

**IMPROVEMENTS IN POTENTIOMETRIC DETERMINATIONS OF THE
CO₂ OCEANIC SYSTEM USING SEAWATER SUB-STANDARDS AND
CO₂ REFERENCE MATERIALS**

**MEJORAS EN LAS DETERMINACIONES POTENCIOMÉTRICAS DEL
SISTEMA DE CO₂ OCEÁNICO USANDO AGUA DE MAR SUBESTÁNDAR
Y MATERIALES DE REFERENCIA DE CO₂**

Aida F. Ríos*
Fiz F. Pérez

Instituto de Investigaciones Marinas, CSIC
Eduardo Cabello 6
362908 Vigo, España
* E-mail: aida@iim.csic.es

Recibido en abril de 1998; aceptado en noviembre de 1998

ABSTRACT

During the Cither 3 cruise along WOCE section A14, where 107 full-water column stations were surveyed, pH and alkalinity were measured potentiometrically. Corrections carried out on the raw data set have allowed us to improve the data quality. The correction procedure was focused on monitoring: (i) calibrations, (ii) liquid junction potential and (iii) seawater sub-standards; CO₂ reference material (CRM) has been used to check this procedure. Accuracy of pH₁₅ measurements (NBS scale) and alkalinity was 0.004 and 1.4 μmol.kg⁻¹, respectively. Certified total inorganic carbon on CRM, batch 24, is 1987.55 μmol.kg⁻¹. A value of 1987.8 ± 2.2 μmol.kg⁻¹ was obtained following the correction procedure. This improvement was independently verified by means of the covariances between nitrate and pH, and between silicate and normalized alkalinity in North Atlantic Deep Water.

Key words: pH, alkalinity, potentiometry, seawater, carbon dioxide.

RESUMEN

Durante el crucero Cither 3, a lo largo de la sección WOCE A14, se midieron potenciométricamente pH y alcalinidad, en las 107 estaciones examinadas en toda la columna de agua. Las correcciones llevadas a cabo a los datos brutos permitió mejorar la calidad de los mismos. El procedimiento seguido en la corrección estuvo enfocado en controlar: (i) las calibraciones, (ii) el potencial de unión líquida y (iii) el agua de mar subestándar. El material de referencia de CO₂ (CRM) ha sido utilizado para comprobar este procedimiento. La exactitud de las medidas de pH₁₅ (escala NBS) y alcalinidad fue 0.004 y 1.4 μmol.kg⁻¹, respectivamente. El carbono inorgánico total certificado para el CRM, lote 24, es 1987.55 μmol.kg⁻¹. Un valor de 1987.8 ± 2.2 μmol.kg⁻¹ se obtuvo siguiendo el procedimiento de corrección. Esta mejora fue independientemente verificada por medio de covarianzas entre nitrato y pH, y entre silicato y alcalinidad normalizada en Agua Profunda Noratlántica.

Palabras clave: pH, alcalinidad, potencimetría, agua de mar, dióxido de carbono.

INTRODUCTION

Most of the international effort on carbon cycling studies is focused on JGOFS/WOCE programs, where high accuracy of data is required due to the small contribution of anthropogenic CO₂ regarding the bulk of carbon in the oceans.

The thermodynamics of the CO₂ system in the ocean is well known. It is characterized by four variables: pH, alkalinity, total inorganic carbon (C_T) and partial pressure of CO₂ (pCO₂). Measuring two of these variables (for example, pH and alkalinity), the remaining (C_T and pCO₂) can be calculated by means of thermodynamic relations. The dissociation constants of carbonic acid are critical to obtain calculated values, which coincide with those obtained from direct measurements. Several sets of carbonic acid constants in seawater have been reported (Lyman, 1956; Hansson, 1973; Mehrbach *et al.*, 1973; Goyet and Poisson, 1989; Roy *et al.*, 1993; Lee and Millero, 1995; Del Valls and Dickson, 1998). Millero (1979) proposed functional relationships for the ionization constants of water, boric acid and carbonic acid in pure water from the data set of Hansson (1973) and Mehrbach *et al.* (1973). Dickson and Millero (1987) made a comparison of the data set of the former authors, pooling these experimental data to yield reliable equations to estimate pK₁ and pK₂. In a comparative study of the effect of temperature on pCO₂ in seawater, Takahashi *et al.* (1993) used the dissociation constants of Mehrbach *et al.* (1973) to obtain calculated pCO₂ values consistent with experimental values. When Takahashi *et al.* (1993) used the dissociation constants of Hansson (1973) and Goyet and Poisson (1989), there was a discrepancy of 15% between calculated and measured pCO₂ values over a temperature range of 0°C to 30°C.

Moreover, calculations of C_T and pCO₂ from pH and alkalinity determinations by potentiometric methods are affected by offsets produced by variations observed in the calibrations and the residual liquid-junction potential of the

INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los esfuerzos internacionales sobre los estudios de los ciclos del carbono están enfocados en los programas JGOFS/WOCE, donde se requiere una alta exactitud en los datos de carbono debido a la pequeña contribución del CO₂ antropogénico en relación con la gran cantidad de carbono en los océanos.

La termodinámica del sistema del CO₂ en el océano es bien conocida y se caracteriza por cuatro variables: pH, alcalinidad, carbono inorgánico total (C_T) y presión parcial de CO₂ (pCO₂). Midiendo dos de estas variables (por ejemplo, pH y alcalinidad), las restantes (C_T y pCO₂) pueden ser calculadas por medio de relaciones termodinámicas. Las constantes de disociación del ácido carbónico son críticas para obtener los valores calculados, los cuales coinciden con los obtenidos a partir de medidas directas. Varios grupos de constantes del carbónico en agua de mar han sido publicados (Lyman, 1956; Hansson, 1973; Mehrbach *et al.*, 1973; Goyet y Poisson, 1989; Roy *et al.*, 1993; Lee y Millero, 1995; Del Valls y Dickson, 1998). Millero (1979) propuso relaciones funcionales para las constantes de ionización del agua, ácido bórico y ácido carbónico en agua pura a partir del conjunto de datos de Hansson (1973) y Mehrbach *et al.* (1973). Dickson y Millero (1987) hicieron una comparación del conjunto de datos de los anteriores autores, juntando esos datos experimentales para producir ecuaciones fidedignas con las que estimar pK₁ y pK₂. En un estudio comparativo del efecto de la temperatura sobre el pCO₂ en agua de mar, Takahashi *et al.* (1993) usaron las constantes de disociación de Mehrbach *et al.* (1973) para obtener valores de pCO₂ calculados que fueran consistentes con los valores experimentales. Cuando Takahashi *et al.* (1993) usaban las constantes de disociación de Hansson (1973) y Goyet y Poisson (1989), había una discrepancia del 15% entre los valores de pCO₂ calculados y medidos para un rango de temperatura de 0°C a 30°C.

electrodes. It is necessary to bear in mind all these error sources, choosing the most suitable dissociation constants and performing a strict quality control on the procedure of the potentiometric determinations, to obtain reliable data. We present here the methodology followed during the Cither 3 cruise, along WOCE section A14, using seawater sub-standards as quality control and validating the results with CO₂ reference materials.

MATERIAL AND METHODS

Data from the Cither 2 and Cither 3 cruises are used in this study. During Cither 2, WOCE section A17 was sampled from the R/V *Maurice Ewing*, between 4 January and 21 March, 1994 (Le Groupe Cither 2, 1996; Ríos *et al.*, in press). Cither 3 surveyed WOCE section A14 on board the R/V *L'Atalante*, from 13 January to 16 February 1995 (fig. 1).

