



# GO-SHIP Wiederholung der Hydrographie Nährstoffhandbuch: Das Präzise und Genaue Bestimmung gelöster Stoffe Anorganische Nährstoffe im Meerwasser, Verwendung der kontinuierlichen Flussanalyse Methoden

Susan Becker<sup>1\*</sup>, Michio Aoyama<sup>2,3</sup>, E. Malcolm S. Woodward<sup>4</sup> Stephen , Karel Bakker<sup>5,6</sup> , Coverly<sup>7</sup>, Claire Mahaffey<sup>8</sup> und Toste Tanhua<sup>9</sup>

## OPEN ACCESS

### Bearbeitet von:

Julia Hermes,  
Südafrikanische Umwelt  
Beobachtungsnetzwerk (SAEON),  
Südafrika

### Rezensiert von:

Ana M. Aguilar Islas,  
University of Alaska Fairbanks,  
Vereinigte Staaten  
Edward Mawji,  
Universität Southampton,  
Großbritannien

### \*Korrespondenz: Susan

Becker  
sbecker@ucsd.edu

### Fachbereich:

Dieser Artikel wurde eingereicht an  
Ocean Observation, ein  
Abschnitt der Zeitschrift  
Grenzen in der Meereswissenschaft

**Eingegangen:** 09. Juli 2020

**Angenommen:** 07. Oktober 2020

**Veröffentlicht:** 30. Oktober 2020

### Zitat:

Becker S, Aoyama M,  
Woodward EMS, Bakker K,  
Coverly S, Mahaffey C und Tanhua T  
(2020) GO-SHIP Wiederholungshydrographie  
Nährstoffhandbuch: Das Präzise  
und genaue Bestimmung  
von gelösten anorganischen Nährstoffen im  
Meerwasser unter Verwendung kontinuierlicher  
Durchflussanalysemethoden.  
Vorderseite. Mar. Sci. 7:581790.  
doi: 10.3389/fmars.2020.581790

<sup>1</sup> Scripps Institution of Oceanography, UC San Diego, San Diego, CA, Vereinigte Staaten,  
(RIGC), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), Yokosuka, Japan,  
Isotope und Umweltdynamik (CRIED), Universität Tsukuba, Tsukuba, Japan,  
Plymouth, Vereinigtes Königreich, <sup>5</sup> Abteilung für Ozeansysteme, Königliches Niederländisches Institut für Meeresforschung (NIOZ), Den  
Burg, Niederlande, of <sup>6</sup> Universität Utrecht, Den Burg, Niederlande, <sup>7</sup> BLTEC Korea Limited., Seoul, Südkorea, <sup>8</sup> Abteilung  
Earth, Ocean and Ecological Sciences, School of Environmental Sciences, University of Liverpool, Liverpool,  
Großbritannien, <sup>9</sup> GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel, Kiel, Deutschland

<sup>2</sup> Forschungsinstitut für globalen Wandel  
<sup>3</sup> Zentrum für Forschung in

<sup>4</sup> Plymouth Marine Laboratory,

Das GO-SHIP-Nährstoffhandbuch deckt alle Aspekte der Nährstoffanalyse von der grundlegenden Probenentnahme und -lagerung ab, insbesondere für die kontinuierliche Durchflussanalyse mit einem automatischen Analysegerät, und beschreibt einige spezifische Nährstoffmethoden für Nitrat, Nitrit, Silikat, Phosphat und Ammonium, die verwendet werden von vielen Laboren, die auf See Analysen durchführen und hydrografische Abschnitte auf der ganzen Welt wiederholen. Der Schwerpunkt liegt auf segmentierten Durchflussanalysatoren und nicht auf Durchflussinjektionsanalysatoren. Es deckt außerdem bewährte Laborpraktiken ab, einschließlich Verfahren zur Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung (QC/QA), um die besten Ergebnisse zu erzielen, und schlägt Protokolle für die Verwendung von Referenzmaterialien (RM) und zertifizierten Referenzmaterialien (CRMs) vor.

