

**ALKALINITY DETERMINATION BY POTENTIOMETRY:
INTERCALIBRATION USING THREE DIFFERENT METHODS**

**DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE LA ALCALINIDAD:
INTERCALIBRACIÓN USANDO TRES MÉTODOS DIFERENTES**

Ludger Mintrop^{1, 2*}

Fiz F. Pérez³

Melchor González-Dávila⁴

J. Magdalena Santana-Casiano⁴

Arne Körtzinger²

¹ Fachbereich Geowissenschaften

Universität Bremen

P.O. Box 330440

28334 Bremen, Alemania

² Abteilung Meereschemie

Institut für Meereskunde an der Universität Kiel

Düsternbrooker Weg 20

24105 Kiel, Alemania

* E-mail: lmintrop@ifm.uni-kiel.de

³ Instituto de Investigaciones Marinas

Eduardo Cabello 6

36206 Vigo, España

⁴ Departamento de Química

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus de Tafira

35017 Las Palmas, España

Recibido en marzo de 1999; aceptado en septiembre de 1999

ABSTRACT

Seawater was sampled from different depths in the North Atlantic Ocean (Canary Islands region) and distributed among three different labs for the determination of titration alkalinity. Analysis was performed by potentiometric methods, involving titration in a closed cell, titration in an open cell and a two end-point acid addition method. The precision, which is the sample reproducibility taken from the mean standard deviation for replicate measurements, was between 0.45 and 0.90 $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ for the individual labs. Accuracy, here taken as the deviation for the values of a lab from the mean of all three, was mostly below 1 $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ and never exceeded 0.1% of the sample value. Mean standard deviation for all labs and all samples was 0.87 $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, once the individual methods were calibrated using

certified reference material (CRM). Without CRM calibration, the mean standard deviation would increase to $2.8 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. The conclusion is that current high precision methods for alkalinity measurements calibrated with CRMs are able to reach similar accuracy as the measurement of total dissolved inorganic carbon by coulometry and therefore allow for the precise determination of the oceanic carbon dioxide system by using the two measured parameters.

Key words: alkalinity, potentiometry, seawater, certified reference material.

RESUMEN

Se determinó la alcalinidad de muestras de agua de mar recogidas a diferentes profundidades en el Océano Atlántico Norte y distribuidas entre tres laboratorios, utilizando tres variantes potenciométricas: valoración en cubeta cerrada, valoración en cubeta abierta y un método de adición a doble punto final. La precisión, la reproducibilidad de la muestra obtenida a partir de la desviación estándar media para medidas replicadas, fue entre 0.45 y $0.90 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ para cada laboratorio. La exactitud, tomada como la desviación de los valores de un laboratorio respecto de la media de los tres, fue mayoritariamente menor que $1 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ y nunca excedió 0.1% del valor de la muestra. La desviación media estándar para todos los laboratorios y todas las muestras fue de $0.87 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, una vez que los métodos individuales se calibraron usando material certificado de referencia (CRM). Sin la calibración con CRM, la desviación estándar media se incrementaría a $2.8 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Se concluye que la precisión real de los métodos para la medida de la alcalinidad calibrada con CRM es capaz de alcanzar exactitudes similares a las medidas de carbono inorgánico total por coulometría y por lo tanto permite la determinación precisa del sistema de carbono oceánico usando la medida de las dos variables.

Palabras clave: alcalinidad, potenciometría, agua de mar, material certificado de referencia.

INTRODUCTION

The complete determination of the carbon dioxide system in seawater requires the measurement of at least two of the measurable parameters: concentration of total dissolved inorganic carbon (C_T), total alkalinity (A_T), CO_2 partial pressure ($p\text{CO}_2$), and hydrogen ion concentration (pH). The parameter most frequently determined is presumably C_T . During the last decade, the introduction of a coulometric technique (Johnson *et al.*, 1985, 1987, 1993) led to a significant improvement in reproducibility and accuracy compared to the previously used potentiometric titration, a method that was quite susceptible to systematic errors. Also, the distribution of certified reference material (CRM; A. Dickson, Scripps Institution

INTRODUCCIÓN

La determinación completa del sistema del dióxido de carbono en agua de mar requiere de la medida de al menos dos de las variables mensurables: concentración de carbono inorgánico total (C_T), alcalinidad total (A_T), presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$), y concentración de hidrogeniones (pH). La variable más frecuentemente medida es presumiblemente C_T . Durante la última década, la introducción de la técnica coulométrica (Johnson *et al.*, 1985, 1987, 1993) significó una mejora en la reproducibilidad y exactitud en comparación con la valoración potenciométrica anteriormente usada, un método que era bastante susceptible a errores sistemáticos. Asimismo, la distribución de materiales certificados de referencia (CRM;

of Oceanography (SIO), La Jolla, California, USA) helped to assure comparable data between laboratories. Furthermore, an independent method is available and routinely used to check the C_T values of the CRMs (extraction/manometry; C.D. Keeling, SIO).

In many cases, the second parameter chosen is alkalinity, generally measured by potentiometric titration. Unfortunately, no independent superior method is available to check the accuracy of the method. Recently, a lab-based potentiometric titration method, involving coulometric determination of the acid concentration, was introduced to certify the alkalinity of the CRMs distributed for C_T measurements (Dickson, 1997).

Early alkalinity intercalibration exercises gave a rather poor agreement of results, where measurements differed by more than 1% of the mean value between groups (UNESCO, 1990).

Here we report the results of a recent intercomparison of alkalinity measurements between three laboratories. The reason for this exercise was the cooperation of the three groups in a joint European Union research project to determine the carbon dioxide system in the Azores and Canary Islands region (CANIGO). For this purpose, the comparability of data had to be assured. As for alkalinity, similar intercomparisons had been carried out for other measurable parameters (pCO_2 , pH) between the groups.