Seawater samples for pH and alkalinity analyses were collected following the WOCE sequence. Flasks were filled to overflowing and immediately stoppered. A Metrohm 654 pH-meter with a Ross (Orion 8104) combined glass electrode was used to determine pH. Temperature at the time of measuring was checked with a platinum resistance Pt-100 probe to correct the effect of temperature on pH (Pérez and Fraga, 1987a). All pH values were normalized to a standard temperature of 15°C (pH₁₅). Alkalinity was measured using an automatic potentiometric titrator "Titrimo Metrohm", with a Metrohm 6.0233.100 combined glass electrode. Potentiometric titrations were carried out with hydrochloric acid ([HCl] = 0.1310) to a final pH of 4.44 (Pérez and Fraga, 1987b). Concentrations are given in $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ sw.

Alkalinity and pH electrodes were standardized daily, according to the following steps: (1) to calibrate the combined electrode with the pH 7.413 NBS buffer solution; (2) to check the electrode Nernstian response with a pH 4.008 NBS buffer solution, as described by Pérez and Fraga (1987a, b); (3) to adapt the electrode to the strong ionic strength of seawater by means of a pH 4.4

Además, los cálculos de C_T y pCO₂ obtenidos a partir de pH y alcalinidad determinados por el método potenciométrico, están afectados por desajustes producidos por las variaciones observadas en las calibraciones y los residuos del potencial de unión líquida de los electrodos. Es necesario tener en mente todas estas fuentes de error, eligiendo las constantes de disociación más convenientes y realizando un estricto control de calidad sobre el proceso de determinaciones potenciométricas, con objeto de obtener datos fiables. Presentamos aquí la metodología seguida durante el crucero Cither 3, a lo largo de la sección WOCE A14, usando agua de mar subestándar como control de calidad y validando los resultados con materiales de referencia de CO₂.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se usan en este estudio los datos de los cruceros Cither 2 y Cither 3. Durante el crucero Cither 2, la sección WOCE A17 fue muestreada a bordo del B/O *Maurice Ewing*, entre el 4 de enero y el 21 de marzo de 1994 (Le Groupe Cither 2, 1996; Ríos *et al.*, en prensa). El crucero Cither 3 examinó la sección WOCE A14 a bordo del B/O *L'Atalante*, del 13 de enero al 16 de febrero de 1995 (fig. 1).

Muestras de agua de mar para los análisis de pH y alcalinidad fueron recogidas siguiendo la secuencia WOCE. Los frascos fueron llenados hasta rebosar y tapados inmediatamente. Para determinar el pH se utilizó un pHmetro Metrohm 654 con un electrodo de vidrio combinado Ross (Orion 8104). La temperatura se midió al mismo tiempo con una resistencia de platino (Pt-100) para corregir el efecto de la temperatura sobre el pH (Pérez y Fraga, 1987a). Todos los valores de pH fueron normalizados a una temperatura estándar de 15°C (pH₁₅). La alcalinidad se midió con un valorador potenciométrico automático "Titrimo Metrohm", con un electrodo de vidrio combinado Metrohm 6.0233.100. Las valoraciones potenciométricas fueron llevadas a cabo con ácido clorhídrico ([HCl] = 0.1310) a pH final 4.44 (Pérez y

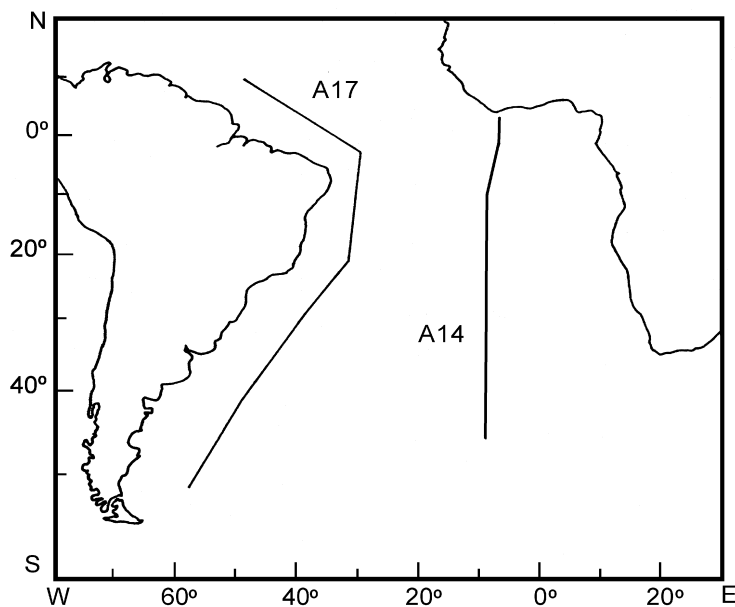


Figure 1. Track for WOCE sections A17 and A14 surveyed during the Cither 2 (1994) and Cither 3 (1995) cruises, respectively.

Figura 1. Recorrido de las secciones WOCE A17 y A14 examinadas durante los cruceros Cither 2 (1994) y Cither 3 (1995), respectivamente.

seawater buffer containing 4.0846 g of $C_8H_5KO_4$ and 1.52568 g of $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$ (borax) in 1 kg of CO_2 -free seawater.

To determine the systematic errors produced by variations on the residual liquid-junction potential, two titration curves, per week and electrode, were performed in CO_2 -free seawater acidified to pH 4 with hydrochloric acid (Culberson, 1981). The titration curves were linearized and the inverse slope obtained represents the apparent activity coefficient of hydrogen ions. The decimal logarithm difference between the apparent activity coefficients of our electrode and those given by Mehrbach *et al.* (1973) at the same salinity and temperature with their electrode represents the pH difference, which we will call here "Culberson". The final pH of alkalinity titrations will be corrected adding these differences,

Fraga, 1987b). Las concentraciones se dan en $\mu mol \cdot kg^{-1} sw$.

Los electrodos de alcalinidad y pH fueron estandarizados diariamente, de acuerdo con los siguientes pasos: (1) calibrar el electrodo combinado con una solución tampón de pH 7.413 NBS; (2) comprobar la respuesta Nernstiana del electrodo con una solución tampón de pH 4.008 NBS, como describieron Pérez y Fraga (1987a, b); (3) adaptar los electrodos a la fuerte fuerza iónica del agua de mar por medio de un tampón de agua de mar de pH 4.4 conteniendo 4.0846 g de $C_8H_5KO_4$ y 1.52568 g de $B_4O_7Na_2 \cdot 10H_2O$ (borax) en 1 kg de agua de mar libre de CO_2 .

Para determinar los errores sistemáticos producidos por las variaciones en los residuos del potencial de unión líquida, se realizaron dos curvas de valoración cada semana y con cada

which allows comparison with results obtained using Mehrbach's constants equations.

Surface seawater stored in 25-L plastic containers was used as pH and alkalinity "quasi-steady" seawater sub-standard (SSS). At each station, pH and alkalinity of this seawater sub-standard (pH_{SSS} and Alk_{SSS}) were measured before and after each series of samples. To check the procedure followed during pH and alkalinity determinations, samples of CO₂ reference material (hereafter, CRM) of batch 24 were also analyzed.

RESULTS

The data set arising from calibrations and SSS analysis carried out during the Cither 3 cruise (WOCE section A14) will be used in this work. From each calibration we get the pHis (pH isoelectric), that is, the pH recorded at zero potential. This pHis can vary because of: (1) real variations of the electrode, (2) changes in the buffer solutions, and/or (3) errors during calibration. The electrode varied from day to day as shown in figure 2. The same figure shows the pH_{SSS} trend just after each calibration. The same pattern was observed in both temporal variations.