**Schlüsselwörter:** Nährstoffe, Best Practices, GO-SHIP, Methodik, Referenzmaterialien, Hydrographie und Tracer

## EINFÜHRUNG

Die Verfügbarkeit anorganischer Makronährstoffe {Nitrat (NO<sub>3</sub>), Phosphat (PO<sub>4</sub>), Kieselsäure [Si(OH)<sub>4</sub>] , allgemein als „Silikat“ bezeichnet, Ammonium (NH<sub>4</sub>) und Nitrit (NO<sub>2</sub>)} in den oberen Meeresschichten ist häufig begrenzt und reguliert die Menge an organischem Kohlenstoff, die durch Phytoplankton gebunden wird, und stellt damit einen wichtigen Kontrollmechanismus des Kohlenstoff- und biogeochemischen Kreislaufs dar. Es gibt eine Reihe biogeografischer Regionen im offenen Ozean, die durch unterschiedliche Makronährstoffregime gekennzeichnet sind, die das Wachstum von Phytoplankton entweder dauerhaft oder saisonal begrenzen (Moore, 2016). Die genaue Messung zeitlicher Veränderungen der Makronährstoffkonzentrationen ist von entscheidender Bedeutung, um die biologischen Nettoproduktions- und Exportströme einzuschränken, Veränderungen in biogeografischen Regimen zu erkennen und Eutrophierungsphänomene zu überwachen. Für Arbeiten im offenen Meer sollte eine analytische Genauigkeit von 1 % im Rahmen des Global Ocean Ship-based Hydrographic Investigations Program (GO-SHIP) angestrebt werden (Talley et al., 2016; Sloyan et al., 2019) , um eine zuverlässige Quantifizierung dekadischer Trends im zu ermöglichen

tiefer Ozean. Durch sekundäre Qualitätskontrollverfahren (QC), die in den GLODAP- und CARINA-Projekten implementiert wurden, wurde eine interne Konsistenz der Nährstoffdaten in der Größenordnung von 1–3 % erreicht (Tanhua et al., 2010).

Die Geochemical Ocean Sections Study (GEOSECS) war in den 1970er Jahren einer der ersten Versuche, eine globale Untersuchung chemischer, isotopischer und radiochemischer Tracer in den Weltmeeren durchzuführen. Seitdem gab es zahlreiche internationale Kooperationen zur Kartierung und Untersuchung verschiedener chemischer, physikalischer und biologischer Aspekte der Ozeane. Zu diesen Programmen gehören die Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) Ende der 80er Jahre, das World Ocean Circulation Experiment (WOCE) Mitte bis Ende der 90er Jahre sowie die aktuellen globalen Programme einschließlich Climate Variability and Predictability (CLIVAR), GEOTRACES und GO-SCHIFF. Zusätzlich zu diesen großen internationalen Bemühungen gibt es weiterhin viele andere Programme, die von einzelnen Labors und Ländern geleitet werden, um bestimmte Bereiche und Prozesse in den Weltmeeren zu untersuchen, einschließlich Ozean-Zeitreihenstationen und Transekten.

All diese Bemühungen haben zu umfangreichen Datensynthesestudien geführt, darunter Kohlendioxid im Atlantischen Ozean (CARINA, Key et al., 2010), Kohlenstoff im Inneren des Pazifischen Ozeans (PACIFICA, Suzuki et al., 2013), GLODAPv1 (Key et al., 2004) und GLODAPv2 (GLODAPv2; Olsen et al., 2016, 2019). Diese Studien umfassen Analysen verschiedener internationaler Labore. Es ist unbedingt erforderlich, dass die von den verschiedenen Labors erstellten Datensätze vergleichbar sind und dass zeitliche oder räumliche Konzentrationsunterschiede real und keine Artefakte unterschiedlicher Methoden, Standards oder Instrumente sind. Um die Vergleichbarkeit von Nährstoffdatensätzen zu überprüfen, wurden mehrere Vergleichstests zwischen Labors durchgeführt (Organisation der Vereinten Nationen für Erziehung, Wissenschaft und Kultur, UNESCO, 1965, 1967; Internationaler Rat für Meeresforschung [ICES], 1967), 1977; Kirkwood et al., 1991; Aminot und Kirkwood, 1995). Es gibt im Handel erhältliche Standardlösungen für Nährstoffe, z. B. OSIL1 und andere Programme bieten Standardlösungen für Nährstoffe an, die es Laboren ermöglichen, ihre Methoden zu validieren (Topping, 1997). Es bestand jedoch Bedarf an einem Referenzmaterial für Nährstoffe, das es den Laboratorien ermöglichen würde, die Datenqualität zu vergleichen und genau zu überwachen.