SAMPLING

Samples were taken on cruise 37/2 of the R/V *Meteor* in January 1997 in the Canary Islands region. A CTD-rosette equipped with 22 Niskin bottles (10 L) was used for sampling. Samples were drawn from the bottles similar to standard operation procedure 1 (SOP 1) in DOE (1994). Every group filled two to three

A. Dickson, Scripps Institution of Oceanography (SIO), La Jolla, California, EUA) ayudó mucho a asegurar datos comparables entre laboratorios. Además, los valores de C_T para los CRM se comprueban rutinariamente por un método independiente (extracción/manometría; C.D. Keeling, SIO).

En muchos casos, la segunda variable que se escoge es la alcalinidad, generalmente medida por valoración potenciométrica. Desgraciadamente, no hay disponible un método independiente mejor para comprobar la exactitud del método. Recientemente, se ha introducido un método basado en la valoración potenciométrica que, incorporando la determinación coulométrica de la concentración del ácido, certifica la alcalinidad de los CRM distribuidos para las medidas C_T (Dickson, 1997).

Ejercicios anteriores de intercalibración dieron resultados pobres, donde las medidas difirieron más del 1% del valor medio entre grupos (UNESCO, 1990).

Aquí publicamos los resultados de una intercomparación reciente de las medidas de alcalinidad entre tres laboratorios. La razón de este ejercicio fue la colaboración de los tres grupos en un proyecto conjunto de investigación de la Unión Europea para determinar el sistema del dióxido de carbono en la región de las islas Canarias y Azores (CANIGO). Para este propósito, la comparabilidad de los datos tiene que ser asegurada. Intercomparaciones similares entre los grupos se realizaron para otras variables (pCO_2 , pH).

MUESTREO

Durante la campaña 37/2, realizada a bordo del buque de investigación alemán *Meteor* en enero de 1997, se recogieron muestras de agua de mar en la región de las islas Canarias, utilizando un equipo CTD-roseta equipado con

glass bottles from the same Niskin bottle. No other samples were drawn from these bottles. Samples were poisoned immediately by adding 200 μ L of saturated HgCl_2 solution per liter of sample and stored dark at room temperature ($< 25^\circ\text{C}$). The sample bottles were borosilicate ground neck glass bottles (similar to the CRM bottles); the stoppers were greased and fixed with adhesive tape. Analysis was carried out in the shore-based laboratories within four months after the cruise.

A total number of six different samples were taken from four different casts. In two cases, two bottles were closed at the same depth. Table 1 lists sample details together with the appropriate CTD data. Surface water (*ca.* 10 m) and deep water (> 3700 m) samples were taken, as well as a sample from intermediate depth (~ 1100 m), a level influenced by Mediterranean outflow water (MOW) in this area.

ANALYTICAL METHODS

Closed-cell titration

The determination of alkalinity by closed-cell titration was performed with two separate potentiometric systems in parallel. The titration systems consist of a titrator type Titrino 702SM (Metrohm, Herisau, Switzerland) and a Titrino 719S, both interfaced to personal computers. The electrodes used to measure the electromotive force (EMF) of the sample were a ROSS glass pH electrode and a double junction silver/silver chloride reference electrode (Orion Research Inc., Boston, Massachusetts, USA). All measurements were made in thermostated plastic cells provided by F. Millero (Rosenstiel School of Atmospheric and Marine Science (RSMAS), Miami, Florida, USA). Both the acid in a water-jacketed burette and the seawater sample in a water-jacketed cell were maintained at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ using a constant

22 botellas Niskin (10 L). Las muestras se extrajeron de las botellas mediante el procedimiento estándar 1 (SOP 1) en DOE (1994). Cada grupo llenó consecutivamente dos o tres botellas de vidrio de la misma botella Niskin. Ningún otra muestra fue tomada en estas botellas. Las botellas de vidrio fueron de borosilicato de la misma calidad que las de los CRM; se engrasaron y fijaron los tapones con cinta adhesiva. Las muestras fueron envenenadas inmediatamente, añadiendo 200 μ L de una solución saturada de HgCl_2 por litro de muestra y almacenadas en la oscuridad, a temperatura ambiental ($< 25^\circ\text{C}$). Los análisis se realizaron en los laboratorios costeros en los cuatro meses posteriores a la campaña.

Un total de seis diferentes muestras se recogieron en cuatro tiradas diferentes. En dos casos, dos botellas se cerraron a la misma profundidad. En la tabla 1 se muestran los detalles junto con los datos recogidos del CTD. Se tomaron muestras de agua superficial (*ca.* 10 m) y profunda (> 3700 m), además de una muestra de profundidad intermedia (~ 1100 m), en un nivel donde el vertido profundo del agua Mediterránea (MOW) influye en esta región.

MÉTODOS

Valoración en cubeta cerrada

La determinación de la alcalinidad por valoración en cubeta cerrada se realiza en paralelo con dos sistemas potenciométricos independientes. Los sistemas constan de un valorador tipo Titrino 702SM (Metrohm, Herisau, Suiza) y un Titrino 719S, ambos conectados a dos ordenadores personales. Para medir la fuerza electromotriz (EMF) de las muestras se usaron un electrodo de vidrio ROSS para pH y un electrodo de referencia, plata/cloruro de plata, de doble unión (Orion Research Inc., Boston, Massachusetts, EUA).

Table 1. List and hydrographic data (CTD data at bottle closure) of the samples taken for the alkalinity intercomparison exercise.**Tabla 1.** Lista y datos hidrográficos (registrados por el CTD al cerrar las botellas) de las muestras tomadas para el ejercicio de intercomparación.

