros de validación que deben ser estudiados son: linealidad, rango, exactitud, precisión, especificidad, límite de detección y cuantificación (Ghulam *et. al.* 2007).

a. Linealidad y rango. La linealidad del método debe demostrar la relación directamente proporcional entre la respuesta y la concentración del analito dentro del rango de trabajo. Para corroborar la linealidad de los datos se analiza el valor del coeficiente de correlación (R) y el intercepto de la recta. El coeficiente de correlación debe ser mayor a 0.998 y el intercepto debe ser menor que el de un pequeño porcentaje de respuesta del aparato provocado por el blanco (Ghulam *et. al.* 2007) (Christian, 2009).

b. Exactitud. La exactitud de un método está dada por la cercanía de los resultados obtenidos por el método con respecto al valor real. Ésta puede ser determinada de tres formas: comparando la diferencia con respecto a un valor real, comparando el resultado con el obtenido por el método estándar o por medio de la adición de estándares (éste se usa si no es posible preparar un blanco) (Ghulam *et. al.* 2007) (Christian, 2009).

c. Precisión. Es la medida del grado de repetitividad del método analítico y es expresado como el porcentaje relativo de desviación estándar para un número de muestras estadísticamente significativas. La precisión puede calcularse en tres niveles distintos: repetitividad, precisión intermedia y reproducibilidad. La repetitividad puede ser calculada por medio de los resultados obtenidos de la operación del método bajo las mismas condiciones en un intervalo pequeño de tiempo. La precisión

intermediaria puede ser determinada mediante la operación del método durante la variación al azar de varios eventos como: el día, los analistas, el equipo, etc. Y por último, la reproducibilidad esta determinada por el análisis de varias muestras en múltiples laboratorios, como parte de un cruce de estudios entre laboratorios (Ghulam *et. al.* 2007) (Christian, 2009).

d. Sensibilidad. Es la capacidad de distinguir dos concentraciones diferentes y es determinada por la pendiente de la curva de calibración. Esta es la que dictamina con cuantas cifras significativas se reportarán los resultados (Skoog, 2001) (Christian, 2009).

e. Especificidad. Es el grado en que el método puede medir al analito de interés en la matriz de la muestra que se analiza, tomando en cuenta que los efectos de la matriz pueden ser positivos o negativos en la respuesta del aparato (Ghulam *et. al.* 2007) (Christian, 2009).

f. Límite de detección (LOD). El limite de detección se da como la concentración calculada para dar una respuesta igual a la señal del blanco más tres desviaciones estándar (s). Para ello se analizan réplicas del blanco de la matriz de la muestra para terminar el valor promedio de la respuesta correspondiente a éste ($\bar{X}_{blanco\ de\ matriz}$) (Ghulam *et. al.* 2007) (Christian, 2009) (Skoog, 2001).

$$(1) LOD = \bar{X}_{blanco\ de\ matriz} + 3 \times s$$

g. Límite de cuantificación (LOQ). Este corresponde a la concentración mínima de analito que puede medirse en la matriz de la muestra a un nivel aceptable de precisión y exactitud. Una precisión aceptable es una desviación estándar relativa de 10 a 20%, dependiendo de los niveles medios de concentración. En ausencia de una precisión específica se usa la concentración de una señal de diez desviaciones estándar (s) por arriba del blanco (Christian, 2009:128).

$$(2) LOQ = 10 \times s$$

B. Antecedentes

1. Fósforo en la arqueología mesoamericana

a. Actividades humanas y la dinámica del fósforo. Observaciones etnográficas, historiales de datos y arqueología experimental, muestran que algunas actividades humanas incrementan los niveles de fósforo en el suelo, mientras que otras actividades no lo afectan en lo absoluto, e incluso hay otras que lo disminuyen. Los cambios en el uso de la tierra ocasionan el cambio de pH y en el contenido de materia orgánica, lo cual modifica las interacciones entre el fósforo y los minerales, causando una redistribución del fósforo en el suelo. Las diferentes distribuciones del fósforo y otros compuestos en el suelo, apoyadas por la comprensión de la situación sociopolítica de la civilización, permiten la identificación de áreas de actividad, tanto en cuartos individuales como en áreas más grandes (Wells *et. al.* 2000) (Terry *et al.* 2000)

(Terry *et al.* 2004) (Terry *et al.* 2000a) (Dahlin *et al.* 2007) (Hutson & Terry, 2006) (Parnell, Jacob; R. Terry y P. Sheets, 2002) (Parnell *et al.* 2001) (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990).

Otros estudios hechos por Luis Barba en Tlaxcala, Chiapas y Yucatán indican que los hogares, lugares de cocción, preparación y consumo de alimentos y basureros presentan altas concentraciones de fósforo, potasio y otros elementos (Barba, Luis y A. Ortiz, 1992:81) (Holliday, 2007).

El estuco es un revestimiento que era utilizado en las construcciones mesoamericanas precolombinas, en el caso de Guatemala en las tierras bajas, para dar los acabados de superficie de las estructuras, decorar los interiores e impermeabilizar los pisos y techos. Las transformaciones químicas de la piedra caliza, necesarias para la elaboración del estuco son: la descomposición de la roca caliza mediante un proceso de cocción para obtener óxido de calcio (cal viva). Luego se le hace reaccionar con agua para producir hidróxido de calcio (cal apagada), que es el material que se utiliza como elemento de construcción, mezclado con arena, y que recibe el nombre de estuco. Al quedar expuesto al ambiente, este material fragua al incorporar el dióxido de carbono atmosférico y vuelve a formar carbonato de calcio (Barba *et al.* 1996) (Barba, Luis y Córdova, 1999). En la publicación sobre estudios energéticos de la producción de cal, realizada por Luis Barba y José Luis Córdova, se indica que la composición genérica de un aplanado (o piso hecho de estuco) es alrededor de un 80% de carbonato de calcio y un 20% de arena mezclada con hidróxido de calcio (Barba, Luis y Córdova, 1999).

Según los estudios hechos por el Dr. Luis Barba, miembro del Instituto de Investigaciones Antropológicas de la UNAM, el estuco es la matriz idónea para el análisis de residuos químicos antropogénicos, ya que la cocción de la piedra caliza minimiza la contaminación del estuco con residuos químicos orgánicos. Es por eso que los pisos hechos a base de estuco pueden considerarse como una matriz homogénea y libre de contaminación química. Por lo tanto, los compuestos químicos que son extraídos se deben a la deposición de residuos como resultado de actividades humanas llevadas a cabo en la superficie. Además, por la consistencia porosa del estuco, estos son fácilmente fijados y permanecen fijos a lo largo del tiempo (Barba *et al.* 1996).

En los pisos estucados de una vivienda, utilizada actualmente en Teotihuacán, se han encontrado altos niveles de fósforo en áreas destinadas a la cocción de alimentos, áreas para destazar animales, en los patios y en las áreas destinadas a rituales. Por el contrario, las áreas de almacenamiento, las áreas de producción artesanal, las habitaciones, partes de la zona de culto y las vías de paso, normalmente muestran poco o ningún cambio en la concentración de fósforo (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1996) (Barba *et al.* 1996) (Holliday, 2007).

Actualmente, se han hecho estudios en base a la observación del comportamiento de las personas en

diferentes ambientes. Por ejemplo, un estudio que se hizo para identificar antiguos mercados, en el cual se compara la distribución de fosfatos entre el mercado de Antigua Guatemala y un posible antiguo mercado en Chunchuncmil, Yucatán. El estudio concluye que en Chunchuncmil se encontraron altas concentraciones de fósforo y zinc, las cuales se correlacionan con el mercado moderno, específicamente en el área en donde se preparan y venden vegetales (Dahling, *et al.* 2007).

En Guatemala, un estudio etnoarqueológico en conjunto con un estudio químico del suelo en Las Pozas, una aldea Q'eqchi', identificó lugares de preparación de alimentos, lugar de consumo de alimentos y basureros, debido a sus altos contenidos de fosfatos. En el área de la cocina también se encontraron cenizas, pH básico y alta concentración de potasio y magnesio, a diferencia del comedor, en el cual los desechos orgánicos disminuyeron el pH del suelo. En las áreas de paso frecuente, la concentración de fósforo es baja al igual que la de los otros elementos de traza (Fernández *et al.* 2002).

En otro caso estudiado, en San Pedro, Belice, la cocina se caracterizaba por ser el centro de la vida social familiar, por lo tanto los niveles de fósforo en esta área fueron altos, mientras que los de las demás áreas de la casa fueron bajos (Holliday, 2007).

Investigaciones arqueológicas realizadas en el sitio de Piedras Negras, en Guatemala, muestran que la variación de los niveles de fósforo en el suelo del sitio se debe a varios factores culturales. En el caso del grupo "C", grupo residencial de la élite, las altas concentraciones de fósforo fueron asociadas a desechos orgánicos. Mientras que en el grupo "J" las altas concentraciones de fósforo fueron encontradas en el estercolero del grupo residencial. Y en el grupo "O" y "N", pertenecientes a la acrópolis real, los niveles más altos de fósforo se encontraron en la cocina de las casas y los más bajos en las entradas a la acrópolis, lo cual indica que los bajos niveles de fósforo probablemente se relacionen con el barrido o limpieza del área y con la existencia de un camino o paso (Terry *et al.* 2000) (Wells *et al.* 2000).

b. Fósforo antropogénico (y otros compuestos). El estudio químico de los pisos estucados, en sitios arqueológicos de mesoamérica, ha llevado a establecer los siguientes patrones en las zonas de actividad:

“Las zonas de descanso y dormitorio se encuentran en cuartos internos y, de existir solamente un cuarto, están ubicadas en un sector opuesto al fogón, que se reconoce por un aumento en el pH del piso de estuco, y un viraje de color hacia el oscuro.” (Barba, Luis; A. Ortiz y L. Manzanilla, 2007) (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990:42)

“Las zonas donde se preparan alimentos generalmente incluyen fogones, que se correlacionan con bajos valores de fosfatos, cambios de color y pH alto. Generalmente es posible hallar semillas carbonizadas

asociadas.” (Barba, Luis; A. Ortiz y L. Manzanilla, 2007) (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990:42)

“Las zonas donde se consumen alimentos son ricas en fosfato y bajas en pH. Se encuentran localizadas cerca de las zonas de preparación, en una banda semicircular. En ocasiones se detectan concentraciones anómalas de carbonato de calcio que son debidas a la preparación del nixtamal para las tortillas.” (Barba, Luis; A. Ortiz y L. Manzanilla, 2007) (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990:42)

“Las zonas donde se crían o guardan animales muestran concentraciones altas de fosfato. Mientras que las zonas de tráfico y circulación sufren desgaste y son pobres en compuestos químicos.” (Barba, Luis; A. Ortiz y L. Manzanilla, 2007) (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990:42)

“Los patios rituales evidencian patrones muy diversos de concentraciones químicas que implican el ir y venir desde los cuartos de preparación del ritual hasta el altar, y de ahí al templo. Generalmente están asociadas con objetos indicadores del ritual doméstico, como incensarios, sahumerios, esculturas, maquetas de templos, figurillas, etcétera.” (Barba, Luis; A. Ortiz y L. Manzanilla, 2007) (Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990:42)

c. Métodos utilizados para la extracción de fosfatos libres en estudios arqueológicos nacionales. La metodología, de naturaleza analítica, usada en estudios arqueológicos previos hechos en Guatemala, indica que las soluciones extractoras usadas para la extracción de fosfatos libres en el suelo son las de Mehlich I y II, las cuales consisten en una solución que contiene ácido acético, fluoruro de amonio, cloruro de amonio y ácido clorhídrico. Es importante mencionar que las fracciones de fósforo que son extraídas son las de fósforo soluble y activo, además en estos estudios se trabajan muestras de cualquier tipo de suelo y no específicamente de estuco.