Es wurden Vergleichsstudien zwischen Laboren unter Verwendung von Referenzmaterialien durchgeführt, wobei eine der ersten MOOS-Studien von der National Oceanic and Atmospheric Administration/National Research Council Canada (NOAA/NRC) zertifiziert wurde. Das Meteorological Research Institute (MRI) in Japan hat in den Jahren 2003, 2006, 2008 und 2012 eine neuere Reihe internationaler Laborvergleiche durchgeführt (Aoyama, 2006, 2010; Aoyama et al., 2007, 2008). Die Motivation der von MRI geleiteten Übungen war die Entwicklung von Referenzmaterialien für Nährstoffe im Meerwasser (RMNS). In den Jahren 2014/2015 und 2017/2018 führten das International Ocean Carbon Coordination Project (IOCCP) und die Japan Agency for Marine Earth Science and Technology (JAMSTEC) Laborvergleichsstudien zu Nährstoff-CRMs im Meerwasser durch.

Bei diesen beiden Vergleichsübungen wurden CRMs als bekannte Stichproben aus den Jahren 2014/2015 (Aoyama et al., 2016) oder als unbekannte Stichproben verwendet

1<http://osil.com/>

Proben im Jahr 2017/2018. Die Verfügbarkeit und Nutzung dieser CRMs hat maßgeblich zur Verbesserung der globalen Vergleichbarkeit von Nährstoffdatensätzen beigetragen. Diese jüngsten Übungen wurden im Rahmen des Mandats der Internationalen SCOR-Arbeitsgruppe Nr. 147 durchgeführt: Auf dem Weg zur Vergleichbarkeit globaler ozeanischer Nährstoffdaten (COMPONUT)2.

Die grundlegenden Analysemethoden und Chemikalien zur Bestimmung der Konzentrationen anorganischer Nährstoffe im Meerwasser sind gut etabliert. Strickland und Parsons haben die manuellen Methoden in ihrem Buch „A Practical Handbook of Seawater Analysis“ (Strickland und Parsons, 1972) beschrieben. Die chemischen Methoden wurden im Laufe der Jahrzehnte von zahlreichen Autoren verändert, optimiert und automatisiert, die Grundchemie bleibt jedoch dieselbe und basiert auf kolorimetrischen Reaktionen. Eine Ausnahme bilden die neueren Methoden zur Ammonium-/Ammoniakbestimmung, die auf der Fluorometrie basieren.

Nitrat wird nach einem von Armstrong et al. beschriebenen Verfahren bestimmt (1967), bei dem eine Meerwasserprobe durch eine Kupfer-Cadmium-Reduktionssäule geleitet wird, wo das Nitrat zu Nitrit reduziert wird. Nitrit wird dann mit Sulfanilamid diazotiert und mit N-1-Naphthylethylendiamin-Dihydrochlorid (N-1-N/NEDD) gekoppelt, um einen roten Azofarbstoff zu bilden, und die Absorption wird zwischen 520 und 540 nm gemessen.

Phosphat wird durch Zugabe von angesäuertem Ammoniummolybdat zur Meerwasserprobe bestimmt, um Phosphomolybdänsäure zu erzeugen, die dann nach Zugabe von Dihydrazinsulfat (Bernhardt und Wilhelms, 1967) oder Ascorbinsäure (Murphy und Riley, 1962), das von Zhang et al. optimiert wurde (1999). Die Absorption wird zwischen 850 und 880 nm gemessen.