Sample	Station	Bottle	Latitude (°N)	Longitude (°W)	Pressure (dbar)	Salinity	Temperature (°C)
I	59	11	32.25	15.12	10	36.663	18.254
II	59	12	32.25	15.12	10	36.662	18.265
III	62	3	32.25	13.12	3799	34.892	2.432
IV	62	4	32.25	13.12	3799	34.891	2.434
V	64	12	32.25	11.42	1100	35.678	9.088
VI	65	12	32.25	10.83	1100	35.798	9.542

temperature bath. The titration was performed by stepwise adding HCl to the seawater past the carbonic acid end-point. A computer program (written in BASIC) was used to control the titration and to record the volume of the acid added and the EMF readings of the electrodes. The software stores the EMF value after readings become stable (± 0.07 mV for 10 measurements in 20 seconds) and adds enough acid to change the voltage by a preset increment (here 13 mV) in order to get sufficient points in the range of rapid EMF increase near the equivalent point. A full titration (20 points) takes about 20 minutes. Using two systems, up to four samples can be measured per hour.

The HCl solution (25 L, 0.25 M) consisted of concentrated analytical grade HCl (Merck, Darmstadt, Germany) in 0.45 M NaCl, in order to yield an ionic strength similar to open-ocean seawater. The acid was standardized by titrating weighed amounts of Na_2CO_3 dissolved in 0.7 M NaCl solutions. The acid factor was also determined by coulometry at RSMAS (F. Millero). The results for the acid factor of both methods agree within $\pm 0.0001\text{M}$.

The volume of the cells ($\sim 200\text{ cm}^3$) used at sea was determined in the laboratory by

Todas las medidas se hicieron en cubetas de plástico termostatas, proporcionadas por F. Millero (Rosenstiel School of Atmospheric and Marine Science (RSMAS), Miami, Florida, EUA). Tanto la bureta del ácido, con camisa termostática, como las muestras de agua se mantuvieron a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ usando un baño termostático. La valoración se realizó por adición escalonada de HCl a la muestra pasando el punto de equivalencia del ácido carbónico. Se utilizó un algoritmo de cálculo (escrito en BASIC) para controlar la valoración, registrar el volumen de ácido y la EMF de los electrodos. El *software* almacena los valores después de que las lecturas de EMF permanecen estables (± 0.07 mV para 10 medidas en 20 segundos) y añade suficiente ácido para cambiar el EMF en un incremento preestablecido (13 mV) para conseguir un número suficiente de puntos en el intervalo próximo al punto de equivalencia. Una valoración (20 puntos) consume unos 20 minutos. Usando dos sistemas, se pueden medir hasta cuatro muestras por hora.

La disolución de HCl (25 L, 0.25 M) se hizo a partir de HCl concentrado de grado analítico (Merck, Darmstadt, Alemania) en 0.45 M NaCl, para lograr una fuerza iónica similar al

weighing the cell filled with degassed high purity deionized water. The density of the samples at the temperature of the measurements was calculated from the international equation of state for seawater (Millero and Poisson, 1981).

The total alkalinity of seawater was evaluated from the proton balance at the alkalinity equivalence point, $\text{pH}_{\text{equiv}} = 4.5$, according to the exact definition of total alkalinity (Dickson, 1981). A FORTRAN computer program (provided by F. Millero) was used to calculate the carbonate parameters (pH_{sws} , A_T , C_T) by a curve-fitting procedure (Millero *et al.*, 1993). The computer program assumes that the nutrients such as phosphate, silicate and ammonia are negligible. The precision of the fit (s value, i.e., mean of the residuals) is better than $0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ for the samples analyzed.

The performance of the titration systems has been checked by titrating different batches of CRMs (#32, #34, #35). An adjustment of the acid factor from 0.2504 M (determined by standardization, see above) to 0.2505 M gave best agreement with the certified values and was used for the measurement of the samples.

Open-cell titration

The determination of alkalinity by open-cell titration was done using the VINDTA (Versatile Instrument for the Determination of Titration Alkalinity) system built at the Institut für Meereskunde, Kiel. It consists of a water-jacketed open cell, magnetic stirrer, water-jacketed pipette (nominal volume 100 mL), automated burette (Dosimat 665, Metrohm) and pH-meter (713, Metrohm). The sample bottle, cell, pipette and burette cylinder were maintained at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ by a circulation bath. A ROSS glass pH electrode and a double junction reference electrode (Orion Inc.) were used to measure EMF. Acid was added in increments of 150 μL and the EMF was

agua oceánica. El ácido es estandarizado por valoración frente a disoluciones de cantidades pesadas de Na_2CO_3 en 0.7 M NaCl. También se determinó el factor del ácido por coulometría en RSMAS (F. Millero). Los resultados para el factor del ácido por ambos métodos concuerdan dentro de ± 0.0001 .

El volumen de las cubetas ($\sim 200 \text{ cm}^3$) usadas a bordo se determinó en el laboratorio por el peso de la misma llena con agua desionizada de alta pureza. Se calculó la densidad de las muestras a 25.0°C usando la ecuación internacional del estado de agua de mar (Millero y Poisson, 1981).

La alcalinidad total del agua de mar se evaluó a partir del balance en el punto de equivalencia, $\text{pH}_{\text{equiv}} = 4.5$, de acuerdo con la definición de la alcalinidad total (Dickson, 1981). Un programa informático en FORTRAN (suministrado por F. Millero) determina las variables del carbonato (pH_{sws} , A_T y C_T) por ajuste de la curva de valoración (Millero *et al.*, 1993). Se asume que las concentraciones de fosfato, silicato y amonio son despreciables. La precisión del ajuste (desviación estándar de los residuos) es mejor que $0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ para las muestras analizadas.