Para determinar los fosfatos se utilizan métodos colorimétricos cuantitativos de campo que funcionan por medio de espectrofotometría UV-VIS. En el estudio “Quantitative Phosphorus Measurement: A field teste procedure for archeological site analysis at Piedras Negras, Guatemala.”, realizado por Richard Terry en el año 2000, se establece un procedimiento para la determinación cuantitativa de fosfatos en suelo natural. En este estudio, la muestra es tomada de la capa de tierra que cubre el piso de la estructura arqueológica de interés. El método propuesto consta de una combinación de la solución extractora de Mehlich (mencionada anteriormente) con el reactivo comercial PhosVer 3, que permite la formación de un complejo de fosfato. Para la obtención de los resultados se utiliza un espectrofotómetro UV-VIS portátil. Los resultados de este método son correlacionados linealmente con otros métodos analíticos para la determinación de fósforo. El método de Olsen presenta un coeficiente de correlación de Pearson (r) de 0.91, el de fósforo total $r = 0.44$ y el del Anillo de fosfomolibdato $r = 0.42$. De los anteriores, se observa que el método analítico que presenta

una relación lineal directa de forma significativa con el método de campo propuesto es el método de Olsen, pues el valor de r es cercano a uno. Mientras que el de fósforo total presenta una pobre correlación ya que este cuantifica todo el fósforo que está presente en el suelo de forma libre y mineralizada. En cuanto al método del anillo de fosfomolibdato, aunque determina el fósforo libre de forma cualitativa, presenta baja correlación porque los intervalos propuestos en el estudio son pocos y muy amplios (Terry *et. al.* 2000).

En un estudio realizado en Templo Mayor, México, D.F., se utilizó el método cualitativo del anillo de fosfomolibdato en conjunto con el método cuantitativo de fosfo-vanado-molibdato, para determinar cantidades de fósforo libre en muestras de piso hecho a base de estuco. Este estudio logró demostrar una relación directamente proporcional entre el método del anillo y el de fosfo-vanado-molibdato. El método de fosfo-vanado-molibdato es un método conveniente por la larga estabilidad del complejo formado, la facilidad de la preparación y lectura de la muestra; y también porque otras especies químicas que están en el suelo no presentan interferencia en el resultado del método (Barba *et al.* 1996).

Los estudios que involucran determinación de fosfatos para respaldar una hipótesis arqueológica hechos en Guatemala, son: “El estudio de grupos domésticos Mayas a través del análisis químico del suelo.”, “The story in the floors: chemical signatures of ancient and modern Maya activities at Aguateca, Guatemala.”, “Quantitative Phosphorus Measurement: A field test procedure for archaeological site analysis at Piedras Negras, Guatemala.”, “Chemical Analysis of Ancient Anthrosols in Residential Areas at Piedras Negras, Guatemala.” y “Using In-field phosphate testing to rapidly identify maddens at Piedras Negras, Guatemala.”.

V. METODOLOGÍA

A. Investigación

1. Enfoque. Cuantitativo.
2. Tipo. Correlacional.
3. Diseño. No experimental. Transeccional.

4. Contexto. La investigación fue realizada entre los meses de febrero y noviembre del año 2014 en el laboratorio de servicios de análisis instrumental del Instituto de Investigaciones Químicas, Biológicas, Biomédicas y Biofísicas de la Universidad Mariano Gálvez. Ésta tuvo como objetivo validar la escala colorimétrica semi-cuantitativa propuesta para el método del anillo de fosfomolibdato. La validación se realizó en muestras artificiales cuya matriz tuvo una composición similar a la del estuco maya. El método analítico que fue empleado como respaldo para realizar dicha validación es el método colorimétrico del complejo amarillo de fosfo-vanado-molibdato.

Como parte de la investigación, el método analítico fue previamente montado y validado conforme la normativa interna del laboratorio.

La investigación pretende demostrar que hay diferencia entre los resultados proporcionados por el método del anillo de fosfomolibdato original y el método del anillo de fosfomolibdato modificado, a fin de probar que la confiabilidad del método se incrementa al tener una escala colorimétrica validada en un rango de concentraciones definido. Para que la comparación entre ambos métodos de campo tuviera validez, estos fueron trabajados bajo condiciones controladas en el laboratorio (pesos, volúmenes y tiempos requeridos en ambas metodologías).

El método del anillo de fosfomolibdato fue modificado a modo de que fuera repetible y tuviera una escala colorimétrica para poder así analizar con mayor confiabilidad muestras de piso hecho a base de estuco en el campo y obtener resultados más precisos a un bajo costo y en poco tiempo. En el futuro, el método del anillo de fosfomolibdato modificado ayudará a probar diversas hipótesis de estudios arqueológicos realizados en Guatemala y a su vez permitirá que la química analítica empiece a tomar un papel más importante en la arqueología guatemalteca.

B. Hipótesis

1. **Hipótesis de trabajo.** H_i : Existe diferencia significativa en cuanto a los resultados dados al utilizar el método del anillo de fosfomolibdato modificado con respecto a los reportados al utilizar el método del anillo de fosfomolibdato original, a fin de extraer y determinar la cantidad relativa de fosfatos disponibles en muestras de piso hecho a base de estuco.

2. **Hipótesis nula.** H_o : El número de aciertos del método del anillo de fosfomolibdato para determinar fosfatos disponibles en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco modificado es igual al reportado por el método original.

3. **Hipótesis alternativa.** H_a : El número de aciertos del método del anillo de fosfomolibdato para determinar fosfatos disponibles en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco modificado no es igual al reportado por el método original.

C. Variables

Cuadro No. 1 Clasificación de las variables por: su naturaleza, nivel de medición, relación, determinación, dimensión, indicador y escala de medición.

Variable	Naturaleza	Nivel de medición	Relación	Determinación	Dimensión	Indicador	Escala
Concentración de fosfatos en la muestra	Cuantitativa	Intervalo	Independiente	Cantidad de fósforo por unidad de volumen de suelo.	--	Método del complejo de vanadofosfomolibdato por espectrofotometría UV-VIS, mediante extracción con ácido nítrico 0.5M.	mg P/dm ³ o ppm P
Porcentaje de recuperación	Cuantitativa	Intervalo	Dependiente	Recuperación del analito presente en la muestra original o agregado.	--		Porcentaje (%)
Abundancia de fosfatos en la muestra	Cualitativa	Ordinal	Independiente	Nivel de cantidad de fósforo presente en 50mg de suelo.	--	Método del anillo de fosfomolibdato.	Escala ordinal de 0 a 6.

Continuación Cuadro No. 1 Clasificación de las variables por: su naturaleza, nivel de medición, relación, determinación, dimensión, indicador y escala de medición.

Variable	Naturaleza	Nivel de medición	Relación	Determinación	Dimensión	Indicador	Escala
Límite de cuantificación	Cuantitativa	Intervalo	Dependiente	Concentración mínima de analito en la matriz de una muestra que puede ser cuantificada con una exactitud y precisión aceptable.	--	$=10 \times s$	mg P/dm ³ o ppm P
Límite de detección	Cuantitativa	Intervalo	Dependiente	Concentración mínima de analito en la matriz de una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada.	---	$= 3 \times s + \bar{x}_{\text{blanco de matriz}}$	mg P/dm ³ o ppm P

*En donde s y $\bar{x}_{\text{blanco de matriz}}$ son la desviación estándar y el promedio de la concentración del blanco de matriz respectivamente.

D. Muestreo

1. Población o universo definido. Pisos artificiales con composición porcentual similar a la del de estuco maya.

2. Criterio de inclusión y exclusión de sujetos de estudio. La matriz de las muestras tuvo una composición de 85% Carbonato de calcio (CaCO_3), 10% de Hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y 5% de arena. La concentración de Fósforo (P) se trabajó dentro del rango de 50 ppm a 2500 ppm.

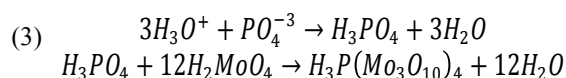
3. Tipo de muestreo. Se utilizó un muestreo probabilístico de tipo aleatorio simple. La escala colorimétrica que se elaboró está dentro del rango de 50 ppm P a 2500 ppm P en intervalos de 500 ppm P. Se prepararon 50 muestras artificiales de estuco con concentraciones dentro del rango anterior, en intervalos de 50 ppm P. Por lo tanto, el tamaño de la población fue de 50 pisos artificiales de estuco, de los cuales se eligieron 21 al azar por medio de programa Excel de Microsoft, usando las funciones ALEATORIO y JERARQUÍA.

4. Tamaño de muestra. El número de muestras de piso artificial seleccionado fue de 21, de acuerdo con el teorema del límite central para que la muestra se acerque a una distribución normal.

E. Instrumento

Para la obtención de los resultados analíticos se usó el método colorimétrico, por espectrofotometría UV-VIS, del complejo vanado-molibdo-fosfórico detallado en el libro: “Análisis químico de suelos.” (Jackson, 1976:213-215). Los resultados del método analítico sirvieron para corroborar la concentración de fósforo disponible de las muestras artificiales de estuco usadas para hacer la escala colorimétrica y de las seleccionadas para realizar la comparación entre ambos métodos de campo.

