



Ciencias Marinas

ISSN: 0185-3880

cmarinas@uabc.mx

Universidad Autónoma de Baja California
México

Pérez, Fiz F.; Ríos, Aida F.; Rellán, Trinidad; Álvarez, Marta
Improvements in a fast potentiometric seawater alkalinity determination
Ciencias Marinas, vol. 26, núm. 3, septiembre, 2000, pp. 463-478
Universidad Autónoma de Baja California
Ensenada, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48026305>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

**IMPROVEMENTS IN A FAST POTENTIOMETRIC SEAWATER
ALKALINITY DETERMINATION**

**DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA RÁPIDA DE LA ALKALINIDAD
EN AGUA DE MAR: PERFECCIONAMIENTO DEL MÉTODO**

Fiz F. Pérez*

Aida F. Ríos,

Trinidad Rellán

Marta Álvarez

Instituto de Investigaciones Marinas (CSIC)

Eduardo Cabello 6

36208 Vigo, España

* E-mail: fizfperez@iim.csic.es

Recibido en febrero de 1999; aceptado en abril de 2000

ABSTRACT

In the present paper, we introduce some methodological improvements in a potentiometric technique for determining seawater alkalinity. This fast method (about two minutes per sample) uses open flasks and an ordinary titration system without thermostatic bath. A new potassium hydrogen phthalate-borax 4.4 buffer is proposed to calibrate the electrode near the end point of the titration. The pH values of this new buffer at different pH-scales and temperatures were determined using spectrophotometry. The combined use of this easy and improved two end-point method for alkalinity determination and certified reference material enables the alkalinity to be determined with an accuracy lower than $1\mu\text{mol kg}^{-1}$ (0.05%).

Key words: seawater, alkalinity, fast method.

RESUMEN

En este artículo se mejora la metodología de una técnica potenciométrica para determinar la alcalinidad en agua de mar. Este método es simple y rápido (unos dos minutos por análisis); utiliza matraces abiertos y un sistema de valoración ordinario sin baño termostático. La mejora consiste en el uso de una disolución tampón de ftalato potásico-bórax de pH 4.4 para calibrar el electrodo cerca del punto final de la valoración, con el añadido de que los valores de pH de esta disolución a distintas temperaturas se han obtenido mediante espectrofotometría. La utilización combinada de esta fácil valoración a doble punto final y de material certificado de referencia de CO_2 nos permite determinar la alcalinidad con una exactitud menor que $1\mu\text{mol kg}^{-1}$ (0.05%).

Palabras clave: agua de mar, alcalinidad, método rápido.

INTRODUCTION

The four master parameters that define the seawater carbon dioxide system are total alkalinity (A_T), total inorganic carbon (C_T), hydrogen ion concentration expressed as pH and partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$). This system can be characterized by measuring two of the four parameters, using suitable equilibrium equations and constants (Skirrow, 1975). Although C_T and $p\text{CO}_2$ are the most sensitive to all marine processes involved in the global carbon cycle and particularly to anthropogenic effects, until this decade the most frequently measured were pH and A_T . This fact can be attributed to the reliability and convenience of at-sea methods for measuring these variables, especially the potentiometric ones. Nevertheless, potentiometric pH and A_T determinations are quite susceptible to systematic errors. In this sense, calculated C_T and $p\text{CO}_2$ are a little more imprecise than direct coulometric determinations for C_T (Johnson *et al.*, 1993) or direct measurements of $p\text{CO}_2$ with an IRGA gas equilibrator system (Wanninkhof and Thoning, 1993; Körzinger *et al.*, 1996).

Fossil fuel burning causes atmospheric CO_2 to increase, leading to an increment of about $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $1.5 \mu\text{atm}$ per year in oceanic C_T and $p\text{CO}_2$, respectively. Detecting and mapping these slight temporal changes in the ocean needs methodologies that are not only accurate and precise but also handy and fast at-sea. Nowadays, pH can be easily measured with an accuracy lower than 0.001 pH units using spectrophotometric procedures (Clayton and Byrne, 1993), reducing the difference between measured and calculated $p\text{CO}_2$ below $1 \mu\text{atm}$. On the other hand,

INTRODUCCIÓN

Los cuatro principales parámetros que definen el sistema del carbónico en agua de mar son la alcalinidad total (A_T), el carbono inorgánico total (C_T), la concentración total de hidrogeniones expresada en términos de pH y la presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$). Este sistema se puede caracterizar midiendo únicamente dos de los cuatro, usando las correspondientes ecuaciones y constantes de los equilibrios termodinámicos del CO_2 en agua de mar (Skirrow, 1975). Aunque el C_T y la $p\text{CO}_2$ son los parámetros más sensibles a los procesos marinos involucrados en el ciclo global del carbono y particularmente a los efectos antropogénicos, hasta esta década los más frecuentemente medidos fueron el pH y la A_T . La razón de esto son la reproducibilidad y comodidad de los métodos para medir estas variables en condiciones de barco, con especial referencia a los métodos potenciométricos. En contrapartida, este tipo de metodologías es muy susceptible a errores sistemáticos. Así, el C_T y la $p\text{CO}_2$ calculados en función del pH y la A_T son algo más imprecisos que la determinación mediante coulometría del C_T (Johnson *et al.*, 1993) o la medida directa de $p\text{CO}_2$ con un sistema equilibrador de gases IRGA (Wanninkhof y Thoning, 1993; Körzinger *et al.*, 1996).

La quema de combustibles fósiles provoca un aumento del CO_2 atmosférico y esto a su vez un aumento de alrededor de $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y $1.5 \mu\text{atm}$ por año en el C_T y $p\text{CO}_2$ oceánicos, respectivamente. Para la detección y representación de tan ligeros cambios en el océano se necesitan métodos exactos y precisos pero también manejables y rápidos en condiciones de barco. Actualmente, el pH se puede medir con una precisión menor que 0.001 unidades de pH usando procedimientos espectrofotométricos (Clayton y Byrne, 1993), así se reduciría la diferencia entre la $p\text{CO}_2$ calculada y medida

the combination of this procedure with the alkalinity potentiometric titration provides a handy and friendly alternative procedure to attain a similar accuracy between the estimated and measured C_T and pCO_2 . Currently, the precision and reliability of alternative methods can be checked by means of analyzing certified reference material (CRM, A. Dickson, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California).