La bondad de los sistemas de valoración fue seguida por la valoración de lotes distintos de CRM (#32, #34, #35) con C_T y A_T conocidas. Se usó para las muestras una concentración del ácido de 0.2504 M en vez del 0.2505 M obtenido como se indicó anteriormente, por proporcionar el mejor ajuste a los valores certificados.

Valoración en cubeta abierta

La determinación de la alcalinidad por valoración en cubeta abierta se hizo usando el sistema VINDTA (Instrumento Versátil para la Determinación de la Alcalinidad) construido en el Institut für Meereskunde, Kiel. Consiste en una cubeta abierta con camisa termostática,

recorded after a preset stability criterion was fulfilled. A titration (total amount of acid: 3.75 mL) consists of 26 points and takes 8–9 minutes.

The cell (approximate volume 120 cm³) had been built for closed-cell titration and only the piston was removed for the open-cell titration. The cell was flushed with 0.7 M NaCl solution, prepared daily from high purity deionized water and pre-weighted salt. The cell was filled and drained twice with this solution between samples. Only very few tiny droplets remain after draining. Given a blank alkalinity of about 10–30 $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ for this solution, the possible effect on a following sample is negligible. Including rinsing and filling, sample to sample time rises to 18–20 minutes.

The acid used for the titration (0.1 M HCl, 0.6 M with respect to NaCl) was prepared as a batch of 25 L from high-purity deionized water, analytical grade NaCl (Merck) and HCl ampoules (Titrisol, Merck). These ampoules are designed to make up solutions with defined molarity when diluted to 1000 cm³, so two ampoules for 1 M and one for 0.5 M solutions were used here to prepare the acid. The acid factor was determined from a subsample by coulometry at SIO (A. Dickson).

Though the use of the system in the lab would have allowed for a probably more precise gravimetric determination of the sample amount, this was not done in order to keep conditions similar to at-sea measurements. The volume of the pipette was calibrated gravimetrically using seawater with known salinity. Seawater was used rather than deionized water to have similar draining characteristics (i.e., viscosity) as with the samples. The salinity value was then used to calculate the density after Millero and Poisson (1981).

The calculation of alkalinity from the titration data is done by the same FORTRAN program for curve fitting as for the closed-cell titration described above. Precision of the fit was between $s = 0.2$ and $0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

agitador magnético, pipeta con camisa termostática (volumen nominal 100 mL), bureta automática (Dosimat 665, Metrohm) y medidor de pH (713, Metrohm). Un baño termostático circulante mantiene la temperatura de las muestras, de la cubeta, de la pipeta y de la bureta a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Para medir la EMF se usa un electrodo vidrio ROSS para pH y un electrodo de referencia de doble unión (Orion Inc.). El ácido se añade en incrementos de 150 μL y la EMF se registra después de cumplirse el criterio de estabilidad fijado. La valoración consiste en 26 puntos (volumen total de ácido: 3.75 mL) y tarda de 8 a 9 minutos.

La cubeta (volumen aproximado 120 cm³) fue construida para valoraciones cerradas y se eliminó sólo el pistón para la valoración en cubeta abierta. La cubeta se lava con una solución de 0.7 M NaCl, preparada diariamente con agua desionizada de alta pureza y sal previamente pesada. Entre los análisis de cada muestra, la cubeta se llena y vacía completamente dos veces con esta disolución, permaneciendo sólo unas gotas muy pequeñas después de cada lavado. Dado un blanco de alcalinidad de 10 a 30 $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ para esta disolución, los efectos son despreciables sobre la siguiente valoración. Incluyendo el lavado y vaciado, el tiempo consumido entre cada dos análisis es de 18 a 20 minutos.

El ácido usado para la valoración (0.1 M HCl, 0.6 M respecto a NaCl) se preparó como un único lote de 25 L a partir de agua desionizada de alta pureza, NaCl de grado analítico y ampollas de HCl (Titrisol, Merck). Estas ampollas están diseñadas para hacer disoluciones de molaridad bien definidas por dilución a 1000 cm³. Luego, se utilizaron dos ampollas para preparar soluciones de HCl 1 M y otra para 0.5 M. La normalidad del ácido se determinó por coulometría a partir de una submuestra enviada a SIO (A. Dickson).

El uso del sistema en el laboratorio hubiera permitido una determinación gravimétrica más precisa de la cantidad de la muestra. Esto no se

One of the two bottles from every sample was used for the analysis. The remaining bottles were archived. Two to three titrations were performed from each bottle. Different batches of CRMs (#32, #35, #36) were used to calibrate the system. The acid factor was adjusted to give the best agreement with the certified values of the different batches.

Two end-point determination

Measurement of alkalinity by a two end-point method was done using an automatic potentiometric titrator (DMS Titrino 716, Metrohm), a ROSS glass electrode and a double junction reference electrode (Orion Inc.). Potentiometric titration was carried out with HCl (0.1 M) to two end pH at about 4.44 and 4.40, respectively. The initial pH and an average of two readings in the pH interval 4.44 to 4.40 were used in the calculations (Pérez and Fraga, 1987a). The instrument was calibrated using a NBS buffer of pH 7.413 and checked using a NBS buffer of 4.008 as described by Pérez and Fraga (1987b). A buffer (pH 4.4), made from potassium phthalate and sodium tetraborate (borax) in CO₂ free seawater, was used to condition the electrodes to the ionic strength of seawater and to the final pH of the titrations. A gravimetrically calibrated Knudsen pipette (250 mL) was used to transfer the samples into an Erlenmeyer flask with a total volume of 260 mL. The surface area is smaller than 4 cm² and therefore the loss of CO₂ is negligible, thus allowing to resolve the alkalinity from the initial and final pH of the sample titration. All measurements were made in a lab maintained at stable temperature (measured with a Pt-100 temperature probe). The 0.1 M HCl was prepared by 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 volumetric flask. (No NaCl was added, as

hizo para mantener condiciones similares a las medidas en el mar. La pipeta fue calibrada gravimétricamente usando agua de mar de salinidad conocida. En comparación con las muestras, el agua de mar garantiza mejor las mismas condiciones de vaciado (i.e., viscosidad) que el agua desionizada. El valor de la salinidad se utilizó para calcular la densidad (Millero y Poisson, 1981).