1. Validación del instrumento. El método analítico utilizado para estandarizar la escala del método cualitativo de campo fue el “Método del color amarillo del complejo vanado-molido-fosfórico en un sistema acidificado con ácido nítrico” (Jackson, M. L., 1976). Se eligió este método por su relativa simplicidad, su independencia de interferencias provocadas por una gran variedad de especies iónicas y su adaptabilidad a medios acidificados. Aunque este método presente una menor sensibilidad (1/10 de la sensibilidad de los métodos basados en el complejo de color azul) es idóneo para macro determinaciones, que es el caso de esta investigación. El principio químico de este método (ver ecuación No. 3) consta de la producción de ácido fosfórico (con el fosfato proveniente de la muestra) y posteriormente la formación ácido molibdofosfórico, cuyo color amarillo es intensificado por la presencia de vanadio.



Este método fue validado parcialmente por ser un método normalizado. El proceso de validación parcial se realizará según los requisitos de la OGA (Oficina de Acreditación Guatemala, C.A.) en la política No. 16, “Política de Selección y Validación de Métodos de Ensayo”, (la cual utiliza los criterios de la norma COGUANOR NGR/COPANT/ISO/IEC 17 025:2000, requisito 5.4.5.1). Los parámetros del método que se deberán verificar para la validación parcial son: recuperación, límite de detección, límite de cuantificación, intervalo lineal y de trabajo y reproducibilidad. El procedimiento seguido se indica en la sección 2 de Anexos de la Política de Selección y Validación de Métodos de Ensayo de la OGA, en donde se hace referencia a la guía de EURACHEM, titulada "The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics", en cuya sección 6.e se indica el procedimiento a seguir así como el número de repeticiones para obtener los valores de los parámetros anteriormente descritos.

F. Metodología

1. Selección del método cualitativo de campo para determinar fósforo disponible en piso hecho a base de estuco. El método colorimétrico cualitativo para la determinación de fósforo disponible en suelo es el del “anillo de fosfomolibdato” desarrollado por Robert C. Eidt en 1977, el cual se encuentra detallado en el artículo de la revista Science: Detection and Examination of Anthrosols by Phosphate Analysis (Eidt, 1977).

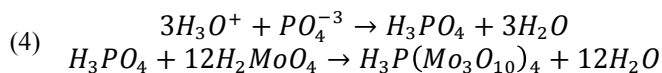
Se seleccionó el método cualitativo del “anillo de fosfomolibdato” pues la matriz de las muestras a tratar (estuco) está hecha en su mayoría de carbonato de calcio e hidróxido de calcio, por lo tanto el tipo de fósforo que se pretende encontrar es fósforo disponible, debido a que éste no es un suelo natural. Por la naturaleza de dicha matriz, el fósforo disponible estará presente como fosfato de calcio, soluble en un medio ácido.

El método es sencillo y por lo tanto permite procesar una gran cantidad de muestras en el campo en poco tiempo y no necesita de un espectrofotómetro portátil para dar un resultado. Además, es el método químico más utilizado en estudios arqueológicos que tratan sobre la determinación de áreas de actividad.

La extracción de fósforo disponible, mediante el método del anillo de fosfomolibdato, es aplicable en una amplia gama de suelos con distinto pH, aunque tiene una mayor capacidad extractora de éste tipo de fósforo en suelos calcáreos, de pH básico, ricos en carbonato de calcio (por ejemplo, el piso estucado).

El método del anillo consiste en colocar aproximadamente 50mg de muestra de suelo sobre un papel filtro libre de fosfatos a la que posteriormente se le agregan dos gotas de una solución ácida de molibdato, la cual reacciona con el ortofosfato de la muestra para dar ácido molibdofosfórico (ver ecuación No. 4). Treinta segundos después, este ácido es reducido con una solución de ácido ascórbico (dos gotas) para

formar un complejo de fosfomolibdato de color azul, cuya distribución en el papel filtro es en forma de anillo. Para evitar la oxidación del complejo de fosfomolibdato (preservar el color), un minuto y medio después, se asperja sobre el anillo una solución saturada de citrato de sodio (Eidt, 1972).



Después de obtener un anillo de color azul en el papel filtro, siguiendo el proceso anterior, el investigador, a través de la comparación de la intensidad del color, el diámetro del anillo, el tiempo de aparición del complejo y el porcentaje de formación del anillo, establece una escala (de 5 categorías) e infiere las cantidades relativas de fósforo disponible en el suelo (Eidt, 1972). Aunque, en la mayor parte de investigaciones actuales en las que este método es usado en muestras de piso hecho a base de estuco de la región mesoamericana, los investigadores se basan principalmente en la intensidad del color azul, y como parámetro secundario, en el tamaño del anillo (usando su percepción del color) para realizar una escala de 0-6 categorías (Barba et. Al, 1996) (Terry, 2000).

2. Estandarización de la composición de la matriz artificial de estuco. Antes de iniciar todos los procedimientos de laboratorio, la cristalería fue lavada previamente con una solución de Extran al 1% y agua desionizada. A continuación se dejó en remojo con ácido clorhídrico 6M durante un día, para luego enjuagarla con agua ultra pura y secarla a temperatura ambiente. Por último, antes de usarla, se enjuagó con acetona y hexano. De esta manera se eliminó la posible contaminación cruzada.

Esta etapa consistió en estandarizar la composición de la matriz con el fin de llegar a una consistencia, composición y textura similar al estuco utilizado en construcciones precolombinas. En base a estudios arqueológicos anteriores, se concluye que la composición genérica del estuco es alrededor de un 80% de carbonato de calcio y un 20% de arena mezclada con hidróxido de calcio (Barba, Luis y Córdova, 1999). Por lo tanto, se variaron los porcentajes de hidróxido de calcio, carbonato de calcio y arena hasta llegar a la consistencia deseada. Para ello, se preparó una mezcla de 15 g de los sólidos, siguiendo proporciones similares a las anteriores, en moldes individuales de silicón (material inerte), a los cuales se les agregó 5mL de agua ultra pura para formar una pasta. Ésta se homogenizó mezclándola con una varilla de plástico. Para remover el exceso de agua, cada mezcla se calentó a 110°C 1 hora con 20 minutos, usando un horno para tal fin. Posteriormente se evaluó la consistencia de cada prueba y se seleccionó la que fue más parecida al estuco precolombino. Los porcentajes de carbonato de calcio (industrial), hidróxido de calcio (industrial) y arena (grado reactivo) que se seleccionaron, por tener una consistencia similar a la del estuco fueron: 85% CaCO₃, 10% Ca(OH)₂ y 5% de arena.

3. Elaboración de muestras artificiales de estuco fortificadas con fósforo. Esta etapa consistió en la elaboración de 50 muestras de estuco, utilizando las proporciones para la matriz que se

determinaron en la parte anterior, las cuales se fortificaron en un rango de 0-2500 ppm, en intervalos de 50 ppm de P con solución de fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4) grado patrón. El procedimiento seguido para su elaboración fue similar al anterior, con excepción de que en lugar de agua ultra pura se añadió solución fortificadora de fosfatos. A cada muestra se le asignó un nombre compuesto de las siglas EGF (estuco genérico fortificado) y un número del 1 al 50.

Cada muestra preparada se maceró con un mortero, se recolectó con una espátula y se almacenó en un recipiente de polipropileno cerrado. La extracción de la muestra se hizo de esta manera pues se debe replicar la extracción de una muestra real de piso estucado en el campo (Barba *et. al*, 1996).

4. **Modificación del método de campo del anillo de fosfomolibdato.** Inicialmente se realizaron unas pruebas preliminares con el fin de familiarizarse con el método del anillo de fosfomolibdato original. Los resultados de estas pruebas demostraron que la intensidad del color y la forma del “anillo” en el papel filtro no eran iguales para una misma muestra (la apariencia de los triplicados no fue consistente). Se supuso que ese resultado fue debido a la composición de la matriz, ya que el carbonato de calcio al entrar en contacto con la solución ácida produce efervescencia, lo cual hace que la mancha sea irregular y no en forma de anillo, por lo que fue imposible proponer una escala que se basara en el color y la forma de la mancha para identificar la abundancia de fósforo disponible en la muestra de estuco. Por lo tanto, se decidió modificar el procedimiento del método del anillo original. El nuevo método propuesto (Método del anillo de fosfomolibdato modificado) consiste en, doblar el papel filtro libre de cenizas, marca Sartorius No. 391, en cuatro partes a fin de marcar una cruz. Luego, se doblan las cuatro esquinas de un plato de pesado desechable (marca Fisher Scientific, Standard Style, 2.54 cm de profundidad), hacia el interior y se coloca el papel filtro haciendo coincidir cada una de sus esquinas con los vértices doblados del plato de pesado, todos esto con el fin de sujetar el papel filtro. Una vez sujeto en el plato de pesado, el papel filtro forma una pirámide cuadrangular invertida.

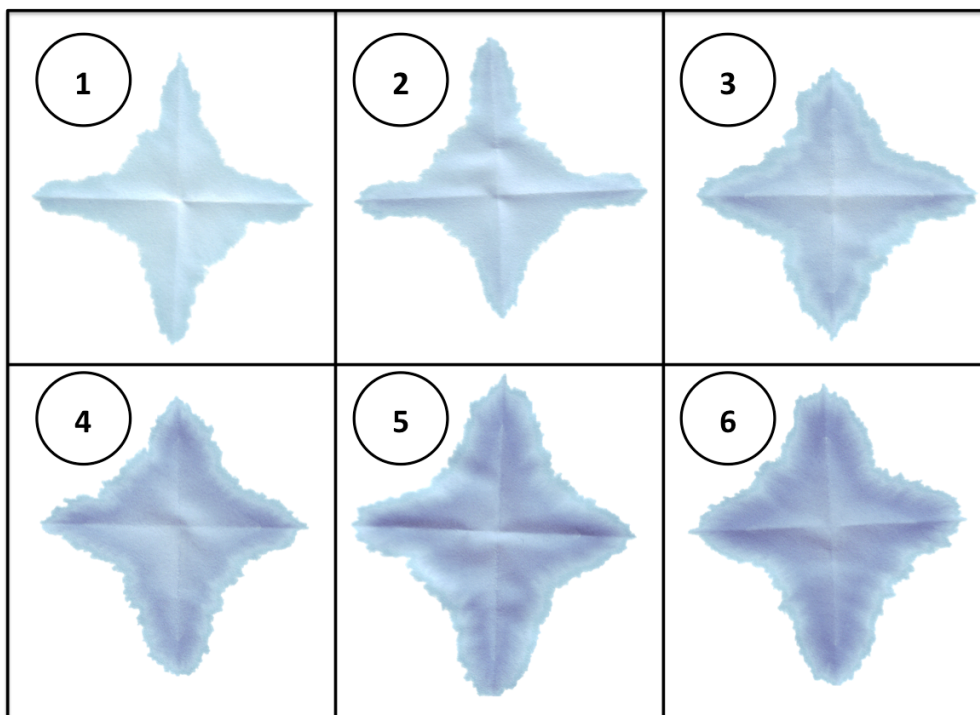
A continuación se procesa la muestra de piso estucado (extraída de igual manera que el método original) colocando 50mg dentro de un tubo Ependorf de 1.5 mL, al cual se le agregan ocho gotas de solución ácida de molibdato, se agita por 30 segundos y luego se le agregan ocho gotas de una solución de ácido ascórbico. El contenido del tubo es agitado nuevamente 30 segundos y posteriormente se le agregan cuatro gotas de una solución saturada de citrato de sodio. Se agita 30 segundos más y la muestra se deja reposar durante un minuto y medio para que la parte insoluble de la muestra se asiente en el fondo del tubo Ependorf. Luego se decanta el contenido líquido sobre el centro del papel filtro previamente sujetado. Con el procedimiento anterior, el complejo se distribuye en forma de “estrella” sobre el papel filtro.