The classical potentiometric methods to determine alkalinity are based on computerized systems that follow the titration curve and determine the end point (Dickson, 1981; Johansson and Wedborg, 1982; Millero *et al.*, 1993a). These methods take about 30 minutes for each sample and the reproducibility is ± 2 to $\pm 6 \mu\text{mol kg}^{-1}$, determined from CRM analysis (Millero *et al.*, 1993b). In addition, after a quick acidification with HCl, pH is measured to evaluate its excess (Culberson *et al.*, 1970; Breland and Byrne, 1993) until one or two end points are reached. Based on this method, Pérez and Fraga (1987a) showed the almost negligible loss of C_T during the A_T titration, and proposed a fast (about three minutes per sample) and precise potentiometric method for alkalinity determination in seawater using open flasks. In this paper, we improve the latter method and its accuracy by means of calibrating the electrode nearer the end point using a new phthalate-borax 4.4 buffer solution and by the simplification of the preparation and standardization of the HCl solution.

MATERIAL AND METHODS

Alkalinity was measured following Pérez and Fraga (1987a), using an automatic potentiometric titrator (type DMS Titrimo 716,

por debajo de $1 \mu\text{atm}$. Por otro lado, combinado este procedimiento con la valoración potenciométrica de la alcalinidad se obtiene un método alternativo fácil y manejable, con precisiones similares a las obtenidas en la determinación directa de C_T y pCO_2 . Actualmente, la precisión y reproducibilidad de estos métodos alternativos se puede comprobar analizando material de referencia certificado de CO_2 (CRM, A. Dickson, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California).

Los clásicos métodos potenciométricos para la determinación de la alcalinidad se basan en sistemas computarizados que siguen la curva de valoración y determinan el punto final (Dickson, 1981; Johansson y Wedborg, 1982; Millero *et al.*, 1993a). Estos métodos precisan unos 30 minutos por cada muestra y su reproducibilidad varía de ± 2 a $\pm 6 \mu\text{mol kg}^{-1}$, determinada a partir del análisis de CRM (Millero *et al.*, 1993b). Alternativamente, otras técnicas se basan en una rápida acidificación con HCl, midiéndose el pH para evaluar el exceso de ácido (Culberson *et al.*, 1970; Breland y Byrne, 1993) cuando se alcanza el punto final de la valoración ($pH \approx 3$). Basados en esta técnica, Pérez y Fraga (1987a) propusieron una valoración potenciométrica a pH final de 4.4 para determinar la A_T de manera rápida (unos tres minutos por muestra) y precisa, durante la cual no existe prácticamente pérdida de C_T aunque se use un matraz abierto. En este artículo, se mejora la exactitud y metodología de esta propuesta gracias al calibrado del electrodo más cerca del punto final de la valoración usando una disolución tampón 4.4 de ftalato-bórax y a la simplificación de la preparación y estandarización de la disolución de HCl.

MATERIAL Y MÉTODOS

La alcalinidad se determinó según Pérez y Fraga (1987a), usando un valorador potenciométrico (tipo DMS Titrimo 716 Metrohm), un

Metrohm), a Metrohm 0233.100 combined reference glass electrode filled with 3M KCl. Potentiometric titration was carried out with HCl (0.1 M, see below) to two final pHs of 4.44 and 4.40 in order to get a better reproducibility and stable readings. The instrument was calibrated using a buffer (pH 4.395 at 25°C) made from potassium phthalate and sodium tetraborate (borax) in CO₂ free seawater (see below). A gravimetrically calibrated Knudsen pipette (195 mL) was used to transfer the samples into a conical Erlenmeyer flask (206 mL of total volume). These types of flasks present in their upper part an air-solution interface area of less than 3 cm². Thus, the loss of CO₂ is negligible, allowing to resolve alkalinity from the initial and final pH of the sample (Pérez and Fraga, 1987a). All measurements were made under laboratory conditions and stable temperature (measured with a Pt-100 temperature probe).

Neglecting the micronutrient species, the alkalinity is given by

electrodo combinado de referencia y vidrio Metrohm 0233.100 relleno con 3M KCl. La valoración se llevó a cabo utilizando HCl (0.1M, ver más abajo) hasta dos puntos finales de pH 4.44 y 4.40; así se aumenta la fiabilidad de las medidas ya que se obtienen lecturas estables. El instrumento se calibró usando un tampón (pH 4.395 a 25°C) de ftalato potásico y tetraborato de sodio (bórax) en agua de mar sin CO₂ (ver más abajo). Se utiliza una pipeta Knudsen (195 mL) para traspasar la muestra a un matraz Erlenmeyer cónico (206 mL de volumen total). Este tipo de matraces presenta en su parte superior una interfaz aire-disolución con un área menor que 3 cm². Así, la pérdida de CO₂ es prácticamente despreciable, permitiendo calcular la alcalinidad a partir de los pH inicial y final de la muestra (Pérez y Fraga, 1987a). Todas las medidas se realizaron en condiciones de laboratorio a temperatura estable (medida con una sonda de temperatura Pt-100).

Despreciando las especies de los micronutrientes, la alcalinidad viene dada por

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (1)$$

where [H⁺] includes the associated species with fluoride and sulfate ions (HF and HSO₄⁻).

According to Skirrow (1975):

donde [H⁺] incluye las especies asociadas con los iones fluoruro y sulfato (HF y HSO₄⁻).

Según (Skirrow, 1975):

$$C_T = (A_T + D) \cdot E \quad (2)$$

where D and E are the following expressions

donde D y E son las siguientes expresiones

$$D = \frac{a'_H}{f_H^T} - \frac{B_T \cdot K'_B}{K'_B + a'_H} - \frac{K_W \cdot f_H^T}{a'_H} \quad (3)$$

and

y

$$E = \frac{1 + (a'_H / K'_1) + (K'_2 / a'_H)}{1 + (2 \cdot K'_2 / a'_H)} \quad (4)$$

where a_H and f_H^T are the apparent activity of the hydrogen ions and the activity coefficient, respectively; f_H^T was determined by Mehrbach *et al.* (1973) and parameterized by Pérez and Fraga (1987b). B_T is the boron concentration in seawater estimated from salinity (Whitfield and Jagner, 1981). Regarding the equilibrium constants used: K_1' is given by Mehrbach *et al.* (1973); K_2' by Roy *et al.* (1996), adapted using f_H^T of Mehrbach *et al.* (1973); K_B' by Dickson (1990); and K_w' by Dickson and Riley (1979). As only K_1' has a significant influence on the calculated A_T , an error of 0.01 in pK_1' causes an error of 0.05% in A_T .