Silikat wird nach zwei Methoden analysiert. Die Methodenskizze von Armstrong et al. (1967) stellt unter Zusatz von Ammoniummolybdat eine Silicomolybdänsäure her. Nach der Zugabe von Zinnchlorid bildet sich dann ein Silicium-Molybdän-Komplex, und die Absorption wird bei etwa 660 nm gemessen. Alternativ kann die in Grasshoff et al. veröffentlichte Methode verwendet werden (1983) verwendet Ascorbinsäure, um die Silicomolybdänsäure zum blauen Komplex zu reduzieren, und die Absorption wird bei etwa 820 nm gemessen.

Es gibt zwei häufig verwendete Ammoniummethoden: kolorimetrisch und fluorometrisch. Die kolorimetrische Methode nutzt die Berthelot-Reaktion und beinhaltet die Reaktion von Hypochlorit und Phenol mit Ammonium in einer alkalischen Lösung unter Bildung einer Indophenolblau-Verbindung. Die Probenabsorption wird bei etwa 660 nm gemessen. Diese Methode ist eine Modifikation des Verfahrens von Grasshoff et al. (1983). Die hochempfindliche fluorometrische Methode mit Ammoniakdiffusion durch eine Teflonmembran mit fluorometrischer Detektion (Jones, 1991) wurde entwickelt, die Herstellung der Membran erwies sich jedoch als schwierig.

Eine vereinfachte Technik unter Verwendung von Fluorometrie, jedoch ohne Verwendung einer Membran, wurde von Holmes et al. veröffentlicht (1999), adaptiert von Kerouel und Aminot (1997). Bei dieser Methode wird die Meerwasserprobe mit einem Arbeitsreagenz, das Orthophthaldialdehyd (OPA), Natriumsulfid und Boratpuffer enthält, kombiniert und auf 75 °C erhitzt. Fluoreszenz proportional zur

2[http://www.scor-int.org/SCOR\\_WGs\\_WG147.htm](http://www.scor-int.org/SCOR_WGs_WG147.htm)

Die Ammoniumkonzentration wird anhand der Emission bei 460 nm nach der Messung der Anregung bei 370 nm gemessen.

Mitte der 1970er Jahre begannen Labore mit der Verwendung von CFAs und Auto-Analyzern (AA). Die beiden Hauptformen der CFA sind

Strömungsinjektionsgeräte (FIA) und gassegmentierte Strömungsanalytoren. Während einige Labore derzeit FIA für die Nährstoffanalyse verwenden, verwenden die meisten Labore weltweit, die „auf See“-Analysen durchführen, gassegmentierte Durchflussanalytoren. Dieses Handbuch konzentriert sich hauptsächlich auf Methoden für die gassegmentierten Durchflussanalytoren.

Das Kapitel zur Nährstoffanalyse mittels segmentierter Flussanalyse von Aminot et al. (2009) in „Practical Guidelines for the Analysis of Seawater“ bietet einen hervorragenden Hintergrund zur kontinuierlichen Strömungsanalyse. Wir empfehlen dem Leser, auch dieses Dokument durchzulesen, da es nützliche Informationen zu den technischen Aspekten des/der Instrument(e), der Messung von Nährstoffen sowie Einzelheiten zu Fehler- und Kontaminationsquellen enthält. Es gibt auch ein früheres GO-SHIP-Handbuch von Hydes et al. (2010), auf die verwiesen werden kann.

## PROBENSAMMLUNG UND LAGERUNG

### Probenentnahme Der Abschnitt

„Überblick über die Datenerfassung“ des GO-SHIP- Handbuchs (Swift, 2010) enthält Einzelheiten zu Probenahmepraktiken mit Rosetten-/Niskin-Flaschen. Nährstoffproben sollten unmittelbar nach der Entnahme der Proben für gelöste Gase aus den CTD-Rosetten/Niskin-Flaschen entnommen werden. Dies kann eine Herausforderung sein, wenn auch Proben auf organische Eigenschaften oder biologisch empfindliche Materialien entnommen werden. Idealerweise werden die Proben in neuen, sterilen Kunststoffbehältern (Polyethylen hoher Dichte (HDPE) oder Polypropylen (PP)) gesammelt, die dann direkt auf den AA-Autosampler passen, oder in kleinere Behälter unterteilt. Probenbehälter können wiederverwendet werden, wenn zwischen den Stationen ordnungsgemäße Reinigungsverfahren befolgt werden. Die Verwendung eines neuen Probenbehälters könnte insbesondere auf den langen, wiederholten Hydrographie-Forschungskreuzfahrten zu einer enormen Menge an Plastikmüll führen, und diese Auswirkungen auf die Umwelt sollten berücksichtigt werden.