El método del anillo modificado usa la misma cantidad de muestra y las mismas soluciones que el método original, únicamente cambian los volúmenes usados de las mismas y el modo de aplicar el

complejo sobre el papel filtro. El resultado obtenido tiene en todos los ensayos una forma de estrella y una distribución del color similar para una misma muestra. Es importante mencionar que la intensidad del color depende de la marca de papel filtro que se use, pues se realizaron pruebas con papel Whatman No. 42 y con Sartorius No. 391 (que son equivalentes comercialmente) y los resultados fueron distintos, por lo que la escala que se propone para el método del anillo modificado requiere obligatoriamente el uso de papel filtro Sartorius No. 391. Se eligió este por ser tres veces más económico que el papel Whatman No. 42 y también porque la intensidad del color es mayor, por ser éste más delgado.

5. Proposición de la escala colorimétrica para el método del anillo de fosfomolibdato modificado. Una vez que el método fue modificado, se hizo una selección de seis muestras que estuvieran lo más espaciadas dentro del rango de trabajo (50 ppm P - 2500 ppm P). Estas muestras estaban separadas alrededor de 500 ppm de P unas de otras. El método del anillo modificado fue corrido en cada una de ellas y se observó que la intensidad del color debida al complejo de fosfomolibdato era distinguible entre ellas. Fue posible ordenarlas a modo de que la intensidad del color fuera proporcional a la concentración de fósforo disponible en la muestra. Se hizo lo mismo con una selección de muestras que estuvieran separadas alrededor de 250 ppm de P unas de otras, pero el cambio de intensidad del color era muy sutil en las muestras contiguas. Por lo tanto, se propuso una escala con seis categorías en donde cada una estuviera separada aproximadamente 500 ppm P de la otra.

Figura No. 2 Imágenes escaneadas de la escala colorimétrica propuesta para el método del anillo modificado.



La propuesta para la interpretación de la escala se resume en la Figura No. 2. La primera categoría es una estrella de un solo tono. En la segunda categoría, se empieza a notar la aparición de un halo de color azul. En la categoría tres, el halo se distingue perfectamente, pero su color no es tan intenso. En las categorías restantes se debe comparar la intensidad del color azul del halo y su grosor. La categoría seis presenta el color más intenso con el halo más grueso.

No se logró una impresión exacta de la escala, pues siempre hubo discrepancia en cuanto al tono de azul representado en imágenes escaneadas y las fotografías con respecto a la impresión de la misma. Por lo cual, en esta investigación se utilizó como escala las muestras originales recién hechas.

6. Verificación del método analítico y validación de la escala colorimétrica. Esta etapa de la metodología consistió en el montaje y verificación del método cuantitativo por espectrofotometría UV-VIS, del complejo de fosfo-vanado-molibdato. El equipo usado para desarrollar el mismo fue un espectrofotómetro UV-VIS de arreglo de diodos, marca Agilent, modelo 8453 y celdas de cuarzo. Con el método analítico fueron analizadas las muestras que se seleccionaron anteriormente para formar la escala, con el fin de conocer la concentración exacta de fosfatos disponibles en cada una. Luego de esto se elaboró una cartilla de colores en tonalidades de azul, la cual documenta la distribución (forma de estrella) del complejo en el papel y se basa en la degradación y la intensidad del color de las muestras seleccionadas anteriormente. Se asignó a cada muestra una categoría en la escala de 0-6, siendo ésta la escala colorimétrica propuesta para el método del Anillo de fosfomolibdato modificado. Por medio de esta cartilla de colores el arqueólogo comparará la intensidad del color azul y la degradación del mismo, presentada en su muestra, con la de la escala y así establecerá en qué nivel de abundancia de fosfatos se encuentra su muestra.

Se probó la confiabilidad de la escala propuesta mediante la comparación de los aciertos y desaciertos para 21 muestras de estuco genérico fortificado (EGF) seleccionadas al azar, del método del anillo de fosfomolibdato original y el modificado, tomando como verdadero el valor de la concentración de fósforo disponible reportada por el método analítico del color amarillo del complejo vanadomolidofosfórico en un sistema acidificado con ácido nítrico.

Es importante mencionar que el objetivo principal de la investigación es establecer la diferencia entre los aciertos y desaciertos de las metodologías de campo. Por esta razón ambas fueron trabajadas de manera controlada (volúmenes, pesos, agitación y tiempo), por lo que se utilizaron micropipetas automáticas para añadir los volúmenes de las soluciones, una balanza semianalítica para determinar el peso de la muestra y se empleó un Vortex a velocidad 7 para agitar la muestra (en el caso del método del anillo modificado). Para determinar la equivalencia en volumen de agua de una gota a microlitros se efectuó una comparación peso-volumen de agua y se determinó que una gota son aproximadamente 50 μ L, por lo que para el método del anillo original, se agregaron 100 μ L (dos gotas) de cada solución. Para el método del anillo modificado,

se agregaron 400 μ L (ocho gotas) de la solución ácida de molibdato, 400 μ L de la de ácido ascórbico, 200 μ L de la solución saturada de citrato de sodio y 900 μ L de muestra fueron agregados al papel filtro.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Resultados de la verificación del método analítico.

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la verificación del método UV-VIS del color amarillo del complejo vanadomolidofosfórico, para determinar la concentración relativa de fosfatos libres en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco. Los parámetros medidos fueron: porcentaje de recuperación, rango lineal de trabajo, límite de detección, límite de cuantificación y la reproducibilidad del método, esto debido a que se utilizó un método normalizado para suelos (ver los datos para su cálculo en los Cuadros No. 10, 11 y 12 de la sección de anexos).

El porcentaje de recuperación se calculó a través de nueve ensayos independientes en donde se fortificó el blanco de matriz a modo de cubrir las concentraciones del rango lineal de trabajo (1.220 ppm P - 19.52 ppm P, $R=0.9998$, ver Gráfico No. 2 en la sección de anexos). El promedio del porcentaje de recuperación fue 98.12% con una desviación estándar de 2.08%, el cual está dentro del rango aceptable de 80%-110%, demostrando que no hubo un error procedimental asociado con la pérdida del analito durante el análisis.

El límite de detección y de cuantificación del método fue obtenido por medio de la determinación de la desviación estándar de la concentración de fosfatos disponibles en el blanco de matriz (ver ecuaciones (1) y (2), en la sección de marco teórico), durante nueve ensayos independientes. El límite de detección fue de 0.1477 ppm P y el límite de cuantificación 0.5595 ppm P, cumpliendo con la condición de que el límite de detección debe ser mucho menor que el de cuantificación.

La reproducibilidad del método fue calculada por medio de la determinación de la concentración de fósforo disponible en la muestra EGF-01 durante diez ensayos independientes, los cuales fueron realizados en días diferentes y alternando el analista. El promedio de la concentración de la muestra EGF-01 fue de 304.6 ppm P con una desviación estándar de 12.06 ppm P. La reproducibilidad del método está dada por el coeficiente de variación el cual se obtuvo de la diferencia entre la desviación estándar y promedio de la concentración de la muestra. Este fue de 4.137%. El coeficiente de variación es aceptable pues según la referencia de la precisión del método, en la Tabla 4500-P:I "Precision and Bias data for Manual Phosphorus Methods" del libro StandardMethods, indica que el coeficiente de variación para una concentración de 7ppm P es 8.6% (en donde participaron 44 laboratorios). Aunque esta referencia sea de un libro de métodos estándar para el análisis de agua, podemos inferir que la variación del método es elevada. Además la única diferencia entre ambas metodologías (suelo-agua) es el proceso de extracción de fosfatos (la cual, en una

muestra de agua no se realizó para obtener este dato).

Debido a que los parámetros medidos durante la verificación del método son aceptables, los resultados obtenidos en la determinación de fósforo disponible en muestras artificiales de estuco son confiables. Por lo tanto, será válido utilizarlos para la comparación de los resultados entre del método del anillo original y el modificado.

B. Determinación de la concentración real de las muestras (EGF) seleccionadas al azar.

A continuación se presenta el Cuadro No. 2, en donde se muestran los promedios de las concentraciones reales de fósforo disponible en las muestras (EGF) seleccionadas al azar, las cuales sirvieron para validar la escala colorimétrica propuesta. Para cada una de las 21 muestras artificiales de piso hecho a base de estuco, fortificadas con solución de fosfatos (seleccionadas al azar), la absorbancia reportada por el método analítico fue ingresada a una curva de calibración para obtener su equivalencia en miligramos de fósforo por litros de solución. Posteriormente se convirtió a miligramos de fósforo por kilogramo de suelo (utilizando el peso de la muestra, ver datos originales en el Cuadro No. 9 en la sección de anexos).

Cuadro No. 2 Concentración de fósforo disponible en las muestras seleccionadas al azar.