Los cálculos de la alcalinidad a partir de los datos se hicieron con el mismo programa de ajuste de la curva de valoración (FORTRAN) que el descrito antes para la valoración en cubeta cerrada. La precisión del ajuste fue entre 0.2 y 0.4 µmol · kg⁻¹.

Una de las dos botellas de cada muestra recogida se utilizó para el análisis. Las botellas restantes han sido archivadas. Se realizaron dos o tres valoraciones por cada botella. Lotes diferentes de CRM (#32, #35, #36) se utilizaron para calibrar el sistema. Se ajustó el factor del ácido para dar mejor concordancia con los valores certificados de los diferentes lotes.

Determinación a doble punto final

La medida de la alcalinidad en dos puntos finales se realizó usando un valorador automático potenciométrico (DMS Titrino 716, Metrohm), un electrodo de vidrio ROSS para pH y un electrodo de referencia de doble unión líquida (Orion Inc.). La valoración potenciométrica se realizó con HCl (0.1 M) a dos pH finales de 4.44 y 4.40, respectivamente. Para los cálculos se utilizó el pH inicial y la media de las dos lecturas finales (Pérez y Fraga, 1987a). El instrumento se calibró usando el tampón NBS 7.413 y se comprobó la respuesta del electrodo con el tampón NBS 4.008, tal como se describe por Pérez y Fraga (1987b). Un tampón (pH 4.4), hecho a partir de ftalato potásico y tetraborato sódico (borax) en agua de mar neutralizada y libre de CO₂, se utilizó para acondicionar los electrodos al medio

measurements were made on the NBS scale.) The nominal molarity was 0.09979. A titration of Na_2CO_3 (0.01412 moles) to a final pH of 4.25 gave a molarity of 0.09982 ± 0.00003 for the HCl.

CRMs from batch #33 (certified $A_T = 2234.92 \pm 0.44 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) were also analyzed using the same procedure. Before and after the analysis of the samples (the intercalibration samples and other samples taken on the cruise, a total of 163), two bottles each of the CRMs were analyzed in duplicate and gave 2231.7 ± 0.5 and $2235.7 \pm 0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. A nearly linear drift with time was found from frequent titrations of samples from a batch of substandard seawater during the measurement period. Therefore, all results were corrected for a linear drift between the CRM measurements.

RESULTS

The values measured by the three groups are presented in table 2. Figure 1 shows the deviation from the mean value for each group for samples I to VI. Results in general show excellent agreement. The mean standard deviation of replicate measurements are between 0.45 and $0.90 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ for the individual groups (error bars in fig. 1). For each sample, the values measured by the three groups mostly deviate by less than $1 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ and never by more than 0.1% (dotted line in fig. 1). The overall mean standard deviation for the samples is $0.87 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

In addition, 94 duplicate samples were taken on the cruise at various stations and depths. One set was measured on board by closed-cell titration, the other set by the two-point method in the shore-based lab. The average difference of the land-based determinations with respect to the determinations at sea was $-0.2 \pm 2.4 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

iónico del agua de mar y al pH final de la valoración. Una pipeta Knudsen (250 mL) calibrada gravimétricamente se utilizó para transferir y medir el volumen de las muestras al frasco Erlenmeyer donde se realiza la valoración (volumen total de 260 mL). El área de la superficie libre de la muestra en el Erlenmeyer es menor que 4 cm^2 y, por lo tanto, la pérdida de CO_2 es despreciable, permitiendo luego determinar la alcalinidad a partir del volumen de ácido consumido y de los pH inicial y final. Todas las muestras se valoraron en el laboratorio a temperatura estable y medida con sonda Pt-100. El HCl 0.1 M se preparó por dilución de 0.5 moles (18.231 g) de HCl (#61710, Riedel de Haën, Seelze, Alemania) con agua desionizada de alta pureza en un matraz aforado de $5000 \pm 0.5 \text{ mL}$. El uso de la escala NBS evita la adición de NaCl. La molaridad nominal fue 0.09979. La valoración de Na_2CO_3 (0.01412 moles) a pH final de 4.25 rinde una molaridad de 0.09982 ± 0.00003 para el HCl.

Se analizó también el lote #33 del CRM ($A_T = 2234.92 \pm 0.44 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) usando el mismo procedimiento. Se valoraron dos botellas de cada CRM por duplicado, antes y después del análisis de todas las muestras (un total de 163, incluyendo las muestras de intercalibración y otras tomadas durante la campaña), resultando 2231.7 ± 0.5 y $2235.7 \pm 0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente. También se realizaron las valoraciones simultáneas y más frecuentes de un lote de agua de mar subestándar, observando una deriva prácticamente lineal con el tiempo durante todo el periodo de medidas. Finalmente, todos los resultados fueron corregidos de la deriva lineal entre los dos análisis de CRM.

RESULTADOS

Los valores medidos por los tres grupos se muestran en la tabla 2. Para las muestras I a VI,

Table 2. Alkalinity values as measured by three different methods for six sets of replicates (in $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).
Tabla 2. Valores de alcalinidad medida (en $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) para seis lotes de replicados utilizando tres métodos diferentes.