As there is no loss of CO_2 during the quick alkalinity titration, the following expression is obtained by equalizing the initial and final amount of C_T :

donde a_H y f_H^T son la actividad aparente de los hidrogeniones y el coeficiente de actividad, respectivamente; f_H^T fue determinado por Mehrbach *et al.* (1973) y parametrizado por Pérez y Fraga (1987b). B_T es la concentración de boro en agua de mar, estimada a partir de la salinidad (Whitfield y Jagner, 1981). Las constantes de equilibrio utilizadas son: K_1' de Mehrbach *et al.* (1973); K_2' de Roy *et al.* (1996), adaptada a la escala NBS con f_H^T ; K_B' de Dickson (1990); y K_w' de Dickson y Riley (1979). Únicamente K_1' tiene una influencia significativa en la A_T calculada; un error en el pK_1' de 0.01 causa un error de 0.05% en la A_T .

Igualando la cantidad de C_T final e inicial de la valoración ya que no existe pérdida de CO_2 , se obtiene la siguiente expresión:

$$A_T = N_{HCl} \cdot V_{HCl}/W + \frac{D_f \cdot E_f \cdot (1 + V_{HCl}/W) - E_i \cdot (D_i + N_{HCl} \cdot V_{HCl}/W)}{E_i - E_j} \quad (5)$$

where i and f are the initial and final values of the titration, and V_{HCl} is the average volume of the HCl solution added at the two end points. The initial pH was taken from a pH sample measured by potentiometric or spectrophotometric techniques. N_{HCl} is the molarity of the HCl solution (0.1M, see below). In equations (3) and (4) the final pH value used is an average of the pH obtained at the two end points. W is the mass of the sample calculated as a function of salinity and temperature. All the equations and procedures are formulated in the pH NBS scale in order to assure the use of this method at any temperature and in any type of water. Conversion to the SWS scale can be carried out using the appropriate dissociation constants on SWS scale and replacing f_H^T by 1 at 25°C.

donde i y f son los valores inicial y final de la valoración, y V_{HCl} es el volumen medio de HCl añadido en los dos puntos finales. El pH inicial de la muestra se toma de una medida de éste mediante potenciometría o con una técnica espectrofotométrica. N_{HCl} es la molaridad de la disolución ácida (0.1M, ver más abajo). En las ecuaciones (3) y (4) el pH final utilizado es la media de los pH obtenidos en los dos puntos finales de la valoración. W es la masa de la muestra calculada en función de la temperatura y de la salinidad. Todas las ecuaciones y procedimientos se formulan en escala NBS de pH, permitiendo así su uso en cualquier tipo de agua y rango de temperaturas. La conversión a escala SWS es directa utilizando las correspondientes constantes de disociación en escala SWS y reemplazando f_H^T por 1 a 25°C.

Hydrochloric acid

The 0.1 molar HCl was quickly prepared diluting 0.5 moles (18.231 g) HCl (#61710, Riedel de Haën, Seelze, Germany) with high-purity deionized water in a 5000 ± 0.5 mL calibrated and graduated volumetric flask. This is used as a storing receptacle avoiding any transfer. The nominal molarity for the HCl solution used in all the experiments made was 0.10020 at 20°C. This molarity was verified titrating 20 mL of Na_2CO_3 (0.01412 M) to a final pH_{NBS} of 4.25. The Na_2CO_3 volume was measured with a Metrohm burette calibrated gravimetrically at laboratory temperature. The HCl titration gave a molarity of 0.10019 ± 0.00003 ($n = 7$). All volumes were referred to 20°C.

Phthalate-borax 4.4 buffers in seawater

An amount of 4.085 g of analytical grade $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ (Merck, Darmstadt, Germany) and 1.5257 g of analytical grade $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Darmstadt, Germany) were dissolved in 1 L of neutralized and CO_2 -free natural seawater, which was obtained from seawater already titrated and bubbled with N_2 .

RESULTS

In order to obtain a relationship between temperature and pH_{NBS} for the 4.4 buffer solution used to calibrate the electrode, independent spectrophotometric pH measurements were made using bromocresol green (BCG) following Breland and Byrne (1993). These authors provided pH on the free molal scale (pH_{fm}) as a function of BCG absorbance ratio

Disolución de ácido clorhídrico

La disolución 0.1 molar de HCl se prepara rápidamente diluyendo 0.5 moles (18.231 g) de HCl (#61710, Riedel de Haën, Seelze, Alemania) con agua pura desionizada en un matraz volumétrico de 5000 ± 0.5 mL, calibrado y graduado. Éste se utiliza a su vez como recipiente almacén, evitando así traspasos. La molaridad nominal de la disolución de HCl utilizada en todos los experimentos fue 0.10020 a 20°C. Ésta se verificó valorando 20 mL de Na_2CO_3 (0.01412 M) hasta un final de 4.25. El volumen de Na_2CO_3 se determinó con una bureta Metrohm calibrada gravimétricamente a temperatura de laboratorio. La molaridad de la disolución ácida obtenida de este modo fue 0.10019 ± 0.00003 ($n = 7$). Todos los volúmenes se refieren a 20°C.

Disolución tampón 4.4 de ftalato-bórax en agua de mar

Se disolvieron 4.085 g de $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ de alta calidad (Merck, Darmstadt, Alemania) y 1.5257 g de $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ de alta calidad (Merck, Darmstadt, Alemania) en 1 L de agua de mar natural neutralizada y sin CO_2 , que se obtuvo a partir de agua de mar ya valorada y burbujeada con N_2 .

RESULTADOS

La variación con la temperatura del pH_{NBS} de la disolución tampón 4.4, utilizada en la calibración del electrodo, se obtuvo realizando medidas espectrofotométricas de pH con verde de bromo cresol (BCG) siguiendo la técnica propuesta por Breland y Byrne (1993). Estos autores proporcionan una ecuación para obtener el pH en escala libre y molal (pH_{fm}) como

($R(t) = {}_{616}A/{}_{444}A$) at a given temperature (T in °C) and salinity (S) as:

función del cociente de absorbancias a dos longitudes de onda ($R(t) = {}_{616}A/{}_{444}A$) a una temperatura dada (T en °C) y salinidad (S):

$$pH_{fm} = -\log[H^+]_f = \log_i \beta_1 + \log \{ [R(25) - 0.00131] / [2.3148 - 0.1299R(25)] \} \quad (6)$$

where

donde

$$\begin{aligned} R(25) &= R(t)[1 + 0.00907(25 - T)] \\ \log_i \beta_1 &= 4.4166 + (5.946 \cdot 10^{-4}) \cdot (35 - S) \end{aligned} \quad (7)$$

These factors correct deviations from 25°C and salinity effect on the indicator dissociation constant.