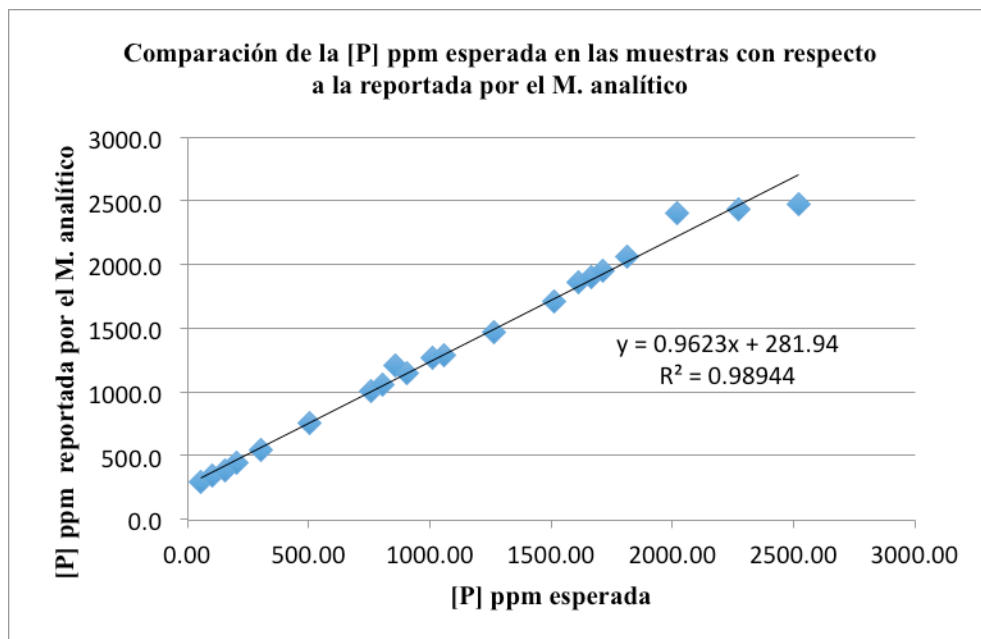
Muestra	[P] ppm (estimado de la fortificación)	[P] ppm	s (ppm P)	CV%
EGF-01	50.23	295.9	3.778	1.277
EGF-02	100.4	351.6	10.47	2.976
EGF-03	150.7	391.8	9.903	2.528
EGF-04	201.1	443.5	7.683	1.732
EGF-06	301.5	551.9	17.55	3.180
EGF-10	502.6	756.4	4.938	0.6528
EGF-15	754.4	1009	3.344	0.3314
EGF-16	803.7	1059	16.58	1.566
EGF-17	853.9	1211	22.24	1.836
EGF-18	903.5	1154	14.71	1.274
EGF-20	1007	1272	18.42	1.448
EGF-21	1056	1294	11.52	0.8899
EGF-25	1261	1478	11.69	0.7909
EGF-30	1507	1715	15.61	0.9106
EGF-32	1610	1865	10.81	0.5798
EGF-33	1662	1902	13.46	0.7076
EGF-34	1710	1960	22.40	1.143
EGF-36	1809	2069	31.12	1.504
EGF-40	2015	2406	26.13	1.086
EGF-45	2271	2436	21.87	0.8977
EGF-50	2518	2479	51.23	2.067

Se observa que las muestras presentan una concentración mayor de P de la que se esperaba (ver porcentajes de error en el Cuadro No. 3). Esto se debe a que el carbonato de calcio y la cal grado industrial utilizados para hacer la matriz de la muestra estaban contaminados con fosfatos. Se realizó la determinación de la concentración de fósforo disponible en la matriz de las muestras y esta fue de 268.1ppm P con una desviación estándar de 8.692ppm P, cuya concentración coincide con el intercepto de la recta, al graficar la concentración real con respecto a la esperada (ver Gráfico No.1). Con esto se comprobó que la contaminación es inherente a la matriz de las muestras. Es interesante observar, el incremento del error en las muestras de mayor y menor concentración. Lo cual se relaciona con la incertidumbre asociada a la curva de calibración, la cual incrementa en los extremos de la misma (ver Cuadro No. 3).

Cuadro No. 3 Comparación entre la concentración de fósforo en partes por millón ([P] ppm) esperada en la fortificación y la [P] ppm obtenida sin la concentración del blanco industrial de matriz, de las 21 muestras Estuco Genérico Fortificado (EGF) seleccionadas al azar.

Muestra	[P] ppm (estimado en la fortificació)	ppm P sin [blanco]	%Error
EGF-01	50.23	24.10	52%
EGF-02	100.4	83.83	17%
EGF-03	150.7	126.87	16%
EGF-04	201.1	182.58	9%
EGF-06	301.5	285.79	5%
EGF-10	502.6	506.84	1%
EGF-15	754.4	740.62	2%
EGF-16	803.7	792.02	1%
EGF-17	853.9	946.68	11%
EGF-18	903.5	886.21	2%
EGF-20	1007	1004.40	0%
EGF-21	1056	1026.31	3%
EGF-25	1261	1210.14	4%
EGF-30	1507	1448.10	4%
EGF-32	1610	1598.97	1%
EGF-33	1662	1635.28	2%
EGF-34	1710	1694.44	1%
EGF-36	1809	1805.51	0%
EGF-40	2015	2139.37	6%
EGF-45	2271	2167.70	5%
EGF-50	2518	369.08	85%

Gráfico No. 1 Comparación de la [P] ppm esperada con respecto a la reportada analíticamente.



La importancia de haber determinado la concentración real de las muestras mediante el método analítico se ejemplifica en el caso de las muestras EGF-17 y EGF-18, en las cuales se esperaba que la concentración de fósforo disponible fuera mayor en la muestra 18 que en la 17, lo cual es refutado por el método analítico, el cual indica que la muestra 17 tiene 54 ppm P más que la muestra 18. Esta discrepancia se debe a un error durante la fortificación de la muestra.

C. Determinación de la abundancia de fósforo en las muestras (EGF) seleccionadas al azar, por medio del método del anillo de fosfomolibdato original.

Se corrió el método del anillo de fosfomolibdato original en las 21 muestras (EGF) seleccionadas al azar por triplicado, dando como resultado los datos del Cuadro No. 4. Para las dos metodologías de campo, las muestras fueron etiquetadas con una letra a fin de ocultar su nombre original, ya que éste se relaciona directamente con la abundancia de fósforo en la muestra; de esta manera se evitó tener un sesgo en los resultados reportados por ambos métodos de campo.

Cuadro No. 4 Abundancia de fósforo en las muestras seleccionadas al azar, reportadas por el método del anillo de fosfomolibdato original.

Muestra	Abundancia de fósforo en muestra (0-6)			Valor/triplicado
	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C	
A	5	4	5	4.7
B	1	6	4	NA
C	2	3	1	2
D	2	1	1	1.3
E	6	5	6	5.7
F	2	5	5	NA
G	1	2	2	1.7
H	4	5	4	4.3
I	2	4	3	3
J	6	6	6	6
K	3	2	2	2.3
L	3	2	3	2.7
M	3	6	2	NA
N	5	3	4	4
Ñ	6	6	5	5.7
O	6	6	6	6
P	4	3	3	3.3
Q	6	6	5	5.7
R	3	1	1	1.7
S	4	5	2	3.7
T	5	2	6	NA

*En donde NA significa "No aplica" debido a una inconsistencia en el triplicado.

Según estudios arqueológicos, la asignación de un ± 1 para una muestra no afecta la interpretación arqueológica. Por lo tanto, el criterio que se usó para determinar el triplicado fue contemplar la posibilidad del ± 1 de cada valor asignado en el ensayo y así comparar si los tres ensayos presentaban alguna coincidencia. Si ésta existía, se tomó como triplicado consistente y si no se indicó la ausencia del mismo (NA). Por ejemplo, para el caso de la muestra con la letra I, cuyos resultados fueron 2, 4, 3, se observa en la Figura No. 3 que al contemplar la variación ± 1 de cada ensayo estos coinciden en el valor 3, por lo tanto se concluye que la muestra I sí presenta consistencia en el triplicado. En el caso del método

del anillo original las muestras que no cumplen con éste criterio son B, F, M y T; por lo que el 81% de las muestras tiene consistencia en su triplicado.

Figura No. 3 Ejemplificación del criterio usado para determinar un triplicado en las metodologías de campo, caso de la muestra I, cuyo resultado fue 2, 4, 3 en el método del anillo original.

1		
2 (ensayo A)		2
3	3	3 (ensayo C)
	4 (ensayo B)	1
	5	

El valor del triplicado se tomó como el promedio de los resultados en cada ensayo. En el caso de la muestra H, sus resultados fueron 4, 5, 4 y el valor asignado en su triplicado fue de 4.3, aunque en la muestra A, cuyos resultados fueron 5, 4, 5, el valor de su triplicado es 4.7. El triplicado se calculó de ésta manera para poder detectar si el valor en el que los ensayos coincidían tendía a estar por debajo del mismo o por encima. En el ejemplo anterior, para la muestra H, el valor de coincidencia era 5, mientras que para la muestra A, 4. Aunque debido a sus resultados podía inferirse que el 5 en realidad era un cuatro que tendía a estar por arriba de su valor y que el 4, de la muestra A, era un cinco por debajo de su valor. Lo cual puede apreciarse con el decimal del promedio de los ensayos.

D. Determinación de la abundancia de fósforo en las muestras (EGF) seleccionadas al azar, por medio del método del anillo de fosfomolibdato modificado.

Los criterios usados para las 21 muestras (EGF) seleccionadas al azar en la sección anterior, a fin de determinar la existencia de consistencia de triplicado en la muestra y asignar el valor del mismo, también fueron usados para los resultados del método del anillo modificado para las mismas 21 muestras. Los resultados se presentan a continuación en el Cuadro No. 5.

Cuadro No. 5 Abundancia de fósforo en las muestras seleccionadas al azar, reportadas por el método del anillo de fosfomolibdato modificado.

Muestra	Abundancia de fósforo en muestra (0-6)			Valor/triplicado
	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C	
A	6	5	4	5.0
B	4	4	3	3.7
C	1	1	1	1.0
D	1	1	1	1.0
E	6	6	6	6.0
F	5	3	5	4.3
G	1	1	1	1.0
H	5	4	5	4.7
I	3	3	2	2.7
J	6	6	6	6.0
K	4	3	3	3.3
L	2	2	2	2.0
M	2	2	2	2.0
N	4	4	2	3.3
Ñ	6	5	4	5.0
O	6	6	6	6.0
P	3	3	3	3.0
Q	4	4	4	4.0
R	1	1	1	1.0
S	5	5	6	5.3
T	3	2	3	2.7

En los resultados de las 21 muestras seleccionadas al azar, obtenidos por el método de campo del anillo de fosfomolibdato modificado, el 100% de las muestras presentó consistencia en su triplicado. Con base al porcentaje de muestras que presentó consistencia en el triplicado en ambas metodologías es posible concluir que el método del anillo modificado presentó un 100% de precisión, mientras que el método original un 81%. Este comportamiento también se evidencia en la dispersión de los resultados de los ensayos de cada muestra, los cuales fueron menos dispersos ($s=0.37$) en el método del anillo modificado, comparado con el método original ($s=0.95$).