The variation of pH_{SSS} for each station is presented in figure 3. We can observe that just after the calibration the pH_{SSS} is generally higher and pH_{SSS} decreases along the session of analysis. On the other hand, we assume a daily linear evolution of actual pH_{SSS} and that the variation during the same day is due to the change in the electrode behaviour. Two regressions can be calculated with the same slope but different y-intercept: one using all data and the other one using only seawater sub-standards measured just after the calibration (black points in fig. 3). The anomalies (&SSS) of each pH_{SSS} from the regression line, shown in figures 3 and 2, were used to correct the pH₁₅ obtained.

The pH time-course of SSS (open squares) and of CRM (black points) during the cruise followed the same trend, and showed maximum and minimum values simultaneously (fig. 4). The

electrode in sea water free of CO₂ acidified to a pH 4 with hydrochloric acid (Culberson, 1981). Las curvas de valoración fueron linealizadas y el inverso de la pendiente obtenida representa el coeficiente de actividad aparente de hidrogeniones. La diferencia del logaritmo decimal entre los coeficientes de actividad aparente de nuestro electrodo y los dados por Mehrbach *et al.* (1973) a la misma salinidad y temperatura con sus electrodos representa la diferencia de pH que aquí llamaremos "Culberson". El pH final de las valoraciones de la alcalinidad será corregido añadiendo estas diferencias, que permiten la comparación con los resultados obtenidos usando las ecuaciones de las constantes de Mehrbach.

Para pH y alcalinidad se usa como agua subestándar (SSS) "casi-estable", un agua de mar de superficie sin nutrientes almacenada en botellones plásticos de 25 L. En cada estación, se midieron pH y alcalinidad de este agua subestándar (pH_{SSS} y Alk_{SSS}) antes y después de cada serie de muestras. Para comprobar el procedimiento seguido durante las determinaciones de pH y alcalinidad, también se analizaron muestras de material de referencia de CO₂ (en el futuro CRM) del lote 24.

RESULTADOS

El conjunto de datos derivados de las calibraciones y de los análisis de SSS realizados durante el crucero Cither 3 (sección WOCE A14) serán usados en este trabajo. De cada calibración se obtuvo el pHis (pH isoelectrico), es decir, el pH registrado a potencial cero. Este pHis puede variar debido a: (1) variaciones reales en la respuesta del electrodo, (2) cambios en las soluciones tampón, y/o (3) errores durante la calibración. El electrodo varió de día a día como se muestra en la figura 2. La misma figura muestra la tendencia del pH_{SSS} justo después de cada calibración. El mismo patrón fue observado en ambas variaciones temporales.

La variación de pH_{SSS} para cada estación se presenta en la figura 3. Podemos observar que

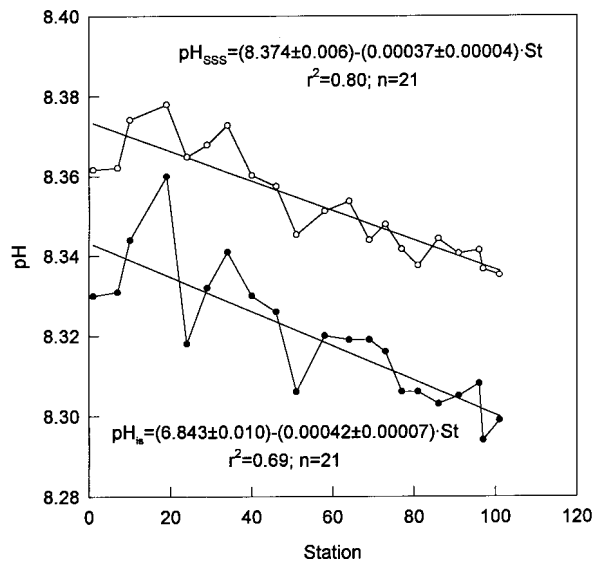


Figure 2. Time-course of pH_{ss} and pH_s during WOCE section A14 .
Figura 2. Distribución con el tiempo de pH_{ss} y pH_s durante la sección WOCE A14 .

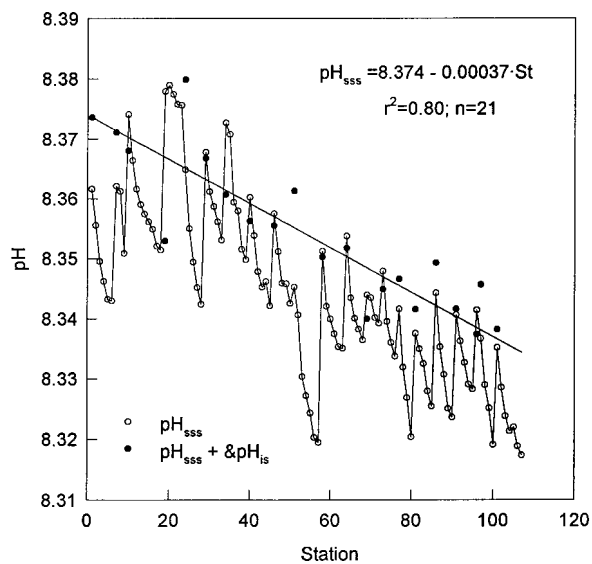


Figure 3. Station to station change of pH_{ss} during WOCE section A14 (open circles). Black points represent pH of seawater sub-standard measured just after the calibration.
Figura 3. Cambio del pH_{ss} estación a estación durante la sección WOCE A14 (círculos abiertos). Los puntos negros representan el pH del agua de mar subestándar medido justo después de cada calibración.

standard deviation of CRMs' pH is 0.009. Once CRMs' pH were corrected using the anomalies of SSS and Culberson (black diamond), the standard deviation became lower (0.004).

The same procedure was followed for alkalinity determinations. Figure 5 represents the variation of SSSs' alkalinity along the cruise. The anomalies from the equation were used to correct the alkalinity results. Determination of CRMs' alkalinity was made during the cruise to verify the alkalinity analyses. Figure 6 shows measured CRMs' alkalinity and after correction with Culberson curves and SSS anomalies. The standard deviations were 5.2 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ for CRM, 2.2 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ after correction with Culberson curves and 1.4 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ after subsequent correction with SSS anomalies.

To check the procedure described above, we used an oceanographic criteria to correct pH and alkalinity by means of nutrients. Figure 7 shows the vertical distributions of pH₁₅ and nitrate along WOCE section A14, where the expected good correlation between both variables was observed. To avoid problems with surface and intermediate waters (Antarctic Intermediate Water, South Atlantic Central Water), we used only the data set between 2500 and 3500 m where the North Atlantic Deep Water prevails. The relationship for 569 pairs of values using uncorrected pH₁₅ and nitrate yielded a slope of -0.0128 ± 0.0002 ($r^2 = 0.84$) and using corrected pH₁₅, following the above procedure, the slope was -0.0112 ± 0.0001 ($r^2 = 0.95$). Then, we calculated the pH₁₅ that should correspond to a fixed nitrate concentration of 24 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$, before and after correction:

$$\text{pH}_{15\text{cal,nc}} = \text{pH}_{15\text{meas,nc}} + 0.0128 \cdot (\text{NO}_{3\text{meas}} - 24)$$

$$\text{pH}_{15\text{cal,c}} = \text{pH}_{15\text{meas,c}} + 0.0112 \cdot (\text{NO}_{3\text{meas}} - 24)$$

The reference NO₃ concentration (24 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$) is the average value of the data set. The sub index *cal* means calculated; *meas*, measured; *nc*, uncorrected; and *c*, corrected.