Measured values of pH_f as a function of temperature are shown in table 1. Conversion of pH_f to the NBS scale was done using the apparent activity coefficient (f_H) defined previously. The pH values obtained can be used to calibrate the pH electrode close to the equivalent end point at any pH scale and in the same ionic media than the oceanic samples. If the combined electrode is calibrated with a 7.413 phosphate buffer at the NBS scale, it yields a pH_{NBS} value for the phthalate-borax buffer of 4.426 ± 0.013 at 25°C, which is 0.013 higher than that estimated by spectrophotometric BCG measurements (4.413, see table 1). These high pH values are probably due to problems of the direct potentiometric methods related to the liquid-junction potential of the reference electrode (Whitfield and Jagner, 1981; Dickson, 1984; Millero, 1995). In addition, if the combined electrode is calibrated with a phthalate 4.008 NBS buffer the pH_{NBS} recorded was 4.392 ± 0.012 at 25°C ($n = 35$). Despite these differences in the absolute value of the 4.4 buffer solution pH_{NBS} , the thermal change both calibrating the electrode with the 7.413 or 4.008 buffer solution is very similar, -0.007 ± 0.001 from 20°C to 30°C,

Estos factores corrigen los efectos de la salinidad sobre la constante de disociación del indicador y la normalizan a 25°C.

En la tabla 1 se muestra la variación de los valores de pH_f con la temperatura. El cambio de escala de NBS a total se realizó utilizando el coeficiente de actividad aparente (f_H) definido anteriormente. Los valores de pH obtenidos, expresados en cualquiera de las escalas, se pueden utilizar para calibrar el electrodo en un pH muy cercano al punto final de valoración, con la ventaja añadida de que se realiza en el mismo medio iónico que las muestras de agua de mar. Calibrando el electrodo combinado con un tampón fosfato de pH_{NBS} 7.413, éste proporciona valores de pH_{NBS} para el tampón de ftalato-bórax de 4.426 ± 0.013 a 25°C, que es 0.013 unidades mayor que los valores de pH estimados mediante espectrofotometría (4.413, ver tabla 1). Esto puede deberse muy probablemente a los típicos problemas de los métodos potenciométricos directos, como son variaciones en el potencial de unión líquida del electrodo de referencia (Whitfield y Jagner, 1981; Dickson, 1984; Millero, 1995). Por otro lado, si el electrodo combinado se calibra con una disolución tampón 4.008 NBS de ftalato, el pH_{NBS} medido en el tampón de 4.4 es de 4.392 ± 0.012 a 25°C ($n = 35$). La variación con la temperatura del pH_{NBS} del tampón 4.4 tanto calibrando el electrodo con el tampón 7.413 o

Table 1. Average (X), standard deviation (SD) and number of measurements (*n*) (X + SD (*n*)) of the spectrophotometric pH determinations of the phthalate-borax 4.4 buffer solution as a function of temperature (T). Spectrophotometric pH was determined using bromocresol green (BCG), and expressed in molar and free hydrogen scale (pH_f BCG) according to Breland and Byrne (1993). The pH_f BCG is converted to the NBS (pH_{NBS}) scale. S stands for salinity. A linear relationship was obtained between pH_{NBS} and temperature.

Tabla 1. Media (X), desviación estándar (SD) y número de medidas (*n*) (X + SD (*n*)) de las lecturas espectrofotométricas del pH de la disolución tampón 4.4 de ftalato-bórax a distintas temperaturas (T). El pH espectrofotométrico se determinó usando verde de bromo cresol (BCG) y se expresa en escala libre molar (pH_f BCG) según Breland y Byrne (1993). El pH_f BCG se convirtió a la escala NBS (pH_{NBS}). S es la salinidad. Se obtuvo una relación lineal entre el pH_{NBS} y la temperatura.

T (°C)	S	pH _f BCG	pH _{sws}	pH _{NBS}
20	35.184	4.3946 ± 0.0003 (4)	4.2668	4.4164
23	35.184	4.3904 ± 0.0001 (3)	4.2542	4.4141
25	35.184	4.3878 ± 0.0002 (4)	4.2456	4.4128
27	35.184	4.3854 ± 0.0001 (3)	4.2366	4.4117
30	35.184	4.3853 ± 0.0002 (4)	4.2239	4.4105

$$\text{pH}_{\text{NBS}} = 4.413 \pm 0.001 - (0.00059 \pm 0.00005) \cdot (T - 25)$$

$$r^2 = 0.98, P < 0.001$$

which is very close to that obtained using spectrophotometric BCG measurements (see table 1).

Therefore, the potentiometric technique proposed by Pérez and Fraga (1987a) was improved by direct calibration of the combined electrode near the end point with a phthalate-borax 4.4 buffer solution. In order to evaluate the efficacy of this improvement and check the precision and accuracy of the method, a series of routine seawater measurements was planned during one month. After calibrating the combined electrode with the 4.4 buffer and table 1, the sequence of analysis was the following: (i) about four samples of any seawater to reach a stable operative mode; (ii) four to six samples of substandard seawater (SWSTD), this water was stabilized in a 25-L container a few days

con el de 4.008 es muy similar, -0.007 ± 0.001 de 20°C a 30°C, valor muy cercano al obtenido utilizando medidas espectrofotométricas (ver tabla 1).

Por tanto, el método potenciométrico propuesto por Pérez y Fraga (1987a) se mejora mediante la calibración directa del electrodo combinado cerca del punto final de la valoración usando un tampón 4.4 de ftalato-bórax. La eficacia de esta mejora, así como la precisión y exactitud del método se comprobaron a lo largo de un mes realizando una serie de análisis rutinarios de alcalinidad en agua de mar. Después de calibrar el electrodo con el tampón de 4.4 usando la tabla 1, el protocolo de análisis fue el siguiente: (i) sobre unas cuatro muestras de cualquier agua de mar superficial hasta que se estabilicen y reproduzcan las medidas; (ii) de cuatro a seis muestras de agua de mar subestándar (SWSTD), esta agua se estabiliza en un

before the analysis; (iii) two or three titrations of CRM samples, in this case two batches of CRM were used during the experiments (batch 33 and 37, with a certified alkalinity of 2234.9 and 2314.1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively). All the samples were previously stabilized at laboratory temperature in an interval lower than 0.1°C. Table 2 shows the typical sequence of alkalinity measurements in each batch of analysis.