Für die Nährstoffanalyse bei mikromolaren ( $\mu\text{M}$ ) Konzentrationen ist das Spülen der Probenbehälter mit Reinstwasser (destilliertes entionisiertes Wasser oder aus handelsüblichen Systemen) und anschließendes Spülen mit 10 %iger Salzsäure (HCl, 1,2 M) ausreichend. Dadurch wird jegliches biologische Wachstum in den Probenflaschen gestoppt. Diese sollten dann vor der Entnahme des nächsten Probenatzes gründlich mit Reinstwasser gespült werden. Zur Messung von Silikat sollten keine Probenbehälter aus Glas verwendet werden. Wenn nanomolare Nährstoffkonzentrationen gemessen werden, können andere Reinigungs- und Probenentnahmeverfahren erforderlich sein (siehe Becker et al., 2019).

Wenn Sie Meerwasserproben aus den CTD/Rosettenflaschen entnehmen, spülen Sie die sauberen Probenbehälter und Verschlüsse vor dem Befüllen dreimal aus. Vermeiden Sie es, die Probenentnahmestutzen an den CTD-Flaschen zu berühren und achten Sie darauf, die Stutzen sowie die Nährstoffprobenbehälter zu spülen. Proben können mit einem Tygon- oder Silikon-Probenahmeröhrchen entnommen werden. Wenn ein Probenahmeröhrchen verwendet wird, spülen Sie es gründlich aus, bevor Sie zur Rosette gehen, um eine Reihe von Proben zu entnehmen, und spülen Sie es unbedingt mit jeder Meerwasserprobe aus, bevor Sie die Probe entnehmen. Füllen Sie nach dem Spülen die Probe ein

Behälter zu zwei Dritteln füllen und sofort verschließen. Die Proben sollten analysiert werden, nachdem sie sich an die Laborraumtemperatur angepasst haben. Wenn sich die Analyse um mehr als ein paar Stunden (>2) verzögert, lagern Sie die Proben an einem dunklen und kühlen Ort, zum Beispiel im Kühlschrank. Die Proben sollten jedoch vor der Analyse wieder auf Raumtemperatur gebracht werden. Zwischen CTD-Probenahmeereignissen ist es wichtig, alle Probenröhrchen mit sauberem entionisiertem Wasser und 10 % HCl zu reinigen.

Hinweis: Zigarettenrauch kann Proben verunreinigen, insbesondere durch Ammonium und Nitrat/Nitrit. Daher ist es unbedingt erforderlich, dass das Rauchen in der Nähe des Probenentnahmebereichs verboten ist. Ebenso sollten Personen, die kürzlich geraucht haben, die Finger von offenen Proben lassen.