The anomalies of uncorrected and corrected pH₁₅ with regard to the corresponding average of

justo después de cada calibración, el pH_{SSS} es generalmente más alto y el pH_{SSS} desciende a lo largo de la sesión de análisis. Por otro lado, asumimos una evolución linear diaria del pH_{SSS} real y que la variación durante el mismo día es debida al cambio en el comportamiento del electrodo. Se pueden calcular dos regresiones con la misma pendiente pero con diferente ordenada en el origen: una usando todos los datos y la otra usando solamente el agua subestándar medida justo después de cada calibración (puntos negros en la fig. 3). Las anomalías (&SSS) de cada pH_{SSS} a la línea de regresión, mostradas en las figuras 3 y 2, fueron usadas para corregir los pH₁₅ obtenidos.

La variación con el tiempo del pH del SSS (cuadrados abiertos) y de los CRM (puntos negros) a lo largo del crucero siguió la misma tendencia, y mostró los valores máximos y mínimos simultáneamente (fig. 4). La desviación estándar del pH de los CRMs es 0.009. Una vez corregidos los pH de los CRMs usando las anomalías de SSS y Culberson (rombos negros), la desviación estándar se hizo menor (0.004).

El mismo procedimiento fue seguido en las determinaciones de alcalinidad. La figura 5 representa la variación de la alcalinidad de los SSSs a lo largo del crucero. Las anomalías a la ecuación se usaron para corregir los resultados de alcalinidad. Durante el crucero se determinó la alcalinidad de los CRMs para verificar los análisis de alcalinidad. La figura 6 muestra las alcalinidades medidas a los CRMs y una vez corregidas con las curvas de Culberson y con las anomalías de SSS. Las desviaciones estándar fueron 5.2 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ para los CRMs, 2.2 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ después de corregirlos con las curvas de Culberson y 1.4 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ tras la posterior corrección con las anomalías de SSS.

Con objeto de comprobar el procedimiento descrito arriba, hemos usado un criterio oceanográfico para corregir el pH y la alcalinidad por medio de nutrientes. La figura 7 muestra la distribución vertical de pH₁₅ y nitrate a lo largo de la sección WOCE A14, donde se observa la esperada buena correlación entre ambas variables. Para

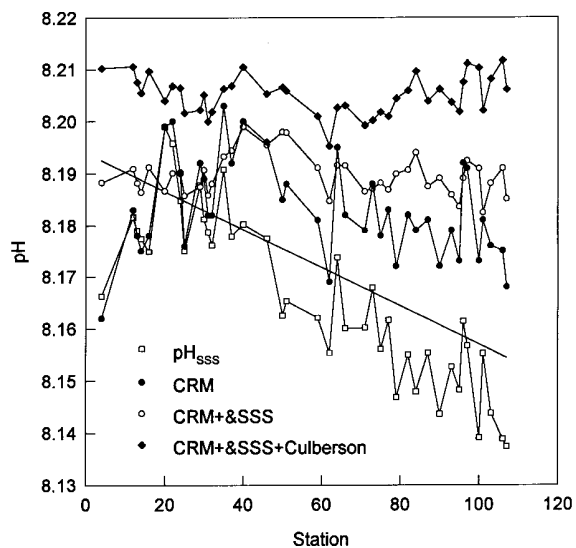


Figure 4. pH time-course of SSS (open squares), CRM (black points), CRM corrected with SSS anomalies (open circles) and CRM corrected with SSS anomalies and Culberson curves (black diamonds).

Figura 4. Distribución con el tiempo del pH de SSS (cuadrados abiertos), CRM (puntos negros), CRM corregido con las anomalías de SSS (círculos abiertos) y CRM corregidos con las anomalías de SSS y las curvas de Culberson (rombos negros).

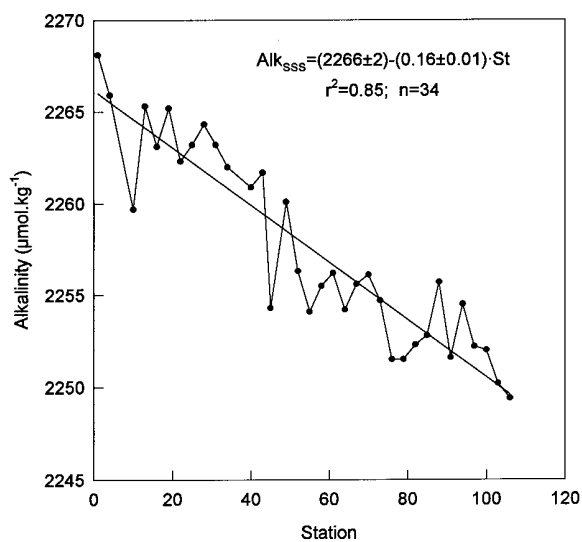


Figure 5. Variation of SSSs' alkalinity along WOCE section A14.

Figura 5. Variaciones de la alcalinidad del SSS a lo largo de la sección WOCE

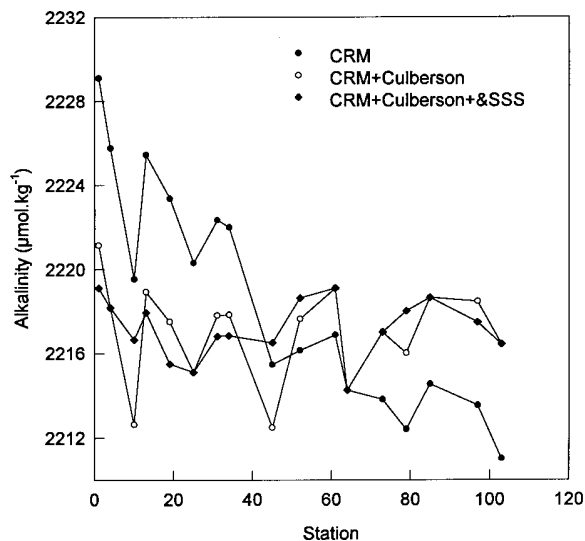


Figure 6. Alkalinity time-course of CRM (black points), CRM corrected with Culberson curves (open circles) and CRM corrected with Culberson curves and SSS anomalies (black diamonds).

Figura 6. Distribución con el tiempo de la alcalinidad de CRM (puntos negros), CRM corregido con las curvas de Culberson (círculos abiertos) y CRM corregidos con las curvas de Culberson y las anomalías de SSS (rombos negros).

calculated pH_{15} are shown in figure 8. Although we used a set of 569 data, we have only represented the mean value for each station to simplify the figure. The standard deviation of the anomalies using uncorrected pH_{15} (open circles) is 0.010. When anomalies were calculated with corrected pH_{15} (black points), the standard deviation became lower (0.004), showing the same deviation than corrected with the SSS anomalies.