E. Determinación de los aciertos y desaciertos de las metodologías de campo.

Para obtener los aciertos y desaciertos de las metodologías de campo se ordenaron ascendentemente los

resultados de las muestras en función de la concentración reportada por el método analítico. Para cada método de campo se verificó el cumplimiento del orden ascendente. Cuando éste no se cumplía se asignaba un desacierto y se continuaba verificando el orden. Los casos de triplicados inconsistentes también se tomaron como desaciertos. A continuación se presentan los aciertos y desaciertos de ambas metodologías de campo (ver Cuadro No. 6).

Cuadro No. 6 Aciertos y desaciertos de las metodologías de campo.

Muestra	Letra	M.					
		Analítico	M. Anillo original		M. anillo modificado		
		[P] ppm	Valor/triplicado	ACIERTO (✓)/DESACIERTO(x)	Valor/triplicado	ACIERTO (✓)/DESACIERTO(x)	
EGF-	1	R	295.9	1.7	✓	1.0	✓
EGF-	2	D	351.6	1.3	X	1.0	✓
EGF-	3	G	391.8	1.7	✓	1.0	✓
EGF-	4	C	443.5	2.0	✓	1.0	✓
EGF-	6	L	551.9	2.7	✓	2.0	✓
EGF-	10	M	756.4	NA	X	2.0	✓
EGF-	15	T	1009	NA	X	2.7	✓
EGF-	16	P	1059	3.3	✓	3.0	✓
EGF-	18	I	1154	3.0	X	2.7	x
EGF-	17	N	1211	4.0	✓	3.3	✓
EGF-	20	K	1272	2.3	X	3.3	✓
EGF-	21	B	1294	NA	X	3.7	✓
EGF-	25	F	1478	NA	X	4.3	✓
EGF-	30	Q	1715	5.7	✓	4.0	x
EGF-	32	H	1865	4.3	X	4.7	✓
EGF-	33	A	1902	4.7	X	5.0	✓
EGF-	34	Ñ	1960	5.7	✓	5.0	✓
EGF-	36	S	2069	3.7	X	5.3	✓
EGF-	40	E	2406	5.7	✓	6.0	✓
EGF-	45	J	2436	6.0	✓	6.0	✓
EGF-	50	O	2479	6.0	✓	6.0	✓
Número de aciertos					11/21	19/21	

El número de aciertos para el método del anillo de fosfomolibdato original es del 52%, mientras que para el método del anillo de fosfomolibdato modificado es 90%, lo cual indica que el método del anillo modificado presenta mayor exactitud que el original. Para el método original la probabilidad de un acierto

($p=0.42$) es menor que la de un desacierto ($p=0.58$), mientras que para el método modificado, la probabilidad de tener un acierto ($p=0.90$) es bastante mayor que la de un desacierto ($p=0.1$), por lo que el error asociado al método modificado es menor que el del original.

F. Prueba no paramétrica de signos pareada.

Puesto que el objetivo principal del estudio es evidenciar si existe diferencia significativa en cuanto a los resultados proporcionados por las dos metodologías de campo, se aplicó una prueba pareada no paramétrica de signos. Ésta permite analizar tanto datos categóricos como cuantitativos, por lo que es posible analizar los aciertos y desaciertos de cada metodología. Además, no requiere de ninguna hipótesis sobre la distribución de las diferencias poblacionales (Anderson *et. al*, 2011). Se desea probar la hipótesis de que existe diferencia significativa entre el número de aciertos de las dos metodologías. Para ello se trabajaron los signos de la siguiente manera: si al comparar el resultado del método del anillo de fosfomolibdato original con respecto al resultado del método modificado para la misma muestra, el acierto corresponde al método del anillo modificado, se colocó un signo (+) (éxito para el método del anillo modificado), mientras que si el acierto corresponde al método del anillo original, se colocó un signo (-) (fracaso para el método modificado). Se utilizó este procedimiento hasta tener $n=10$ número de signos. Si ambos métodos presentaron el mismo resultado (acierto o desacierto) se omitió esa muestra. Los resultados de la asignación de signos para la prueba de hipótesis se presentan a continuación, en el Cuadro No. 7.

Cuadro No. 7 Asignación de éxito y fracaso del método del anillo de fosfomolibdato modificado, para cada muestra.

Muestra	acierto(✓)/desacierto(x)		Éxito(+)/fracaso(-) para el método modificado
	Método del anillo		
	Original	Modificado	
EGF- 1	✓	✓	NA
EGF- 2	x	✓	+
EGF- 3	✓	✓	NA
EGF- 4	✓	✓	NA
EGF- 6	✓	✓	NA
EGF- 10	x	✓	+
EGF- 15	x	✓	+
EGF- 16	✓	✓	NA
EGF- 18	x	x	NA
EGF- 17	✓	✓	NA
EGF- 20	x	✓	+
EGF- 21	x	✓	+
EGF- 25	x	✓	+
EGF- 30	✓	x	-
EGF- 32	x	✓	+
EGF- 33	x	✓	+
EGF- 34	✓	✓	NA
EGF- 36	x	✓	+
EGF- 40	✓	✓	NA
EGF- 45	✓	✓	NA
EGF- 50	✓	✓	NA
Total de signos (n)			10

*NA= no aplica por no haber distinción

Las hipótesis para ésta prueba fueron:

$$H_0: p = 0.50$$

$$H_a: p \neq 0.50$$

Siendo el valor de p la proporción de muestras cuyos éxitos son para el método del anillo modificado, la hipótesis nula indica que ambas pruebas son igualmente exitosas. Si H_0 es rechazada indica que el número de éxitos es distinto para cada metodología. Se utilizó un nivel de significancia (α) igual a 0.05 para esta

prueba de hipótesis. La distribución de muestreo para el número de signos positivos es binomial con $p=0.50$ y $n=10$. El valor de n correspondió al número total de muestras analizadas en donde existió diferencia en el resultado de ambos métodos con respecto al valor real, proporcionado por el método analítico (Anderson *et. al*, 2011).

Se utilizó la fórmula de Excel Microsoft DISTR.BINOM.N, para calcular la probabilidad binomial para el número de signos positivos (9). Debido a que el número de signos positivos está en la cola superior de la distribución, se calculó la probabilidad de obtener 9 éxitos o más. Ésta fue de 0.0107. La probabilidad obtenida se duplicó porque la prueba de hipótesis es de dos colas ($p = 0.0215$) y se comparó con el valor del nivel de significancia (α).

Dando como resultado:

$$0.0215 < \alpha (0.05)$$

Puesto que p es menor que α , la hipótesis nula fue rechazada y se concluyó que el número de éxitos de ambos métodos es significativamente distinto. Y por lo tanto, el método del anillo modificado tiene mayor número de éxitos (9) que el método original (1). De esta manera es posible afirmar que existe diferencia significativa en cuanto a los resultados dados al utilizar el método del anillo de fosfomolibdato modificado con respecto a los reportados al utilizar el método del anillo de fosfomolibdato original en la extracción y determinación de la cantidad relativa de fosfatos disponibles en muestras de piso hecho a base de estuco.

G. Costo de realizar el análisis de la determinación de fósforo disponible en estuco.

Se calcularon los costos (ver Cuadro No. 8 del análisis de una muestra por los dos métodos de campo y el método analítico. Es importante mencionar que a ningún costo se le adicionó la mano de obra utilizada en la realización del mismo (ver detalle del cálculo de los costos en los Cuadros No. 13, 14, 15 y 16 en la sección de anexos).

Cuadro No. 8 Costos del análisis de fósforo disponible.

Método químico	Costo (Q)	
	Curva de calibración	Muestra
Anillo de fosfomolibdato original	-	Q1.94
Anillo de fosfomolibdato modificado	-	Q3.70
Analítico del complejo amarillo de vanadofosfomolibdato	Q91.76	Q12.14

La diferencia de costo que presenta realizar un método de campo en comparación con un método analítico, por muestra, es significativamente grande. Para analizar una muestra analíticamente es necesario realizar una curva de calibración, por lo que el costo es Q103.9. Realizar el mismo análisis por medio de un método de campo es treinta veces más económico, Q 3.79 (lo que se obtiene al calcular el promedio del costo por muestra de las dos metodologías de campo). Aunque si al método analítico se le resta el costo de la curva de calibración, la diferencia de precios es de sólo una cuarta parte. Es necesario señalar, sin embargo, que el método analítico ofrece mayor exactitud, precisión y un límite de cuantificación mucho más bajo que un método de campo.

Sin embargo, para un estudio arqueológico no se necesita realizar una determinación a nivel de trazas, ni que el método pueda distinguir entre ± 1 ppm P. Por el contrario, este tipo de investigaciones requieren macro determinaciones que indiquen los focos de mayor abundancia de fosfatos en el sitio, en donde la distinción de un nivel a otro sea de más de 300 ppm P. Por lo tanto, si un proyecto arqueológico solicita un análisis con un método analítico estaría desperdiciando recursos.

Con respecto a la diferencia de costos entre el método de campo del anillo original y el modificado, se calculó que el modificado es dos veces más costoso que el original. Sin embargo, la exactitud de los resultados obtenidos con el método modificado es mayor que el original, debido a que en éste la posibilidad de éxito es apenas de un 43%, mientras que en el modificado la posibilidad es del 90%.

VII. CONCLUSIONES

Si existe diferencia, con un nivel de significancia del 95%, entre los resultados que proporciona el método del anillo de fosfomolibdato modificado con respecto a los del método del anillo de fosfomolibdato original para extraer y determinar la cantidad relativa de fosfatos libres en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

El porcentaje de aciertos para determinar la concentración relativa de fósforo disponible en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco del método del anillo de fosfomolibdato modificado es del 90% de los ensayos, mientras que el del método original es del 52% de los ensayos.

El 100% de los ensayos del método de campo del anillo de fosfomolibdato modificado fue repetible (triplicado consistente), mientras que en el método del anillo de fosfomolibdato original, el 81% de los ensayos fue repetible.

Se estandarizó y validó una escala colorimétrica para el método de campo del anillo de fosfomolibdato con seis categorías, que permiten detectar diferencias de 500 ppm P en muestras artificiales de piso hecho a base de estuco.

El costo de realizar la determinación de fósforo disponible mediante el método del anillo modificado es de Q. 3.70 por muestra y para el método del anillo original Q.1.94.

El ahorro que representa solicitar el análisis a un laboratorio de servicios (método colorimétrico del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato) con respecto a realizarlo con el método del anillo de fosfomolibdato modificado es de Q. 8.44, sin tomar en cuenta el costo de la curva de calibración (Q. 91.76), ni la mano de obra usada para realizar el método analítico.