Sample	Meas. #	Mean	SD	Closed-cell titration				Open-cell titration				Two-point method			
				Alkalinity	Mean	SD	Dev. f. mean	Alkalinity	Mean	SD	Dev. f. mean	Alkalinity	Mean	SD	Dev. f. mean
I	1			2396.7				2395.2				2394.5			
	2	2395.4	0.4	2395.2	2396.0	1.1	0.5	2395.2	2395.2	0.0	-0.2	2395.8	2395.2	0.9	-0.3
II	1			2396.6				2395.9				2392.8			
	2	2394.8	1.8	2395.0	2395.8	1.1	1.1	2395.7	2395.8	0.1	1.1	2392.5	2392.7	0.2	-2.1
III	1			2352.1				2351.2				2352.6			
	2			2354.3				2352.4				2352.3			
	3	2352.7	0.5	2352.7	2353.0	1.1	0.3	2352.8	2352.1	0.8	-0.6	2354.2	2353.0	1.0	0.3
IV	1			2350.8				2350.0				2349.3			
	2			2352.9				2350.6				2351.6			
	3	2350.7	1.3	2352.7	2352.1	1.2	1.4		2350.3	0.4	-0.4	2348.3	2349.7	1.7	-1.0
V	1			2357.9				2357.4				2359.8			
	2			2357.6				2358.5				2358.0			
	3	2358.1	0.4		2357.8	0.2	-0.3		2358.0	0.8	-0.1	2357.7	2358.5	1.1	0.4
VI	1			2366.8				2366.1				2364.8			
	2	2365.9	0.8	2365.8	2366.3	0.7	0.4	2366.8	2366.5	0.5	0.5	2365.3	2365.1	0.4	-0.9
Mean			0.87			0.9	0.6			0.5	0.0			0.9	-0.6

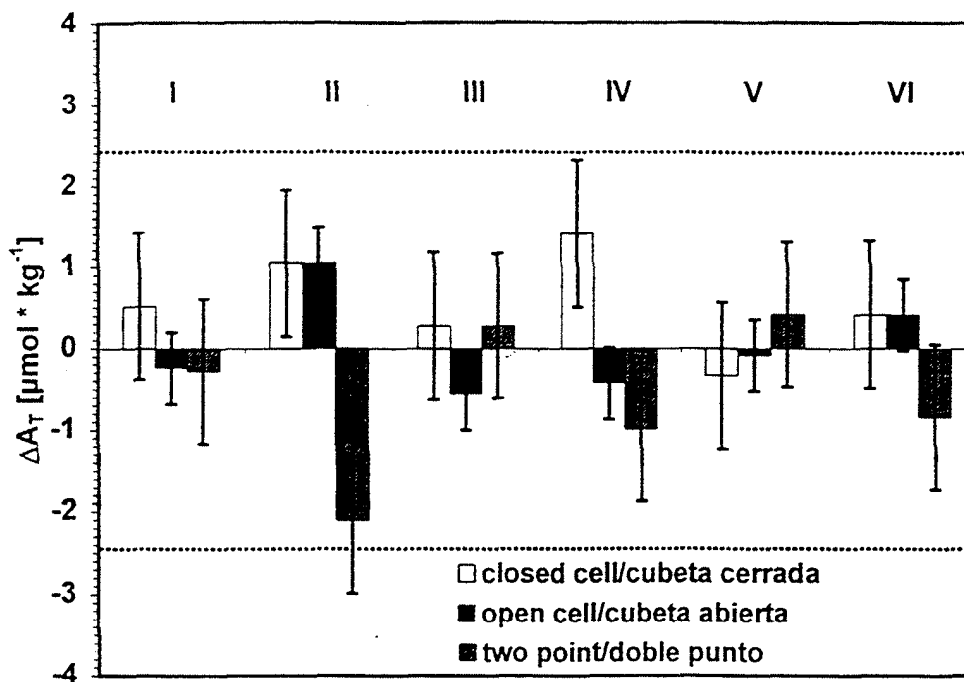


Figure 1. Deviations of the mean alkalinity value of each group for samples I to VI from the overall mean of all groups. Error bars indicate mean standard deviation of replicate measurements within each group; the dotted line denotes $\pm 2.4 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\sim 0.1\%$ of the sample value).

Figura 1. Desviaciones de la alcalinidad media de cada grupo para las muestras I a VI con respecto a la media global de todos los grupos. Las barras de error indican la desviación estándar media de las muestras replicadas dentro de cada grupo; la línea de puntos marca $\pm 2.4 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\sim 0.1\%$ del valor de la muestra).

The results indicate that the samples from the two bottles closed at the same depth do not give the same values for A_T in every case. For surface samples I and II, although slightly different in the CTD-recorded *in situ* temperature (table 1), no significant difference is observed in two of the groups. The CTD values (salinity and temperature) for the intermediate depth samples V and VI taken at different locations differ significantly, as does the measured alkalinity (by $7\text{--}8 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) for all the groups. The two samples come from a depth layer strongly influenced by MOW, with an obviously (supported by T-S characteristics) higher contribution in sample VI. For the two deep water samples taken from two bottles closed at the same depth, the situation is less

la figura 1 presenta la desviación desde el valor medio para cada uno de los grupos. En general, los resultados indican un excelente acuerdo. Las desviaciones estándar medias de las medidas replicadas están entre 0.45 y $0.90 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ para los grupos individuales (barras de error en fig. 1). Para cada muestra, el valor medido por los tres grupos se desvía en menos de $1 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ y nunca más de 0.1% (línea de puntos en la fig. 1). La desviación estándar media global para las muestras es $0.87 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Durante la campaña, también se recogieron 94 duplicados de muestras en varias estaciones y profundidades. Una serie se valoró a bordo en cubeta cerrada y la otra a doble punto final en el laboratorio costero. La

clear. Here the results for two groups differ by $2-3 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, while for the third group, the values of both samples are within one standard deviation.