Oceanographic corrections were also performed with alkalinity. The vertical distribution of normalized alkalinity and silicate along WOCE section A14 (fig. 9) also shows good correlation between both variables. As for pH_{15} and nitrate, we only used a set of 205 data between 2500 and 3500 m. The relationship between normalized alkalinity and silicate using uncorrected alkalinity data was 0.536 ± 0.023 ($r^2 = 0.73$). The slope obtained for the alkalinity data once corrected, as

evitar problemas con aguas superficiales e intermedias (Agua Intermedia Antártica, Agua Central Sudatlántica), hemos usado solamente el grupo de datos entre 2500 y 3500 m, donde se sitúa el Agua Profunda Noratlántica. La relación para los 569 pares de valores usando los pH_{15} y nitratos sin corregir produjeron una pendiente de -0.0128 ± 0.0002 ($r^2 = 0.84$) y usando los pH_{15} , siguiendo el proceso descrito anteriormente, la pendiente fue -0.0112 ± 0.0001 ($r^2 = 0.95$). Entonces, calculamos el pH_{15} que debería corresponder a una concentración de nitrato de $24 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, antes y después de la corrección:

$$pH_{15\text{cal,nc}} = pH_{15\text{meas,nc}} + 0.0128 \cdot (\text{NO}_{3\text{meas}} - 24)$$

$$pH_{15\text{cal,c}} = pH_{15\text{meas,c}} + 0.0112 \cdot (\text{NO}_{3\text{meas}} - 24)$$

La concentración de NO_3 de referencia ($24 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) es el valor medio del conjunto de

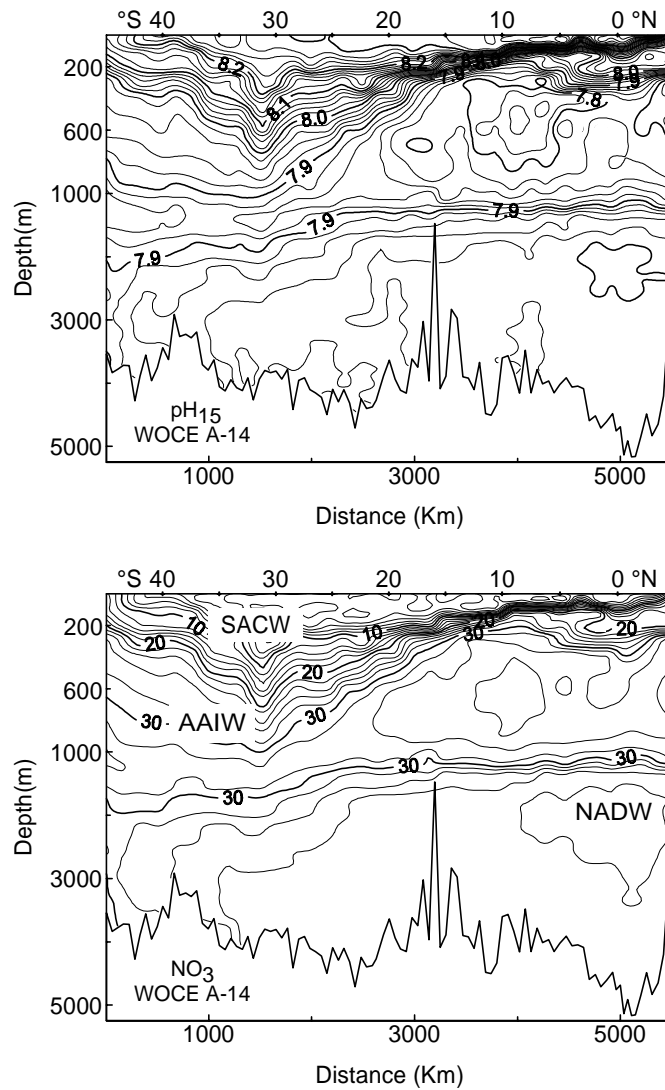


Figure 7. Distribution of pH₁₅ and nitrate in a vertical section along WOCE A14.

Figura 7. Distribución de pH₁₅ y nitrato en una sección vertical a lo largo de WOCE A14.

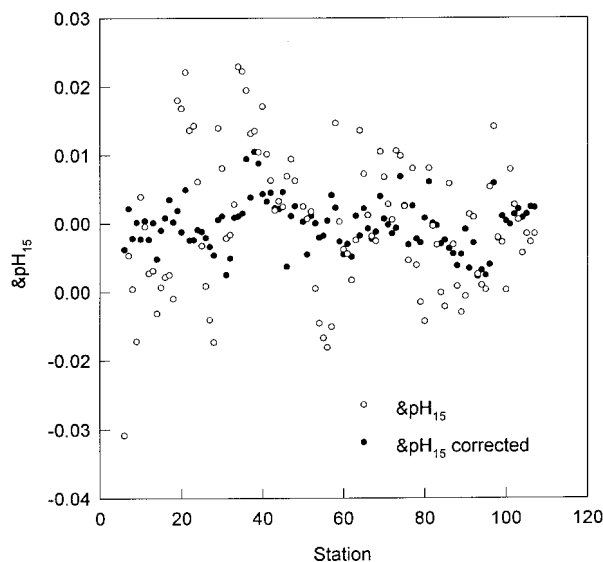


Figure 8. Anomalies of uncorrected (open circles) and corrected (black points) pH₁₅ with regard to the corresponding average calculated pH₁₅ (see text for details).

Figura 8. Anomalías de pH₁₅ no corregido (círculos abiertos) y corregido (puntos negros) con relación al correspondiente pH₁₅ medio calculado (ver detalles en el texto).

explained before, is 0.501 ± 0.019 ($r^2 = 0.78$). By calculating the alkalinity that should correspond to a reference silicate ($50 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), we obtained the alkalinity anomalies regarding the average alkalinity (fig. 10). We can also see how the standard deviation decreases when alkalinity data are corrected, as occurs in the case of pH₁₅.

Total inorganic carbon and pCO₂ were calculated from alkalinity and pH₁₅ measured during the cruise, using the equations for the oceanic carbon system (Mehrbach *et al.*, 1973; Weiss, 1974). We have used the boric acid constants reported by Lyman (1956). To check the accuracy and consistency of our measurements, the primary standard (CRM) was used during the cruise. As shown before, pH₁₅ and alkalinity determinations of CRM were performed and, after correction, following the procedure explained before, C_T and pCO₂ were calculated. The CRM results for pH₁₅,

los datos. El subíndice *cal* significa calculado; el *meas*, medido; el *nc*, no corregido; y el *c*, corregido.

Las anomalías de pH₁₅ corregidas y no corregidas respecto a la media correspondiente del pH₁₅ calculado se muestran en la figura 8. Aunque hemos usado un conjunto de 569 datos, solamente hemos representado el valor medio de cada estación con objeto de simplificar la figura. La desviación estándar de las anomalías usando el pH₁₅ no corregido (círculos abiertos) es 0.010. Cuando las anomalías son calculadas con pH₁₅ corregido (puntos negros), la desviación estándar se vuelve menor (0.004), mostrando la misma desviación que los corregidos con las anomalías de SSS.