### Filter und Handschuhe Einige

Labore filtern Nährstoffproben, während viele andere Labore dies nicht tun. Im Allgemeinen ist eine Filterung für Proben, die im (sub)tropischen offenen Ozean entnommen werden, wo die Partikelbelastung in diesen oligotrophen Umgebungen gering ist, nicht erforderlich. Die Entscheidung, ob gefiltert wird oder nicht, hängt von der Partikelbelastung des Probenwassers ab. Beispielsweise müssen Proben aus küstennahen oder produktiven Umgebungen möglicherweise gefiltert werden. In diesen Fällen muss sehr darauf geachtet werden, dass die Proben während des Probenhandhabungs- und Filterprozesses nicht kontaminiert werden. Probensammelröhrchen, Filterhalter und Filter sollten vor der Probenahme sauber und gut mit 10 % HCl und Reinstwasser gespült sein. Zu den Filtertypen, die zum Filtern von Meerwasser verwendet werden, gehören Celluloseacetat, hydrophile Polypropylen-Gelman-Membran und Acrodisc-Spritzenfilter (PALL). Glasfaserfilter (GFF) (Silikatverunreinigung) oder Cellulosenitratfilter (Nitratverunreinigung) sollten NICHT verwendet werden. Ein weiterer Aspekt ist die Filtergröße. Üblicherweise wird ein Filter mit einer Porengröße von 0,45  $\mu\text{m}$  verwendet, und in der Vergangenheit galt dies als ideale Filtergröße zur Entfernung der meisten Partikel. Neue Erkenntnisse aus Mikroskopie und Genomik haben jedoch ergeben, dass ein 0,45- $\mu\text{m}$ -Filter nicht alle Bakterien und Phytoplankton einfängt. Ein 0,2- $\mu\text{m}$ -Filter ist jetzt die empfohlene Filtergröße, und Schwerkraft-, Niederdruck- oder Niedervakuumfiltration wird empfohlen, um Zellbruch und Probenkontamination zu vermeiden.

Es ist zwingend erforderlich, dass Tests durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass die Filtermethode, der Filtertyp und die Filtergröße nicht zu einer Kontamination der Proben führen. Eine weitere einfache Technik zur Minimierung von Partikelinterferenzen besteht darin, die Proben vor der Analyse zu zentrifugieren. In diesem Fall wird empfohlen, die Probe direkt auf den Probenehmer zu legen und darauf zu achten, dass die Höhe der Probensonde so gewählt ist, dass kein Sediment, das sich jetzt am Boden befindet, angesaugt wird.

Handschuhe sind eine weitere mögliche Kontaminationsquelle. Für die Probenahme von Nährstoffen sollten niemals Neopren- oder farbige Nitrilhandschuhe verwendet werden. Sie stellen eine hohe Kontaminationsquelle insbesondere für Nitrat, Nitrit und Ammonium dar. Wenn man vorsichtig ist, kann eine saubere Probe mit bloßen Händen und ohne Handschuhe entnommen werden. Für den Einsatz im Labor und für die Probenentnahme auf See werden jedoch puderfreie Vinylhandschuhe dringend empfohlen.

Im Allgemeinen empfiehlt es sich, bei der Entnahme von Wasserproben Handschuhe zu tragen, und nur erfahrene Wissenschaftler, die mit ihren Techniken vertraut sind, sollten eine Probenahme ohne Handschuhe in Betracht ziehen. Ebenso ist es wichtig, dass alle Probenahmeverfahren (z. B. Gasproben) vor der Nährstoffprobenahme durchgeführt werden

aus den CTD-Flaschen, dann sollten diese Wissenschaftler auch Handschuhe tragen, die keine Nährstoffe verunreinigen (z. B. puderfreies Vinyl).

### Probenkonservierung Die beste

Vorgehensweise besteht darin, die Nährstoffproben kurz nach der Entnahme auf See zu analysieren. Es kommt jedoch häufig vor, dass eine Nährstoffanalyse auf See aus verschiedenen Gründen nicht möglich ist oder verzögert wird. Sollte sich die Analyse um mehr als 24 Stunden verzögern, müssen die Proben aufbewahrt werden. Es gibt viele verschiedene Arten der Konservierung, darunter Vergiftung, Säuerung, Pasteurisierung (Daniel et al., 2012) und Einfrieren. Wir raten von einer Ansäuerung (Proben müssen vor der Analyse neutralisiert werden) oder einer Vergiftung der Proben mit Quecksilberchlorid (Umweltgefährdung) ab. Das Einfrieren ist die am häufigsten verwendete Methode, und es gibt Studien, die zeigen, dass das Einfrieren eine zuverlässige Methode zur Probenkonservierung sein kann (Aminot und Kerouel, 1995; Dore et al., 1996), und dies ist das empfohlene Verfahren.