Los parámetros medidos en la validación del método colorimétrico del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato estuvieron conformes a los criterios analíticos. El método presenta un porcentaje de recuperación del 98.12% ($s=2.08\%$), un límite de detección de 0.1477 ppm P, un límite de cuantificación de 0.5595 ppm P, un rango de trabajo lineal de 1.220-19.52 ppm P con un coeficiente de correlación de 0.9997 y un coeficiente de variación (reproducibilidad) del 4.137% para una concentración de 304.6 ppm P con una desviación estándar de 12.60 ppm P.

VIII. RECOMENDACIONES

Verificar en el laboratorio la utilidad del método del anillo de fosfomolibdato modificado propuesto en muestras reales de piso estucado bajo condiciones controladas, para evaluar si la escala propuesta es funcional para establecer las diferencias de la abundancia de fósforo disponible.

Verificar en el campo la utilidad del método del anillo de fosfomolibdato modificado propuesto en muestras reales de piso estucado, bajo las mismas condiciones en las que un arqueólogo lo haría, es decir sin el uso de balanza, micropipeta automática ni agitador (vortex).

Proponer un kit de campo para la determinación de fósforo disponible en piso estucado, cuyos resultados sean precisos y que permita determinar la concentración relativa de fósforo disponible sin un error considerablemente alto.

IX. BIBLIOGRAFÍA

Anderson *et al.* 2011. *Estadística para negocios y economía*. 11ª ed. México: Cengage Learning. 1080 págs.

Barba *et al.* 1996. «Chemical Analysis of residues in floors and the reconstruction of ritual activities at Templo Mayor, México». *American Chemical Society*. 139-156.

Barba, Luis y J. Córdova, 1999. «Estudios energéticos de la producción de cal en tiempos teotihuacanos y sus implicaciones.» *Latin American Antiquity*. 10 (2) 168-179.

Barba, Luis, A. Ortiz y L. Manzanilla, 2007. «Commoner Ritual at Teotihuacan, Central Mexico.» *Commoner Ritual, and Ideology in Ancient Mesoamerica*. Nancy Gonlin y Jon Lohse (eds.), *University Press of Colorado*. 55-82.

Barba, Luis. Ortiz A. 1992. «Análisis químico de pisos de ocupación: un caso etnográfico en Tlaxcala, México. ». *Latin American Antiquity*. 3: 63-82.

Bethell P.; Mate I. 1989. «The use of soil phosphate analysis in archaeology ». *Archaeological Research Tools*. 1-29.

Busman, Lowell, *et al.* 2009. «The nature of phosphorus in soils.» Revista: Phosphorus in the agricultural environment de la universidad de Minnesota. WW(06795): 1.

Christian, Gary D. 2009. *Química Analítica*. 6ª ed. Washington: Mc Graw Hill. 828 págs.

CRC Press. 2000. *Soil Analysis*. Estados Unidos. Handbook of reference methods. 246 págs.

Dahling *et al.* 2007. «In search of an ancient maya market» *Latin American Antiquity*. 18(4):363-384.

Eidt, Robert, 1973. <<A Rapid Chemical Field Test for Archaeological Site Surveying>> *American Antiquity*. 38 (02) 206-210.

Eidt, Robert, 1977. <<Detection and Examination of Anthrosols by Phosphate Analysis>> *Science*. 197 (4311) 1327-1333.

Fernández et al. 2002. «Soils of Q'eqchi Maya Houses at Las Pozas, Guatemala». *Geoarchaeology*. 17 (6): 487-519.

Fernández, Fabián. *et al.* 2002. <<An Ethnoarchaeological Study of Chemical Residues in the Floors and Soils of Q'eqchi' Maya Houses at Las Pozas, Guatemala>> *Geoarchaeology: An International Journal*. 17 (6) 487-519.

Ghulam A. *et al.* 2007. <<Evaluation and Application of Best Practice in Analytical Method Validation>> *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 30: 311-333.

Grazioso, L. A. Sandoval. Febrero 2013. Museo Miraflores, Guatemala, C.A. Email: liwygrazioso@hotmail.com Transcripción.

Hernández *et al.* 2010. *Metodología de la investigación*. 5ª ed. Chile: Mc Graw Hill. 613 págs.

Holliday, Vance, Garthner W. 2007. <<Methods of soil P analysis in archaeology>> *Journal of Archaeological Science*. 34:301-333.

Iyamuremye, F. 1996. «Organic amendments and phosphorus sorption by soils». *Advances in Agronomy*. 56: 139-182.

Jackson, M. L. 1976. <<Capítulo 7: Método del color amarillo del complejo vanadomolibdofosfórico en un sistema acidificado con ácido nítrico.>> *Análisis químico de suelos*. Barcelona: Omega. 662 págs.

Lazos, Luz. 1997. «Propuesta para el Análisis Químico Sistemático de Pisos Arqueológicos en el Estudio de Áreas de Actividad». Tesis Universidad Nacional Autónoma de México. 113 págs.

Manzanilla, Linda y L. Barba, 1990. << The study of activities in classic households>> *Ancient Mesoamerica*, 1:41-49.

Mubyana T. *et al.* 2003. «Influence of seasonal flooding on soil total nitrogen, organic phosphorus and microbial population in the Okavango Delta, Botswana». *Journal of Arid Environments*. 54: 359-369.

Parnell J. Jacob; R. Terry y C. Golden, 2004. << Using In-field phosphate testing to rapidly identify middens at Piedras Negras, Guatemala>> *Geoarchaeology* 16 (8) 855-873.

Parnell, Jacob, R. Terry y C. Golden, 2001. << Using in-field phosphate testing to rapidly identify middens at Piedras Negras, Guatemala >> *Geoarchaeology*. 16 855-873.

Parnell, Jacob; R. Terry y P. Sheets, 2002. << Soil Chemical Analysis of Ancient Activities in Cerén, El Salvador: A Case Study of a Rapidly Abandoned Site>> *Latin American Antiquity*. 13 (3): 331-342.

Scott R. Hutson, *et al.* 2007. << Beyond the buildings: Formation processes of ancient Maya houselots and methods for the study of non-architectural space>> *Journal of Archaeological Science*. 26: 442-473.

Scott R. Hutson; Richard E. Terry. 2006. << Recovering social and cultural dynamics from plaster floors: chemical analyses at ancient Chunchucmil, Yucatan, Mexico>> *Journal of Archaeological Science*. 33 391-404.

Skoog, Douglas; F. Holler y T. Nieman. 2001. *Principios de análisis instrumental*. Madrid: Mc Graw Hill. 1028 págs.

Stevenson, F.J. 1999. *Cycles of Soil: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients*. 2^a ed. New York. 828 págs.

Terry R, *et al.* 2000. <<Quantitative Phosphorus Measurement: A field teste procedure for archeological site analysis at Piedras Negras, Guatemala>> *Journal of Archeology*. 15 (2) 151-166.

Terry R, *et al.* 2000a. << El estudio de grupos domésticos Mayas a través del análisis químico del suelo>> *Simposio de Investigaciones Arqueológicas en Guatemala*. XIII:169-177.

Terry R, *et al.* 2004. << The story in the floors: chemical signatures of ancient and modern Maya activities at Aguateca, Guatemala>> *Journal of Archaeological Science*. 31 1237-1250.

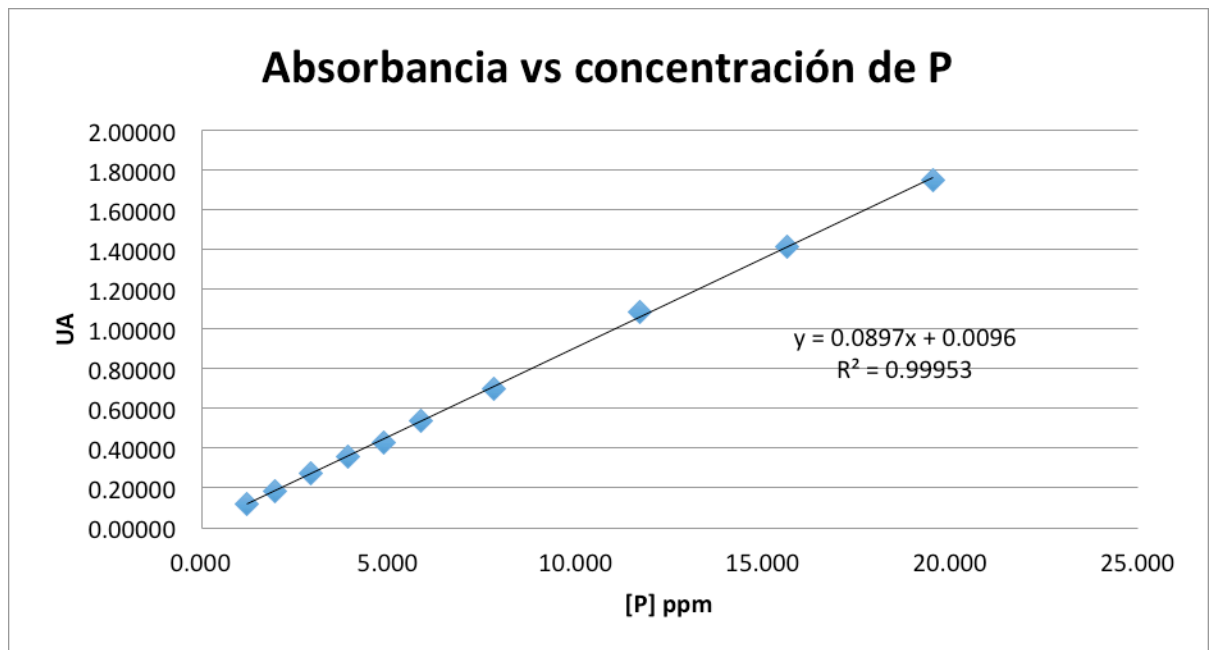
Wells C, *et al.* 2000. << Chemical Analyses of Ancient Anthrosols in Residential Areas at Piedras Negras, Guatemala>> *Journal of Archaeological Science*. 27: 449-462.

Wells C. Terry R., 2007. << Introduction to geoarchaeology>> *Geoarchaeology: an international journal*. 22 (3) 285-290.

Wendy Ashmore; R. Sharer. 1988. *Discovering our past: a brief introduction to archaeology*. Mountain View, CA: Mayfield Publishing Co, c1988. 239 Págs.

X. ANEXOS

Gráfico No. 2 Representación del rango lineal de trabajo para el método del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato.