Asimismo, se realizaron correcciones oceanográficas con la alcalinidad. La distribución vertical de la alcalinidad normalizada y silicato a lo largo de la sección WOCE A14 (fig. 9) también

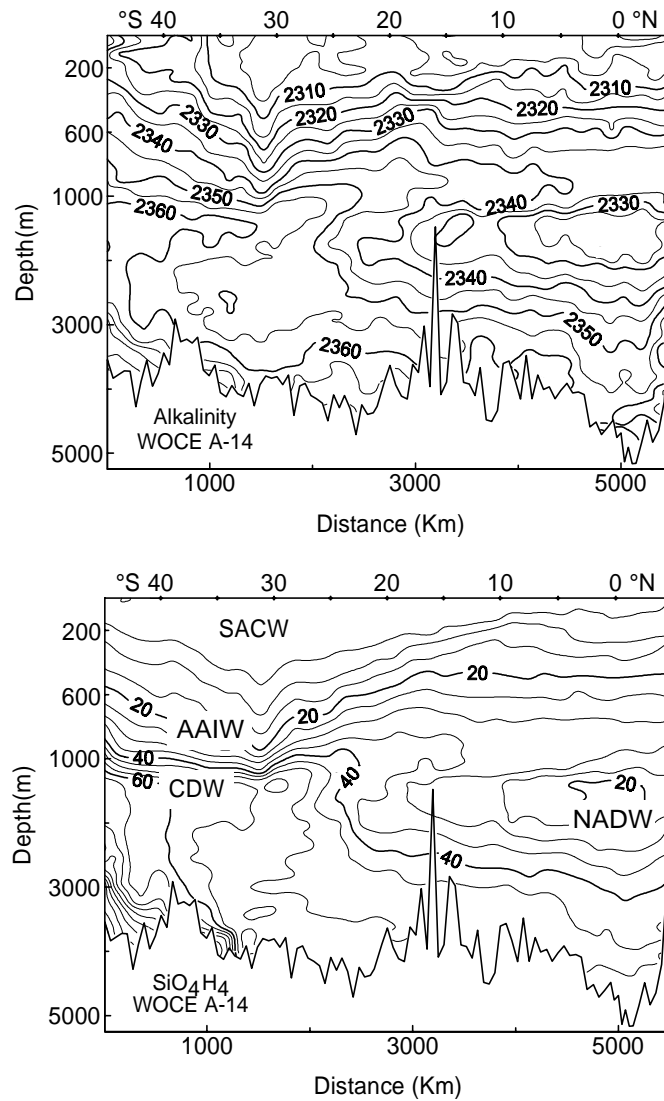


Figure 9. Distribution of normalized (to salinity of 35 PSS) alkalinity and silicate in a vertical section along WOCE A14.

Figura 9. Distribución de alcalinidad normalizada (a salinidad 35 PSS) y silicato en una sección vertical a lo largo de WOCE A14.

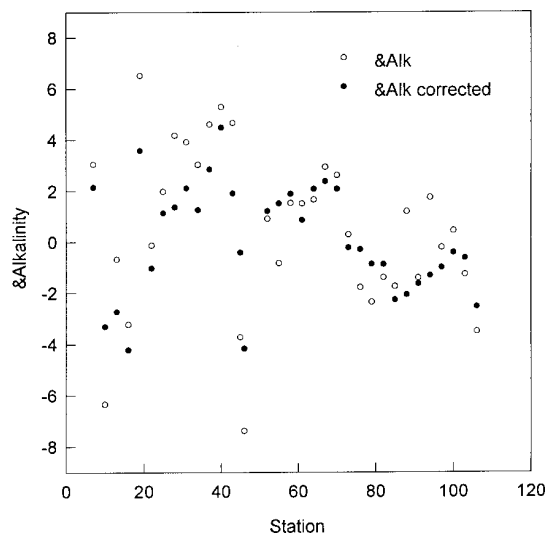


Figure 10. Anomalies of uncorrected (open circles) and corrected (black points) alkalinity with regard to the corresponding average of calculated alkalinity (see text for details).

Figura 10. Anomalías de alcalinidad no corregida (círculos abiertos) y corregida (puntos negros) con relación a la correspondiente alcalinidad media calculada (ver detalles en el texto).

alkalinity, C_T and pCO_2 (table 1) have been averaged for each station. Silicate and phosphate contribute to increase the total alkalinity (Millero, 1995), especially in deep waters where concentrations are high. As C_T was calculated using pH_{15} and alkalinity, the effect of silicate and phosphate has been subtracted in all oceanic samples and CRMs (table 1). The values assigned by Dickson to batch 24 for silicate and phosphate were 0.81 and $0.53 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectively.

DISCUSSION

Twice during the cruise the whole set of oceanographic bottles were fired at the same depth (3000 m). The standard deviations for pH_{15} determinations were 0.002 in both cases. However, for alkalinity analysis, the standard deviations were 1.4 and 0.7, respectively. These values are close to the standard deviations shown in table 1 for the CRM samples.

presenta una buena correlación entre ambas variables. Al igual que en el caso de pH_{15} y nitrato, hemos usado solamente un conjunto de 205 datos correspondientes a los niveles comprendidos entre 2500 y 3500 m. La relación entre la alcalinidad normalizada y el silicato, usando los datos de alcalinidad sin corregir, fue 0.536 ± 0.023 ($r^2 = 0.73$). La pendiente obtenida para los datos de alcalinidad una vez corregidos, como se explicó anteriormente, es 0.501 ± 0.019 ($r^2 = 0.78$). Calculando la alcalinidad que debería corresponder a un silicato de referencia ($50 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), obtuvimos las anomalías de alcalinidad con relación a la media de la alcalinidad (fig. 10). Podemos también observar cómo la desviación estándar descende cuando se corrigen los datos de alcalinidad, como ocurre en el caso de pH_{15} .

El carbono inorgánico total y el pCO_2 se calcularon a partir de la alcalinidad y el pH_{15} medidos durante el crucero, usando las ecuaciones para el sistema del carbono oceánico

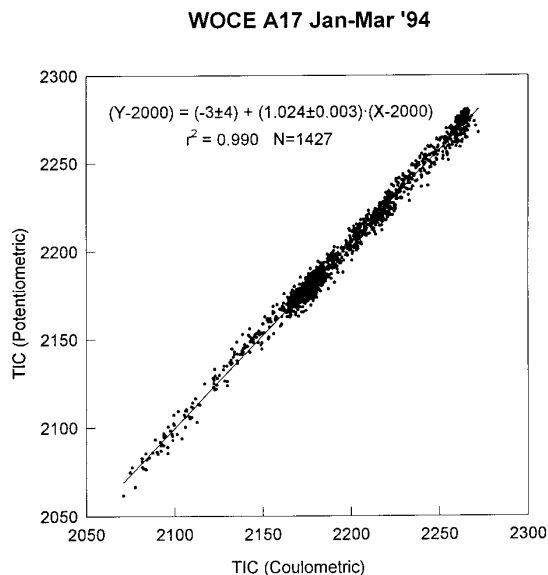


Figure 11. Relationship between potentiometric and coulometric total inorganic carbon during WOCE section A17.

Figura 11. Relación entre carbono inorgánico total potenciométrico y coulométrico durante la sección WOCE A17.

To check the consistency and accuracy of our results, we compared our CRM analysis (table 1) with certified values assigned to this batch 24 and those obtained by other analyses. The pH at SWS scale on CRM (batch 24) was determined on the same cruise by González-Dávila from the University of Las Palmas at Gran Canaria. The transformation of pH SWS at 25°C to pH NBS at 15°C gave a value of 8.203, which is similar to the 8.206 ± 0.004 obtained in this work. Millero *et al.* (1998) have assigned $2215.8 \pm 1.3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ to the CRMs' alkalinity (batch 24). Our analyses yielded $2217.2 \pm 1.4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, which is coincident. Regarding the total inorganic carbon, once subtracting the phosphate and silicate effect we obtained $1987.8 \pm 2.2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, which is coincident with the value certified by Dickson for batch 24 ($1987.55 \mu\text{mol.kg}^{-1}$).