For each experiment the average alkalinity and standard deviation of the CRM and SWSTD samples were calculated (table 3). Combining the 18 experiments carried out, the mean standard deviation of the CRM and SWSTD analyses were 0.5 and 0.8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively. The correction factor for the CRM analyses calculated as the ratio between the measured and certified alkalinity varied from 0.9979 to 1.002, with an average of 0.9996 ± 0.0011 . This small variability stemmed mainly from variations in the electrode calibrations.

The average SWSTD alkalinity measured was $2290.2 \pm 2.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$, which represents a standard error of 0.1%. However, if we take into account the correcting CRM factor, the average SWSTD alkalinity (SWSTDcor column in table 3) was $2291.1 \pm 1.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, representing a standard error of 0.06%.

The actual SWSTD alkalinity is not perfectly constant because of the continuous drawing of seawater during the 24 days of the series of experiments. So, corrected SWSTD alkalinity (SWSTDcor) presented a slight trend with time, which can be linearly adjusted to the equation:

contenedor de 25 L unos días antes de los análisis; (iii) dos o tres muestras de CRM, en este caso se analizaron dos lotes distintos de este material (lote 33 y 37, con valores de alcalinidad certificados de 2234.9 y 2314.1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente). Todas las muestras se estabilizaron previamente a la temperatura de laboratorio, con un margen menor que 0.1°C. En la tabla 2 se muestra la secuencia de medias de alcalinidad por lote de análisis.

Para cada experimento se calculó la media y desviación estándar de las muestras de CRM y de SWSTD (tabla 3). Combinando la totalidad de los 18 experimentos llevados a cabo, se obtuvo una desviación estándar media de los análisis de CRM y SWSTD de 0.5 y 0.8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente. El factor de corrección de los análisis de CRM calculado como el cociente entre la alcalinidad medida y certificada varía entre 0.9979 y 1.002, con un valor medio de 0.9996 ± 0.0011 . Esta pequeña variación se puede atribuir principalmente a variaciones en la calibración del electrodo.

La alcalinidad media de las muestras de SWSTD fue de $2290.2 \pm 2.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$, lo cual implica un error estándar de 0.1%. Si se tiene en cuenta el factor de corrección obtenido con el CRM, el valor medio de las muestras de SWSTD (columna SWSTDcor en la tabla 3) pasa a ser $2291.1 \pm 1.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$, lo cual reduce el error a 0.06%.

La alcalinidad de SWSTD no se mantiene totalmente constante a lo largo de los 24 días de duración de la serie de experimentos debido a la continua toma de muestras de agua. De esta manera, la alcalinidad corregida de las muestras de SWSTD (SWSTDcor) presenta una ligera variación temporal que se puede ajustar linealmente con la ecuación:

$$\text{SWSTDcor} = (2292.5 \pm 0.5) - (0.11 \pm 0.03) \cdot T \text{ (day)} \quad (8)$$

$$r^2 = 0.39, n = 18, P < 0.006$$

Table 2. Example of a typical sequence of alkalinity analysis in a batch of measurements. ANYSW means any seawater used to stabilize the analytical system at the beginning of the titrations. SWSTD stands for standard seawater, which is natural seawater stored in a 25-L container and used as a long-term monitoring of the method. In this case, certified reference material (CRM) from batch 33 and bottle 539 was analyzed. pH_f and V_{HCl} are the pH and volume of hydrochloric acid added at the first and second end points. Both variables are averaged to calculate alkalinity (A_T) and total inorganic carbon (C_T). T_f indicates the temperature of the sample at the end point.

Table 2. Ejemplo de una típica secuencia de análisis de alcalinidad en un lote de medidas. ANYSW significa cualquier agua de mar usada para estabilizar el sistema analítico al inicio de las valoraciones. SWSTD significa agua de mar subestándar, que es agua de mar natural almacenada en un contenedor de 25 L y utilizada como control de la variación temporal del método. En este caso, se analizó material de referencia de CO_2 (CRM) del lote 33 y botella 539. pH_f y V_{HCl} son el pH y el volumen de ácido clorhídrico añadido en el primer y segundo punto final. Ambas variables se promedian para calcular la alcalinidad (A_T) y el carbono inorgánico total (C_T). T_f es la temperatura de la muestra en el punto final.

Sample	Salinity	Initial		1st point			2nd point			Average		
		pH_{NBS}	$T(^{\circ}\text{C})$	V_{HCl}	pH_f	V_{HCl}	pH_f	V_{HCl}	$T(^{\circ}\text{C})$	V_{HCl}	pH_f	A_T
ANYSW	35.732	8.013	24.2	4.628	4.44	4.655	4.39	4.637	25.2	4.637	4.415	2328.37
ANYSW	35.732	8.013	24.2	4.646	4.42	4.666	4.38	4.651	25.2	4.651	4.400	2331.92
ANYSW	35.732	8.013	24.2	4.647	4.42	4.667	4.38	4.652	25.3	4.652	4.400	2332.54
ANYSW	35.732	8.013	24.2	4.654	4.41	4.669	4.38	4.657	25.2	4.657	4.395	2333.44
Mean												2331.57
SWSTD	34.931	7.949	23.9	4.559	4.41	4.573	4.39	4.562	25.1	4.562	4.400	2287.48
SWSTD	34.931	7.949	23.9	4.552	4.43	4.575	4.38	4.559	25.2	4.559	4.405	2287.60
SWSTD	34.931	7.949	23.9	4.555	4.42	4.575	4.38	4.560	25.2	4.560	4.400	2287.07
SWSTD	34.931	7.949	23.9	4.554	4.42	4.576	4.38	4.560	25.2	4.560	4.400	2287.07
Mean												2287.31
CRM#33 539	33.781	8.066	25	4.446	4.43	4.467	4.38	4.452	25.0	4.452	4.405	2232.42
CRM#33 539	33.781	8.066	25	4.447	4.42	4.468	4.38	4.453	25.1	4.453	4.400	2231.78
CRM#33 539	33.781	8.066	25	4.444	4.43	4.466	4.38	4.451	25.3	4.451	4.405	2231.96
Mean												2232.05