Cuadro No. 9 Datos originales obtenidos para calcular la [P] ppm mediante el método analítico, de las 21 muestras (EGF) seleccionadas al azar.

Muestra	Peso de muestra (mg)			[P] ppm Reportado por la curva de calibración		
	Réplica A	Réplica B	Réplica C	Réplica A	Réplica B	Réplica C
EGF-01	345.6	346.3	346.6	2.0283	2.0369	2.0816
EGF-02	351.8	352.2	350.3	2.3889	2.5173	2.5076
EGF-03	353.5	357.6	354.6	2.7881	2.7241	2.8382
EGF-04	359.6	364.4	358.1	3.1256	3.2631	3.2090
EGF-06	353.8	351.7	355.3	3.7865	3.8718	4.0513
EGF-10	368.8	386.6	375.6	5.5529	5.8333	5.7247
EGF-15	350.3	350.3	350.3	7.0486	7.0686	7.0953
EGF-16	353.3	353.7	351.8	7.6063	7.4685	7.3433
EGF-17	353.8	358.9	353.7	8.46560	8.62080	8.75060
EGF-18	350.4	351.9	351.2	8.05350	8.04180	8.22330
EGF-20	352.8	350.3	351.8	8.96060	8.79040	9.08600
EGF-21	350.3	351.2	351.6	9.1613	9.0535	9.0476
EGF-25	351.3	354.3	350.1	10.4490	10.3780	10.3700
EGF-30	353.1	352.1	353.7	11.9870	12.1050	12.2220
EGF-32	352.8	351.9	358.1	13.1970	13.0350	13.4020
EGF-33	351.1	354.2	353.2	13.4060	13.5330	13.3260
EGF-34	358.9	354.3	350.6	14.0930	13.7180	13.8860
EGF-36	354.9	363.3	354.4	14.4300	15.1910	14.7570
EGF-40	352.3	352.2	352.7	17.1400	16.7670	16.9740
EGF-45	351.3	350.9	351.7	16.9470	17.2310	17.1590
EGF-50	368.7	376.5	380.6	4.4614	4.7108	4.7842

Cuadro No. 10 Datos usados para el cálculo del porcentaje de recuperación para el método del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato.

Ensayo	[P] ppm (Reportado por la curva de calibración del equipo)		[P] ppm agregadas al blanco de matriz fortificado	Porcentaje de recuperación
	Blanco de matriz	Blanco de matriz fortificado		
1	-0.04010	1.80950	1.952	94.76%
2	-0.00292	3.88300	3.904	99.55%
3	-0.01156	4.69260	4.880	96.41%
4	0.020510	5.80480	5.812	99.53%
5	-0.05317	9.69570	9.686	100.65%
6	-0.04635	11.54600	11.624	99.73%
7	-0.13150	1.31420	1.453	99.50%
8	0.06106	2.87030	2.906	96.67%
9	0.02289	5.61910	5.812	96.29%
			Promedios (ppm P)	98.12%
			s (ppm P)	2.08%

*s= Desviación estándar

Cuadro No. 11 Datos usados para el cálculo los límites de cuantificación y detección para el método del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato.

Ensayo	[P] ppm blanco de matriz
1	-0.0401
2	-0.00292
3	-0.01156
4	0.02051
5	-0.05317
6	-0.04635
7	-0.13150
8	0.06106
9	0.02289
s (ppm P)	0.0560
Límite de detección	0.1477
Límite de cuantificación	0.5595

*s= Desviación estándar

Cuadro No. 12 Datos usados para el cálculo de la reproducibilidad del método del complejo amarillo de vanado-fosfomolibdato.

Muestra	Repetición	[P] ppm
EGF-01	A	293.5
	B	294.1
	C	300.3
	D	319.3
	E	326.4
	F	308.4
	G	313.2
	H	298.4
	I	293.4
	J	295.0
	K	291.5
	L	321.5
s (ppm P)		12.60
CV%		4.137%

*s= Desviación estándar

*CV%=coeficiente de variación

Cuadro No. 13 Detalle de los datos utilizados para calcular el costo del método del anillo de fosfomolibdato original.

Artículo	Cantidad por muestra	Precio (Q)	Cantidad mínima de compra	Precio/unidad	Precio
Ácido Clorhídrico (37%)	0.04 mL	Q220.08	2500 mL	0.088	Q0.004
Molibdato de amonio	0.0056 g	Q1,128.51	250 g	4.514	Q0.025
Ácido ascórbico	0.05 g	Q1,650.04	100 g	16.500	Q0.825
Citrato de sodio	0.1 g	Q377.04	500 g	0.754	Q0.075
Papel filtro Sartorius 391	1 disco	Q94.00	100 disco	0.940	Q0.940
Agua desmineralizada	50 mL	Q25.00	18930 mL	0.001	Q0.066
COSTO					Q1.94

Cuadro No. 14 Detalle de los datos utilizados para calcular el costo del método del anillo de fosfomolibdato modificado.

Artículo	Cantidad por muestra		Precio (Q)	Cantidad mínima de compra		Precio/unidad	Precio
Ácido Clorhídrico (37%)	0.16	mL	Q220.08	2500	mL	0.088	Q0.014
Molibdato de amonio	0.0224	g	Q1,128.51	250	g	4.514	Q0.101
Ácido ascórbico	0.05	g	Q1,650.04	100	g	16.500	Q0.825
Citrato de sodio	0.4	g	Q377.04	500	g	0.754	Q0.302
Pesa sustancias	1	plato	Q576.00	500	plato	1.152	Q1.152
Papel filtro Sartorius 391	1	disco	Q94.00	100	disco	0.940	Q0.940
Tubo cónico épendorf (1.5mL)	1	tubo	Q150.00	500	tubo	0.300	Q0.300
Agua desmineralizada	50	mL	Q25.00	18930	mL	0.001	Q0.066
COSTO							Q3.70

Cuadro No. 15 Detalle de los datos utilizados para calcular el costo del análisis de una muestra mediante el método analítico del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato (detalle proporcionado por un laboratorio de servicios).

Item ID	Item Description	Qty Needed	Qty on Hand	Est Cost
QCOT-020-10	Fosfatos en estuco			
. RAIN-003-01-S	Ácido nítrico (65%)	0.70000	15,000.00000	
.. RAIN-003-01	Ácido nítrico (65%)	0.70000		0.45864
. RSIN-006-01	Amonio Heptamolibdato tetrahid	0.25000		
. RSIN-116-01-S	Amonio Vanadato	0.01200		
. RSOL-010-07-S	Agua ultrapura	50.00000	500,000.00000	
.. RSOL-010-07	Agua ultrapura	50.00000		
... RSOL-010-06	Agua Ultra Pura Stock	50.00000		0.34500
. SQUI-107-00-S	Papel Filtro Whatman #42	1.00000		
. IQUI-PREP-05	Lavado de cristalería - ácido	2.00000		
.. RQUI-004-1PP	Solución Extran 1.0%	20.00000	2,000.00000	
... SVAR-004-01-S	Extran MA 03	0.20000	5,000.00000	
.... SVAR-004-01	Extran MA 03	0.20000		0.03000
.. RSOL-010-01-S	Agua desmineralizada mL	20.00000	18,900.00000	
... RSOL-010-01	Agua desmineralizada ml	20.00000	20,000.00000	
.. RQUI-003-30PP	Ácido nítrico 30%	20.00000	1,000.00000	
... RAIN-003-01-S	Ácido nítrico (65%)	9.20000	15,000.00000	
.... RAIN-003-01	Ácido nítrico (65%)	9.20000		6.02784
... RSOL-010-01-S	Agua desmineralizada mL	10.80000	18,900.00000	
.... RSOL-010-01	Agua desmineralizada ml	10.80000	20,000.00000	
.. RSOL-008-01-S	Acetona	20.00000	12,000.00000	
... RSOL-008-01	Acetona	20.00000		1.76400
.. RSOL-024-01-S	Hexano	20.00000	16,000.00000	
... RSOL-024-01	Hexano	20.00000		3.00000
. DEPQ-EUV-01	Depreciación UV-Vis	0.08333		0.51078
QCOT-020-10 Total				Q. 12.136

Cuadro No. 16 Detalle de los datos utilizados para calcular el costo del análisis de una curva de calibración para el método analítico del complejo amarillo de vanado-fosfo-molibdato (detalle proporcionado por un laboratorio de servicios).

Item ID	Item Description	Qty Needed	Qty on Hand	Est Cost
QCOT-020-11	Curva Calib Fosfatos			
. RAIN-003-01-S	Ácido nítrico (65%)	1.68000	15,000.00000	
.. RAIN-003-01	Ácido nítrico (65%)	1.68000		1.10074
	Amonio Heptamolibdato			
. RSIN-006-01	tetrahid	0.60000		
. RSIN-116-01-S	Amonio Vanadato	0.02880		
. RSIN-051-01-S	Potasio Dihidrogenofosfato	0.00269		
. RSIN-009-01	Arena de mar purificada con ác	0.02270		
. RSIN-014-01	Calcio carbonato polvo	0.30100		
	Calcio Hidróxido puro			
. RSIN-082-02	SULTAN	0.03780		
. SQUI-107-00-S	Papel Filtro Whatman #42	1.00000		
. IQUI-PREP-05	Lavado de cristalería - ácido	16.00000		
.. RQUI-004-1PP	Solución Extran 1.0%	160.00000	2,000.00000	
... SVAR-004-01-S	Extran MA 03	1.60000	5,000.00000	
.... SVAR-004-01	Extran MA 03	1.60000		0.24000
.. RSOL-010-01-S	Agua desmineralizada mL	160.00000	18,900.00000	
... RSOL-010-01	Agua desmineralizada ml	160.00000	20,000.00000	
.. RQUI-003-30PP	Ácido nítrico 30%	160.00000	1,000.00000	
... RAIN-003-01-S	Ácido nítrico (65%)	73.60000	15,000.00000	
.... RAIN-003-01	Ácido nítrico (65%)	73.60000		48.22272
... RSOL-010-01-S	Agua desmineralizada mL	86.40000	18,900.00000	
.... RSOL-010-01	Agua desmineralizada ml	86.40000	20,000.00000	
.. RSOL-008-01-S	Acetona	160.00000	12,000.00000	
... RSOL-008-01	Acetona	160.00000		14.11200
.. RSOL-024-01-S	Hexano	160.00000	16,000.00000	
... RSOL-024-01	Hexano	160.00000		24.00000
. DEPQ-EUV-01	Depreciación UV-Vis	0.66667		4.08641
QCOT-020-11 Total				Q. 91.761