Total inorganic carbon data obtained with the potentiometric method and corrected following the procedure explained here, have been

(Mehrbach *et al.*, 1973; Weiss, 1974). Se usaron las constantes del ácido bórico publicadas por Lyman (1956). Para comprobar la exactitud y consistencia de nuestras medidas, a lo largo del crucero se utilizó el estándar primario (CRM). Como se mostró anteriormente, se realizaron determinaciones de pH_{15} y alcalinidad de los CRMs, y después de las correcciones, siguiendo el procedimiento explicado antes, se calcularon C_T y pCO_2 . Los resultados del CRM para pH_{15} , alcalinidad, C_T y pCO_2 (tabla 1) han sido promediados para cada estación. Silicato y fosfato contribuyen a incrementar la alcalinidad total (Millero, 1995), especialmente en aguas profundas donde las concentraciones son altas. Teniendo en cuenta que el C_T fue calculado usando pH_{15} y alcalinidad, el efecto de silicato y fosfato se ha restado en todas las muestras oceánicas y en los CRMs (tabla 1). Los valores asignados por Dickson al lote 24 para silicato y fosfato, fueron 0.81 y $0.53 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, respectivamente.

Table 1. pH₁₅, alkalinity, pCO₂, C_T and C_T corrected by the phosphate and silicate effect on CO₂ reference material (batch 24).**Tabla 1.** pH₁₅, alcalinidad, pCO₂, C_T y C_T corregida por el efecto del fosfato y silicato del material de referencia de CO₂ (lote 24).

Station	pH ₁₅	Alk ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)	C _T + ϵ (PO ₄ , SiO ₄) ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)	C _T ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$)	pCO ₂ (μatm)
1	8.211	2219	1987.7	1987.0	345.0
4	8.210	2218	1987.3	1986.6	345.8
10	8.211	2217	1985.4	1984.7	344.6
13	8.208	2218	1988.4	1987.7	348.3
19	8.204	2215	1987.7	1987.0	351.0
25	8.202	2215	1988.6	1988.0	353.5
31	8.205	2217	1988.7	1988.0	350.7
34	8.207	2217	1987.8	1987.2	349.0
45	8.206	2217	1988.0	1987.3	349.9
52	8.206	2219	1989.8	1989.1	349.9
61	8.195	2219	1995.5	1994.9	360.5
64	8.203	2214	1987.3	1986.7	352.4
73	8.200	2217	1991.1	1990.4	355.1
79	8.204	2218	1990.0	1989.3	351.3
85	8.210	2219	1987.9	1987.3	346.3
97	8.211	2217	1986.2	1985.5	344.9
103	8.208	2216	1986.7	1986.0	347.5
Average	8.206	2217.2	1988.5	1987.8	349.7
STD	0.004	1.4	2.2	2.2	4.0

compared with total inorganic carbon directly measured with the coulometric method (Ríos *et al.*, in press) during the Cither 2 cruise, along WOCE section A17. There is a very good correlation between both potentiometric and coulometric C_T (fig. 11). The average difference between calculated C_T using Mehrbach's equations and measured C_T is $1.6 \pm 4.4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$. When the

DISCUSIÓN

Dos veces durante el crucero, todas las botellas oceanográficas fueron cerradas a la misma profundidad (3000 m). La desviación estándar para las determinaciones de pH₁₅ fue 0.002 en ambos casos. Sin embargo, para los análisis de alcalinidad, las desviaciones estándar fueron 1.4 y

new constants of Roy *et al.* (1993) are used, the average difference became higher ($2.8 \pm 4.4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$). During Cither 2, underway pCO_2 measurements were performed (Chipman, 1996), and pCO_2 from potentiometric surface determinations of pH_{15} and alkalinity was calculated (Ríos and Rosón, 1996). Figure 12 compares the surface distribution of measured and calculated pCO_2 . The average difference is $1 \pm 7 \mu\text{atm}$ using Mehrbach's constants while the average difference became higher (10 ± 7) using Roy's constants. On the other hand, it is interesting to note that calculated pCO_2 arises from a discrete analysis, while underway pCO_2 represents time-average value; for this reason, the standard deviation is higher than expected. In view of the comparison between measured and calculated C_T and pCO_2 using different sets of equations, we find Mehrbach's equations more suitable.

Once the process of quality control is performed over our pH data, analyzed using the potentiometric method on the NBS scale, the accuracy is ± 0.004 . This accuracy is similar to those found using the spectrophotometer method (Clayton *et al.*, 1995; Del Valls and Dickson, 1998), even though this method does not require posterior refits.

CONCLUSIONS

Simultaneous determinations of C_T and pCO_2 during WOCE section A17, together with the checking of CRMs, have reinforced confidence in our simple and fast potentiometric methodology; alkalinity determinations take only about 3 minutes and pH measurements just the time of sample stabilization. In addition, this methodology does not need thermostatization. Good lab-practice and the systematic measurements of seawater standards (SSS), stored in a big container, to correct pH and alkalinity measurements are required. Moreover, using reference material of certified C_T , alkalinity and nutrient concentrations can substitute Culberson's curves to correct the offsets between stations.

0.7, respectivamente. Estos valores son muy próximos a las desviaciones estándar mostradas en la tabla 1 para las muestras de CRM.

Con objeto de comparar la consistencia y exactitud de nuestros resultados, hemos comparado nuestros análisis de CRM (tabla 1) con los valores certificados asignados a este lote 24 y con los obtenidos por otros análisis. Durante la segunda parte de la campaña Cither 3, a lo largo de la sección WOCE A13, el Dr. González-Dávila de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria midió pH en la escala SWS a muestras de CRM (lote 24). La transformación del pH SWS a 25°C a pH NBS a 15°C dio un valor de 8.203, el cual es similar al 8.206 ± 0.004 obtenido en este trabajo. Una concentración de $2215.8 \pm 1.3 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ fue asignada a la alcalinidad de los CRMs (lote 24). Nuestros análisis dieron una concentración de $2217.2 \pm 1.4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ que es coincidente. Con relación al carbono inorgánico total, una vez sustraído el efecto del fosfato y silicato, obtuvimos una concentración de $1987.8 \pm 2.2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$, la cual es coincidente con el valor certificado por Dickson para el lote 24 ($1987.55 \mu\text{mol.kg}^{-1}$).

Los datos de carbono inorgánico total obtenidos con el método potenciométrico y corregidos siguiendo el procedimiento explicado aquí, han sido comparados con el método coulométrico (Ríos *et al.*, en prensa) durante el crucero Cither 2, a lo largo de la sección WOCE A17. Existe una muy buena correlación entre ambos C_T potenciométrico y coulométrico (fig. 11). La diferencia media entre el C_T calculado usando las ecuaciones de Mehrbach y el C_T medido es $1.6 \pm 4.4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$. Cuando se usan las nuevas constantes de Roy *et al.* (1993), la diferencia media se hace mayor ($2.8 \pm 4.4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$). Durante Cither 2, se realizaron medidas de pCO_2 superficiales en continuo (Chipman, 1996), y se calculó la pCO_2 en superficie a partir de las determinaciones potenciométricas de pH_{15} y alcalinidad (Ríos y Rosón, 1996). En la figura 12 se compara la distribución de pCO_2 medida y calculada. La diferencia media es $1 \pm 7 \mu\text{atm}$ usando las constantes de Mehrbach, mientras que la