We cannot decide if the small differences found in the values of the three groups result from analytical errors, from the sampling procedure or from the storage of the samples. Sequence of sampling was altered between the groups randomly. Duration and conditions of storage were also slightly different for the different groups. However, none of the groups had values systematically higher or lower than the others.

DISCUSSION

The accuracy of the alkalinity determination (mainly) depends on two points: sample volume (cell volume) determination and standardization of the acid. The volume measurement will be affected by a random error reducing precision (i.e., reproducibility of cell- or pipette-filling) and also a systematic offset is possible (e.g., when the cell volume changed after calibration). Factor determination of the acid involves either neutralization titration with a base (with a precisely known factor) or titration of an "artificial sample", i.e., a sodium carbonate standard, or both. The error (likely to result in a systematic offset) therefore depends on the accuracy of the base factor and/or correct consideration of a possible blank contribution from water and salts used to make up the carbonate standard.

Both sources of errors (volume and acid) can possibly be eliminated if all systems can be calibrated with the same (seawater) standard. This was done here when CRMs were used in all three methods for calibration. Table 3 shows the values obtained before calibration with CRMs. The standard deviation of $2.8 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ decreased to $0.9 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ due to calibration.

diferencia media de las determinaciones realizadas en tierra respecto a la medida a bordo fue $-0.2 \pm 2.4 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Los resultados indican que las muestras procedentes de las dos botellas cerradas a la misma profundidad no dan los mismos valores para A_T en cada caso. Para las muestras superficiales I y II, no se observan diferencias significativas en dos de los grupos, aunque existen pequeñas diferencias en la temperatura *in situ* registrada por el CTD (tabla 1). Los valores del CTD (salinidad y temperatura) de las muestras tomadas a profundidades intermedias (V y VI) y en diferentes localidades difieren significativamente, como lo hace también la alcalinidad valorada ($7-8 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) para todos los grupos. Las dos muestras procedentes de las capas profundas están fuertemente influenciadas por MOW, con una mayor y obvia contribución en la muestra VI (basada en las características T-S). Para las dos muestras profundas, obtenidas de botellas cerradas a la misma profundidad, la situación es menos clara. Aquí, los resultados de dos de los grupos difieren en $2-3 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, mientras que en el tercer grupo los valores de ambas muestras están dentro de una desviación estándar.

No podemos decidir si las pequeñas diferencias encontradas en los valores de los tres grupos provienen de los errores analíticos, de los procedimientos de muestreo o del almacenamiento de las muestras. La secuencia de muestreo fue alterada entre los grupos aleatoriamente. La duración y las condiciones de almacenamiento también fueron ligeramente diferentes entre los diferentes grupos. Sin embargo, ninguno de los grupos obtuvo valores sistemáticamente más altos o más bajos que otros.

DISCUSIÓN

La exactitud de la determinación de la alcalinidad depende principalmente de dos puntos:

Table 3. Resulting data for samples I to VI without calibration with certified reference material (CRM) (values are in $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Tabla 3. Resultados del análisis de las muestras I a VI sin la calibración con material certificado de referencia (CRM) (en $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Sample	Closed-cell titration	Open-cell titration	Two end-point method	Mean	Standard deviation
I	2395.0	2397.4	2392.5	2395.0	2.5
II	2394.8	2398.0	2390.0	2394.3	4.0
III	2351.9	2354.4	2350.6	2352.3	1.9
IV	2351.3	2352.5	2347.2	2350.3	2.8
V	2356.9	2360.2	2355.3	2357.5	2.5
VI	2365.4	2368.5	2362.3	2365.4	3.1
Mean					2.8

This clearly shows that although determination of the acid factor and sample volume have been carried out carefully by each lab, a small systematic offset is possible. This can be eliminated successfully by calibration with CRMs, even if different batches are used, as was the case by coincidence in this intercomparison.

The three different methods discussed here have their individual advantages and disadvantages. The closed-cell method also gives a value for C_T , while for the other two methods, a partial loss of CO_2 during measurement cannot be excluded. However, C_T calculated from open-cell measurement (though the scatter is greater) agrees with the coulometrically determined C_T within $\pm 3 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. For deep-water samples (i.e., high C_T), the potentiometric values from open-cell titration seem to be systematically lower than the coulometric values (Mintrop, unpublished data). This would indicate that a CO_2 loss occurs, but is quite small. This will be especially true for the two-point method, since the surface area is smaller (4 versus 18 cm^2) and the analysis time shorter

la determinación del volumen de la muestra o de la cubeta y la estandarización del ácido. Los volúmenes medidos estarán afectados por un error aleatorio, reduciendo la precisión (i.e., reproducibilidad de la cubeta o llenado de la pipeta), así como por posibles errores sistemáticos (i.e., cuando el volumen de la cubeta cambia después de su calibración). La determinación del factor del ácido implica ya sea la valoración contra una base (de concentración conocida y precisa) o la valoración de una "muestra artificial", p.e., un estándar de carbonato sódico. Por tanto, el error, probablemente resultante de una desviación sistemática, depende de la precisión en la concentración de la base y/o correcta consideración de una posible contribución del blanco procedente del agua y de las sales usadas para hacer el estándar de carbonato.

Es posible que ambas fuentes de error (volumen y ácido) pueden ser eliminadas si todos los sistemas son calibrados con el mismo estándar. Esto se realizó de hecho cuando los tres métodos se calibraron con CRM. La tabla 3 muestra los valores antes de la

(3 versus 8 minutes) than for the open-cell titration.

All methods require experienced personnel for handling. The advantages of the open cell method are that the precision of a pipette calibration proved to be better than a cell volume calibration, and also that problems with trapped air bubbles and leaking or sticking pistons are avoided. Furthermore, electrodes can be taken out of the cell for maintenance or replacement without the need to recalibrate the cell volume. However, care has to be taken while filling the pipette content into the cell to avoid any splashes onto the cell walls and cell top, and to carefully control the stirrer bar to avoid splashing. A clear advantage of the two-point method is the short time required per sample (2–3 minutes). However, when C_T is also determined by coulometry in parallel, analysis time for A_T and C_T measurements are comparable.