Table 3. Average alkalinity (Alk_{av} in $\mu\text{molkg-sw}^{-1}$) and standard deviation (SD) of the certified reference material (CRM) and substandard seawater (SWSTD) samples analyzed in the different batches of measurements done; n stands for the number of samples in each average. f-CRM or CRM factor is the ratio between the measured and certified alkalinity (the certified alkalinities for CRM 33 and 37 were 2234.9 and 2314.1 $\mu\text{molkg-sw}^{-1}$, respectively). SWSTDcor alkalinity stands for the average alkalinity of the SWSTD samples corrected for the CRM factor, i.e., SWSTD Alk_{av} divided by f-CRM. The residuals of the linear fit of SWSTDcor alkalinity with time (Resd) are also shown.

Tabla 3. Alcalinidad media (Alk_{av} en $\mu\text{molkg-sw}^{-1}$) y desviación estándar (SD) de las muestras de material de referencia certificado (CRM) y agua de mar subestándar (SWSTD) analizadas en los diferentes lotes de medidas llevadas a cabo; n es el número de muestras de cada media. f-CRM o factor CRM es el cociente entre la alcalinidad medida y la certificada (los lotes de CRM analizados fueron el 33 y el 37, con una alcalinidad certificada de 2234.9 y 2314.1 $\mu\text{molkg-sw}^{-1}$, respectivamente). SWSTDcor es la alcalinidad media de las muestras de SWSTD corregida con el factor CRM, i.e., SWSTD Alk_{av} dividida por f-CRM. Se muestran también los residuos del ajuste lineal de SWSTDcor frente al tiempo (Resd).

Day	CRM					SWSTD			SWSTDcor	
	Batch	Alk_{av}	SD	n	f-CRM	Alk_{av}	SD	n	Alk	Resd
1	33	2239.3	1.2	4	1.00198	2296.7	1.5	6	2292.2	-0.2
2	33	2232.9	0.4	2	0.99909	2290.8	0.5	6	2292.9	0.6
3	33	2232.8	0.2	2	0.99904	2290.8	0.8	6	2293.0	0.9
4	33	2232.2		1	0.99878	2289.2	1.0	4	2292.0	0.0
7	33	2232.8	1.2	3	0.99904	2289.6	1.0	4	2291.8	-0.0
8	33	2233.6	0.7	6	0.99943	2290.3	1.0	4	2291.6	-0.0
9	33	2230.3	0.0	3	0.99795	2286.9	0.7	4	2291.6	0.1
10	33	2231.9	0.3	2	0.99867	2288.7	0.5	4	2291.7	0.4
11	33	2234.6	0.5	3	0.99985	2290.4	2.0	4	2290.7	-0.5
14	33	2232.1	0.3	3	0.99872	2287.3	0.2	4	2290.2	-0.8
15	33	2240.2	0.5	3	1.00235	2294.1	0.2	4	2288.7	-2.2
16	33	2233.0	0.3	3	0.99916	2289.8	0.4	3	2291.7	1.0
17	33	2235.1	0.6	3	1.00007	2288.4	0.6	4	2288.3	-2.3
18	37	2315.9	0.3	2	1.00076	2292.7	0.5	4	2290.9	0.5
21	37	2311.6	0.6	3	0.99893	2289.3	0.5	4	2291.7	1.5
22	37	2312.0	0.3	3	0.99911	2289.7	1.5	4	2291.7	1.6
23	37	2315.5	0.6	3	1.00060	2291.4	1.2	4	2290.0	0.0
24	37	2313.3	0.7	3	0.99963	2288.6	0.8	4	2289.4	-0.4
Average			0.5		0.99962	2290.2	0.8		2291.1	-0.00
SD			0.3		0.00112	2.3	0.5		1.4	1.0
Error									0.06%	0.04%

If alkalinity SWSTD measurements are corrected for this low temporal drift, the final and absolute standard error of the new methodology is reduced to 0.04% (table 3). Thus, following this method, any stabilized seawater can be used as a standard for alkalinity measurements together with CRM.

DISCUSSION

Both potentiometric and spectrophotometric methods for alkalinity determination give a similar precision (about $2\text{--}6\ \mu\text{mol kg}^{-1}$) (Breland and Byrne, 1993; Millero *et al.*, 1993a). However, the most known potentiometric methods (DOE, 1994) present some drawbacks; for example, they require experienced personnel for handling and each sample takes from 15 to 30 minutes. Furthermore, they are designed specifically for oceanic seawater using HCl with NaCl as titrant, which needs an additional determination of the alkalinity blank. In addition, these methodologies need thermostatic bath, cell volume calibrations, samples without trapped air or bubbles, no leaking or sticking pistons and flushing the cell several times with the sample before each titration (Millero *et al.*, 1993a). Finally, the changing slope response of the pH electrode during the potentiometric titration produces a loss of accuracy in the A_T and C_T calculations (Millero *et al.*, 1993a).

In this connection, the final pH in the alkalinity determination is measured with a precision of 0.002 pH units, producing an error of 0.01% in the alkalinity titration, which is a quarter of the total error (0.04%, table 3). Higher precisions in the final pH determination can be reached using spectrophotometry. However, the potentiometric control of pH during the titration is more effective, convenient and sufficiently precise.

The improvement proposed here in the potentiometric method for alkalinity described

Si esta tendencia temporal se elimina de las medidas de alcalinidad en las muestras de SWSTD, el error final y absoluto se reduce a 0.04% (tabla 3). Siguiendo esta metodología para la alcalinidad se puede utilizar cualquier agua de mar estabilizada como un estándar, junto con el CRM.

DISCUSIÓN

Tanto los métodos espectrofotométricos como los potenciométricos desarrollados para determinar la alcalinidad en agua de mar presentan una precisión similar (alrededor de $2\text{ a }6\ \mu\text{mol kg}^{-1}$) (Breland y Byrne, 1993; Millero *et al.*, 1993a). A pesar de esto, los métodos potenciométricos más aceptados (DOE, 1994) muestran algunas desventajas, como por ejemplo, la necesidad de personal experimentado y la lentitud de los análisis (de 15 a 30 minutos); además, al estar diseñados específicamente para análisis en agua de mar utilizan HCl con NaCl como valorante, lo cual precisa de una determinación adicional de la alcalinidad blanco. Por otro lado, es necesario el uso de un baño termostático y el calibrado del volumen de las células, las muestras no deben contener aire ni burbujas, los émbolos no deben perder ni atascarse y se debe enjuagar varias veces la célula con la muestra antes de cada valoración (Millero *et al.*, 1993a). Por último, el cambio temporal de la respuesta del electrodo durante la valoración provoca una pérdida en la exactitud de los cálculos de A_T y C_T (Millero *et al.*, 1993a).