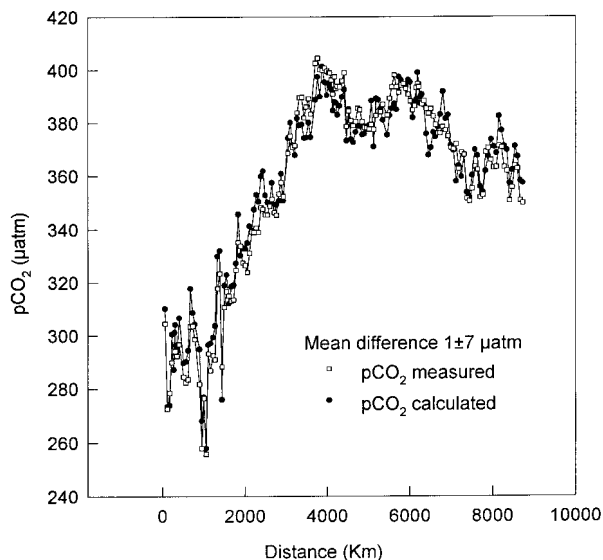


Figure 12. Relationship between measured and calculated surface pCO₂ along WOCE section A17.
Figura 12. Relación entre pCO₂ de superficie medido y calculado a lo largo de la sección WOCE A17.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by CICYT (grant number ANT94-1168-E) and IFREMER (University contract number 94-1430-087). We thank G. Rosón and T. Rellán for the pH and alkalinity measurements during the Cither 2 and 3 cruises, respectively; L.S. Bingler and L. Arlen, who were in charge of the C_T coulometric measurements during Cither 2; D.W. Chipman, who installed the underway pCO₂ instrument aboard the R/V *Maurice Ewing* and processed the pCO₂ data of the Cither 2 cruise; X.A. Álvarez-Salgado and M.J. Pazó for the nutrient measurements during the Cither 3 cruise; and X.A. Álvarez-Salgado for his valuable comments and the revision of this manuscript.

REFERENCES

Chipman, D.W. (1996). Surface pCO₂. Recueil de données. Vol. 1: Mesures "En route" Paramètres Météorologiques, Bathymétrie et Courantométrie Doppler. Rapport Interne LPO (96-01).

diferencia media se hace mayor (10 ± 7) usando las de Roy. Por otro lado, es interesante resaltar que la pCO₂ calculada proviene de análisis discretos, mientras que la pCO₂ medida representa un valor promediado en tiempo y, por esta razón, la desviación estándar es más alta que la esperada. A la vista de las comparaciones entre C_T y pCO₂ medidos y calculados usando diferentes conjuntos de ecuaciones, encontramos que las ecuaciones de Mehrbach son las más convenientes.

Una vez realizado el proceso de control de calidad sobre nuestros datos de pH, analizados usando el método potenciométrico en la escala NBS, la exactitud es ± 0.004 . Esta exactitud es similar a las encontradas midiendo el pH mediante el método espectrofotométrico (Clayton *et al.*, 1995; Del Valls y Dickson, 1998), si bien este método no requiere de reajustes posteriores.

CONCLUSIONES

Determinaciones simultáneas de C_T y pCO₂ durante la sección WOCE A17, junto con las comprobaciones de los CRMs, han reforzado la

- Clayton, T.D., Byrne, R.H., Breland, J.A., Feely, R.A., Millero, F.J., Campbell, D.M., Murphy, P.P. and Lamb, M.F. (1995). The role of pH measurements in modern oceanic CO₂-system characterizations: Precision and thermodynamic consistency. *Deep-Sea Res.*, 42: 411–429.
- Culberson, C.H. (1981). Direct potentiometry in marine electrochemistry. In: Whitfield and Jagner (eds.), *Marine Electrochemistry*. J. Wiley, 522 pp.
- Del Valls, T.A. and Dickson, A.G. (1998). The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (“tris”) in synthetic sea water. *Deep-Sea Res.*, 45: 1541–1554.
- Dickson, A.G. and Millero, F.J. (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Res.*, 34: 1733–1743.
- Goyet, C. and Poisson, A. (1989). New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep-Sea Res.*, 36: 1635–1654.
- Hansson, I. (1973). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. *Deep-Sea Res.*, 20: 461–478.
- Le Groupe Cither 2 (1996). *Campagne CITHER 2 R/V Maurice Ewing* (4 Janvier–27 Mars 1994). Recueil de données. *Campagnes Oceanographiques Françaises. IFREMER, Vol. 3: Traceurs Géochimiques*.
- Lee, K. and Millero, F.J. (1995). Thermodynamic studies of the carbonate system in seawater. *Deep-Sea Res.*, 42: 2035–2061.
- Lyman, J. (1956). *Buffer Mechanism of Seawater*. Ph.D. thesis, University of California, Los Angeles, 196 pp.
- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E. and Pytkowicz, R.M. (1973). Measurements of the apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.*, 18: 897–907.
- Millero, F.J. (1979). The thermodynamics of the carbonic acid system in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1651–1661.
- Millero, F.J. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 661–677.
- Millero, F.J., Lee, K. and Roche, M. (1998). Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Mar. Chem.*, 60: 111–130.
- Pérez, F.F. and Fraga, F. (1987a). The pH measurements in seawater on NBS scale. *Mar. Chem.*, 21: 315–327.

confianza en nuestra sencilla y rápida metodología potenciométrica. Las determinaciones de alcalinidad consumen sólo alrededor de 3 minutos y las medidas de pH justo el tiempo de estabilización de la muestra. Además, esta metodología no necesita termostatación. Se requiere una buena práctica de laboratorio y medidas sistemáticas de agua de mar subestándar (SSS), almacenada en un bidón. Por otra parte, usando material de referencia que certifique las concentraciones de C_T, alcalinidad y nutrientes, se pueden sustituir las curvas de Culberson para corregir los desajustes entre estaciones.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por CICYT (proyecto número ANT94-1168-E) y por IFREMER (contrato universitario número 94-1430-087). Queremos agradecer a G. Rosón y T. Rellán las medidas de pH y alcalinidad durante los cruceros Cither 2 y 3, respectivamente; a L.S. Bingler y L. Arlen, quienes estuvieron encargadas de las medidas del C_T coulométrico durante Cither 2; a D.W. Chipman, quien instaló el equipo de medida de pCO₂ superficial en continuo a bordo del B/O *Maurice Ewing* y procesó los datos de pCO₂ del crucero Cither 2; a X.A. Álvarez-Salgado y M.J. Pazó las medidas de nutrientes durante el crucero Cither 3; y a X.A. Álvarez-Salgado sus valiosos comentarios y la revisión de este manuscrito.

Traducido al español por los autores.

- Pérez, F.F. and Fraga, F. (1987b). A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. *Mar. Chem.*, 21: 169–182.
- Ríos, A.F. and Rosón, G. (1996). Surface pCO₂. Recueil de données. Vol. 3: *Tracerus Géochimiques. Rapport Interne LPO (96-02)*.
- Ríos, A.F., Bingler, L.S., Wallace, D., Chipman, D.W., Álvarez-Salgado, X.A., Arlen, L., Rosón, G., Castro, C.G. and Johnson, K. Carbon dioxide results obtained during the R/V *Maurice Ewing* cruise in the South Atlantic (WOCE section A17).

Ríos and Pérez: Potentiometric determinations of the CO₂ oceanic system

- Carbon Dioxide Information Acquisition Center (CDIAC), Oak Ridge, TN (in press).
- Roy, R.N., Roy, L.N., Vogel, K.M., Porter-Moore, C., Pearson, T., Good, C.E., Millero, F.J. and Campbell, D.M. (1993). The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Mar. Chem.*, 44: 249–267.
- Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J.G., Chipman, D.W. and Sutherland, S.C. (1993). Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study. *Global Biogeochem. Cycles*, 7: 843–878.
- Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, 2: 203–215.