CONCLUSIONS

This exercise clearly shows that alkalinity values can be measured by different potentiometric methods with a precision of better than $1 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Though agreement without CRM calibration is within the range of $2\text{--}3 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (a range often given as assumed accuracy for potentiometric alkalinity determinations in the literature), if CRM is used to exclude systematic errors, an accuracy between labs that is far better than 0.1% can be realized. Together with a similar accuracy, which can be achieved for C_T measurements, data sets of the carbon system of very high quality can be expected to result from the joint global efforts of recent years.

ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to thank the captain and crew of the R/V *Meteor* for excellent cooperation during the cruise. Many thanks to the chief

calibración con CRM. La desviación estándar de $2.8 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ disminuye a $0.9 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ debido a la calibración.

Esto demuestra claramente que, aunque la determinación de la concentración del ácido y del volumen de la muestra se haya realizado cuidadosamente en cada laboratorio, son posibles pequeñas y sistemáticas desviaciones que pueden ser eliminadas exitosamente, como ha sido el caso, por calibración con CRM, aun cuando se utilizaron lotes diferentes.

Los tres métodos discutidos aquí tienen sus propias ventajas y desventajas. El método de cubeta cerrada también da valores para C_T , mientras que los otros dos métodos no pueden debido a la pérdida parcial de CO_2 durante la valoración. Sin embargo, el valor calculado de C_T a partir de las medidas en cubeta abierta concuerda con la determinación coulométrica dentro de $\pm 3 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, aunque la dispersión sea mayor. Para aguas profundas (alto C_T), los valores potenciométricos procedentes de valoraciones en cubetas abiertas parecen ser sistemáticamente más bajos que los valores coulométricos (Mintrop, datos no publicados). Esto podría indicar que la pérdida de CO_2 ocurre, pero es bastante pequeña. Esto es especialmente cierto para el método de doble punto final, puesto que el área de la interfase es mucho más pequeña (4 versus 18 cm^2) y el tiempo de análisis es más corto (3 versus 8 minutos) que la valoración en cubeta abierta.

Todos los métodos requieren personal experimentado para su manejo. Las ventajas del método en cubeta abierta son que la precisión de la calibración de la pipeta resultó ser mejor que la calibración del volumen de la cubeta, y también que se evitan los problemas asociados con las burbujas de aire atrapado y las pérdidas o el agarrotamiento de los émbolos. Además, los electrodos pueden ser retirados de la cubeta para su mantenimiento o sustitución sin la necesidad de recalibrar el volumen de la cubeta. Sin embargo, se debe

scientist, T.J. Müller, for perfect organization and for adjusting the cruise plan to our needs. This work was funded by the European Community under grant MAS3-CT96-0060.

REFERENCES

- Dickson, A.G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, 28: 609–623.
- Dickson, A.G. (1997). In: http://www-mpl.ucsd.edu/people/adickson/CO2_QC/methods.html.
- DOE (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*; version 2. A.G. Dickson and C. Goyet (eds.), ORNL/CDIAC-74.
- Johnson, K.M., King, A.M. and Sieburth, J.M. (1985). Coulometric TCO_2 analyses for marine studies: an introduction. *Mar. Chem.*, 16: 61–82.
- Johnson, K.M., Williams, P.J. leB., Brändström, L. and Sieburth, J.M. (1987). Coulometric TCO_2 analysis for marine studies: automation and calibration. *Mar. Chem.*, 21: 117–133.
- 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: 167–187.
- Millero, F.J. and Poisson, A. (1981). International one-atmosphere equation of state for sea water. *Deep-Sea Res.*, 28: 625–629.
- Millero, F.J., Zhang, J.Z., Lee, K. and Campbell, D.M. (1993). Titration alkalinity of seawater. *Mar. Chem.*, 44: 153–165.
- 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.
- UNESCO (1990). Intercomparison of total alkalinity and total inorganic carbon determinations in seawater. UNESCO Tech. Papers Mar. Sci., Paris, 59: 69 pp.

tener mucho cuidado mientras se llena el contenido de la pipeta dentro de la cubeta para evitar las salpicaduras sobre las paredes y la tapa de la cubeta, y controlar cuidadosamente el agitador para evitar salpicaduras. Una clara ventaja del método de doble punto final es el pequeño tiempo requerido (2 a 3 minutos). Sin embargo, cuando C_T también se determina coulométricamente, el tiempo de análisis para las medidas de A_T y C_T son comparables.

CONCLUSIONES

Este ejercicio demuestra claramente que los valores de alcalinidad pueden medirse por diferentes métodos potenciométricos con una precisión mejor que $1 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Aunque la concordancia sin la calibración con CRM está dentro del rango de 2 a $3 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (que se asume a menudo como la precisión para la determinación potenciométrica de la alcalinidad en la bibliografía), si se utiliza CRM para excluir errores sistemáticos, la exactitud entre laboratorios puede ser mejorada mas allá del 0.1%. Junto con una exactitud similar, que se puede alcanzar para las medidas de C_T , se pueden esperar series de datos del sistema del carbono de muy alta calidad en los próximos años como resultado de esfuerzos conjuntos y globales.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer al capitán y la tripulación del B/O *Meteor* su excelente cooperación durante la campaña, así como al jefe científico, T.J. Müller, su perfecta organización y el ajustar el plan de campaña a nuestras necesidades. Este trabajo fue financiado por la Unión Europea, bajo el contrato MAS3-CT96-0060.

Traducido al español por los autores.