En este sentido, el valor del pH final de la valoración se determina con una precisión de 0.002 unidades de pH, significando un error en la medida de alcalinidad de 0.01%, que representa un cuarto del error total (0.04%, tabla 3). Es posible alcanzar mayores precisiones en la medida del pH final usando métodos espectrofotométricos, aunque el control potenciométrico del pH a lo largo de la curva de valoración

by Pérez and Fraga (1987a) combines the high accuracy of the spectrophotometric pH measurements over the 4.4 buffer, used to calibrate the electrode, and the ease of the potentiometric pH measurements along the titration curve. Recently, Ríos and Pérez (1999) improved the methodology proposed by Pérez and Fraga (1987a) by controlling the liquid junction potential by Culberson titrations and the use of surface seawater substandards. In this paper, changes in the Nernstian behaviour of the pH electrode or in the potential of the reference electrode do not affect the final pH determination, because calibrations were performed very close to the end point. In addition, the phthalate-borax 4.4 buffer can be used for calibration of the pH electrode on any pH scale (table 1), even in any other natural water apart from seawater using the pH NBS scale and knowing the equilibrium constants for carbonic acid.

Some other weak points of the alkalinity methodology proposed by DOE (1994) are the preparation and standardization of the HCl solution, and the high volume of sample needed for flushing the cell or flask. Regarding the HCl preparation, it is possible to avoid the NaCl addition by means of suitable algorithms (see material and methods section) that quantify the change of salinity at the end point. Millero *et al.* (1993a) reported alkalinity blanks of about 14 mM due to NaCl. The titrating HCl solution must be prepared with an error of about 0.1%; both the diluted commercial HCl solutions and the procedure explained in the material and methods section for preparing and stabilizing the HCl allow a standardization with an error lower than 0.05%.

Concerning the water sample requirements, in the potentiometric technique proposed in this work the seawater is neutralized 99% at least at the end point. Therefore, the few tiny droplets (<2 mL) that remain after draining the titrated sample do not affect the results of the following

es más efectivo, cómodo y suficientemente preciso.

La mejora en el método de Pérez y Fraga (1987a) propuesta en este trabajo combina la precisión de las medidas de pH espectrofotométrico con la facilidad y rapidez de las medidas de pH potenciométrico, ya que el electrodo combinado se calibra cerca del punto final con medidas espectrofotométricas de pH sobre el tampón de 4.4 y la variación de pH a lo largo de la valoración se controla potenciométricamente. Recientemente, Ríos y Pérez (1999) mejoraron la metodología propuesta por Pérez y Fraga (1987a), al controlar mediante valoraciones Culberson y el uso de agua subestándar las variaciones en el potencial de unión líquida del electrodo; sin embargo, en el presente trabajo, los cambios en el comportamiento nerstiano del electrodo de pH o en el potencial del electrodo de referencia no afectan a la medida final de pH, puesto que la calibración se llevó a cabo muy cerca del punto final de la valoración. Además, el tampón ftalato-bórax de 4.4 puede usarse para la calibración del electrodo en cualquier escala de pH (tabla 1), incluso en cualquier otra agua natural aparte del agua de mar, usando la escala NBS de pH y conociendo las constantes de equilibrio del sistema del carbónico.

Otros puntos débiles de la metodología de la alcalinidad propuesta en DOE (1994) son la preparación y estandarización de la disolución de HCl, así como el gran volumen de muestra necesario para enjuagar la célula o matraz. Con respecto a la preparación del HCl, es posible evitar la adición de NaCl utilizando las ecuaciones adecuadas (ver la sección de material y métodos) que cuantifiquen el cambio de la salinidad a punto final. Millero *et al.* (1993a) han llegado a determinar blancos en la disolución ácida de 14 mM debido al NaCl. La disolución valorante debe prepararse con un error de alrededor de 0.1%; en realidad, ésta se puede preparar y estabilizar con un error menor

sample, thus avoiding the routine washing of the cell or flask and reducing the sample volume required.

With all these advantages it is possible to analyze about 70–80 samples, 4 CRM and 6 SWSTD in 3.5 hours, which is three to five times faster than the spectrophotometric and whole potentiometric curve fitting titrations (Breland and Byrne, 1993; Millero *et al.*, 1993a; Lee *et al.*, 1997).

Finally, the use of CRM provided by A. Dickson (DOE, 1994) is a good test for the performance and reliability of the analysis and can be used to monitor and exclude systematic errors. The additional use of natural surface seawater practically without nutrients (SWSTD) complements the analysis during the course of a batch of measurements, saving CRM and ensuring the quality of data.

The effect of initial pH uncertainties on the calculated C_T is 3.5 times higher than that caused by A_T uncertainties (Johansson and Wedborg, 1982). Thus, spectrophotometric pH determinations, with a precision of ± 0.0004 , become more suitable than the potentiometric ones for C_T (Millero, 1995). In this work, the estimated error in the improved potentiometric technique for alkalinity was $\pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Millero *et al.* (1993b) and Millero (1995) showed an error transmission in C_T of $\pm 3.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ when an accuracy of $\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in alkalinity is applied with the accuracy of spectrophotometric pH. Combining the accuracy of alkalinity obtained here ($\pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$) with spectrophotometric pH measurements, C_T can be estimated with an error of $1.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, which is similar to that obtained using the coulometric method. In summary, the combination of the spectrophotometrically improved alkalinity technique, spectrophotometric pH determinations, and a good and suitable set of equilibrium constants provides a competitive and easy alternative to the coulometric method for C_T determination.

que 0.05% utilizando disoluciones de HCl disponibles en el mercado y siguiendo las indicaciones dadas en el apartado de material y métodos.

En lo referente a las necesidades de volumen de muestra, con la técnica potenciométrica propuesta en este trabajo el agua de mar se neutraliza en un 99%, por lo menos hasta el punto final. Por lo tanto, las gotas de agua valorada ($< 2 \text{ mL}$) restantes después de vaciar la muestra no afectan al resultado del análisis siguiente. Esto evita el lavado rutinario de la célula o matraz y se reduce el volumen de muestra requerido.

Todas estas ventajas permiten el análisis de unas 70–80 muestras, 4 CRM y 6 SWSTD en unas 3.5 horas, lo cual es entre tres y cinco veces más rápido que las medidas espectrofotométricas o cualquiera de las valoraciones potenciométricas (Breland y Byrne, 1993; Millero *et al.*, 1993a; Lee *et al.*, 1997).

Por último, la utilización del material de referencia de CO_2 suministrado por A. Dickson (DOE, 1994) es una forma excelente de comprobar el rendimiento y exactitud de los análisis y también puede ser utilizado para controlar y eliminar errores sistemáticos. Por añadido, el uso de agua de mar superficial prácticamente envejecida (SWSTD) complementa los análisis en cada lote de medidas, ahorrando CRM y asegurando la calidad de los datos.

El efecto sobre el C_T calculado del valor del pH inicial de una muestra es 3.5 veces mayor que el provocado por la incertidumbre en el valor de A_T (Johansson y Wedborg, 1982). Por lo tanto, la determinación espectrofotométrica del pH, con una precisión del 0.0004, resulta mucho más adecuada para C_T que la potenciométrica (Millero, 1995). En este trabajo, el error estimado de la nueva técnica potenciométrica para la alcalinidad fue de $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Millero *et al.* (1993b) y Millero (1995) muestran que el error transmitido a C_T es de $\pm 3.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ cuando se aplica una exactitud

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was funded by the European Community, under grant MAST III CT960060, and by the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), project number AMB 95 1084-CO3.

REFERENCES

- Breland, J.A. and Byrne, R.H. (1993). Spectrophotometric determination of the total alkalinity of seawater using bromocresol green. *Deep-Sea Res.*, 40: 629–641.
- Clayton, T. and Byrne, R.H. (1993). Calibration of m-cresol purple on the total hydrogen ion concentration scale and its application to CO₂-system characterizations: Precision and thermodynamic consistency. *Deep-Sea Res.*, Part I, 42: 411–429, 1995.
- Culberson, C.H., Pytkowicz, R.M. and Hawley, J.E. (1970). Seawater alkalinity determination by the pH method. *J. Mar. Res.*, 28: 15–21.
- Dickson, A.G. (1981). An exact definition of total alkalinity and procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, 28(6): 609–623.
- Dickson, A.G. (1984). pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2299–2308.
- Dickson, A.G. (1990). Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep-Sea Res.*, 37: 755–766.
- Dickson, A.G. and Riley, J.P. (1979). The estimation of acid constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base. I. The ionic product of seawater K_w . *Mar. Chem.*, 7: 101–109.
- DOE (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater. Version 2. In: A.G. Dickson and C. Goyet (eds.), ORNL/CDIAC-74.
- Johansson, O. and Wedborg, M. (1982). On the evaluation of potentiometric titrations of seawater with hydrochloric acid. *Oceanol. Acta*, 65: 363–373.
- de $\pm 4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en alcalinidad con medidas de pH espectrofotométrico. Combinando la exactitud de la alcalinidad aquí obtenida ($\pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$) con medidas de pH espectrofotométrico se puede determinar C_T con un error de $\pm 1.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, valor similar al obtenido con el método coulométrico. En resumen, combinando nuestra técnica potenciométrica para la alcalinidad, medidas espectrofotométricas de pH y un buen y adecuado grupo de ecuaciones termodinámicas se obtiene una alternativa a la determinación coulométrica de C_T competitiva y fácil.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Comunidad Europea, proyecto MAST III CT960060, y por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), código del proyecto AMB 95 1084-CO3.

Traducido al español por los autores.

- Johnson, K.M., Wills, K.D., Butler, D.B., Johnson, W.K. and Wong, C.S. (1993). Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: Maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector. *Mar. Chem.*, 44: 267–187.
- Körzinger, A., Thomas, H., Scheider, B., Gronau, N., Mintrop, L. and Duinker, J.C. (1996). At-sea intercomparison of two newly designed underway pCO₂ systems: Encouraging results. *Mar. Chem.*, 52: 133–145.
- Lee, K., Millero, F.J. and Wanninkhof, R. (1997). The carbon dioxide system in the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, 102(C7): 15693–15707.
- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E. and Pytkowicz, R.M. (1973). Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.*, 18: 897–907.

- Millero, F.J. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(4): 661–677.
- Millero, F.J., Zhang, J.Z., Lee, K. and Campbell, D.M. (1993a). Titration alkalinity of seawater. *Mar. Chem.*, 44: 153–165.
- Millero, F.J., Byrne, R.H., Wanninkhof, R., Freely, R., Clayton, T., Murphy, P. and Lamb, M.F. (1993b). The internal consistency of CO₂ measurements in the equatorial Pacific. *Mar. Chem.*, 44: 269–280.
- Pérez, F.F. and Fraga, F. (1987a). A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Mar. Chem.*, 21: 169–182.
- Pérez, F.F. and Fraga, F. (1987b). The pH measurements in seawater on NBS scale. *Mar. Chem.*, 21: 315–327.
- Ríos, A.F. and Pérez, F.F. (1999). Improvements in potentiometric determinations of the CO₂ oceanic system using seawater sub-standards and CO₂ reference material. *Ciencias Marinas*, 25(1): 31–49.
- Roy, R.N., Roy, L.N., Lawson, M., Vogel, K.M., Porter-Moore, C., Davis, W., Millero, F.J. and Campbell, D.M. (1996). The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 40°C. *Mar. Chem.*, 52: 183.
- Skirrow, G. (1975). The dissolved gases: Carbon dioxide. 2nd ed. In: J.P. Riley and G. Skirrow (eds.), *Chemical Oceanography*. Academic Press, New York, pp. 1–81.
- Wanninkhof, R. and Thoning, K. (1993). Measurement of fugacity of CO₂ in seawater using continuous and discrete sampling methods. *Mar. Chem.*, 44: 189–204.
- Whitfield, M. and Jagner, D. (1981). Seawater as an electrochemical medium. In: M. Whitfield and D. Jagner (eds.), *Marine Electrochemistry*. John Wiley, New York, pp. 3–66.