Beim Einfrieren von Proben ist es unbedingt erforderlich, dass in den Flaschen ausreichend Luftraum vorhanden ist, damit sich das Meerwasser ausdehnen kann. Frieren Sie die Proben aufrecht ein und prüfen Sie, ob die Verschlüsse vor und nach dem Einfrieren der Proben fest sitzen. Frieren Sie keine Proben in einem Gefrierschrank ein, in dem organisches Material (Fischproben oder Lebensmittel) gelagert wurde. Analysieren Sie gefrorene Proben so schnell wie möglich nach der Rückkehr ins Labor.

Innerhalb der Nährstoffgemeinschaft gibt es immer noch Debatten über die Auswirkungen des Einfrierens von Proben auf die Genauigkeit und Präzision der Nährstoffkonzentration, insbesondere bei Silikat. Es ist bekannt, dass die reaktive Kieselsäure beim Einfrieren polymerisiert, insbesondere bei hohen Konzentrationen (Burton et al., 1970; MacDonald und McLaughlin, 1982; MacDonald et al., 1986). Zu den Variablen, die die Rückgewinnung von Kieselsäure aus gefrorenen Proben beeinflussen, gehören Salzgehalt, Trübung, Flaschengröße und Silikatkonzentration. Ein Großteil der aktuellen Debatte dreht sich um die empfohlenen Auftaughtechniken, um die reaktive Kieselsäure zu depolymerisieren und eine vollständige Rückgewinnung zu erreichen. Viele Laboratorien haben Studien zu Auftaughtechniken zur Rückgewinnung von Kieselsäure durchgeführt, es gibt jedoch nur wenige veröffentlichte Referenzen. Sakamoto et al. (1990) empfehlen, die Proben vor der eigentlichen Analyse über Nacht im Dunkeln bei Raumtemperatur aufzutauen oder 30 Minuten lang in einem Wasserbad (50 °C) aufzutauen und dann wieder auf Raumtemperatur abzukühlen. Zhang und Ortner (1998) schlugen jedoch vor, dass es bis zu vier Tage dauern könnte, bis die Proben bei Raumtemperatur aufgetaut sind, um eine vollständige Rückgewinnung des Siliciumdioxids zu erreichen. Becker et al., 2019 zeigen experimentelle Ergebnisse aktueller Studien, die am NIOZ und der Scripps Institution of Oceanography (SIO) durchgeführt wurden. Die am SIO durchgeführten Tests bestätigten die Empfehlung von Sakamoto aus dem Jahr 1990, gefrorene Proben 30–45 Minuten lang in einem 50 °C warmen Wasserbad aufzutauen und die Proben dann vor der Analyse wieder auf Raumtemperatur kommen zu lassen. Weitere systematische Tests sind erforderlich, um die Auswirkungen der Langzeitlagerung auf die einzelnen Nährstoffkonzentrationen sowie die besten Auftaughtechniken für verschiedene Probenarten (Küste, Flussmündung, Oligotroph usw.) zu bestimmen.

## INSTRUMENTIERUNG

Aminot et al. (2009) liefern eine detaillierte Beschreibung der spezifischen AA-Komponenten, einschließlich potenzieller Probleme

Analyse. Die meisten Seelabore verwenden derzeit SEAL, Skalar, Alpkem oder ähnliche Analysesysteme. Einzelheiten zu Methoden, Betrieb und Wartung entnehmen Sie bitte den Handbüchern des Herstellers. Ein automatischer Nährstoffanalysator eines beliebigen Herstellers besteht aus den gleichen Grundkomponenten, die hier aufgelistet und beschrieben sind.

### Probenehmer

Der Probenehmer sollte robust sein und in der Lage sein, Probenbecher unterschiedlicher Größe und eine „angemessene“ Anzahl von Proben (zwischen 24 und 36 Proben, was oft einer CTD-Probenahmestation entspricht) zu handhaben. Außerdem sollte er über eine Spülung verfügen, aus der das Wasser kontinuierlich erneuert wird. Es sollte eine nichtmetallische Sonde oder eine Sonde aus Platin verwendet werden, und der Innendurchmesser der Sonde sollte normalerweise nicht größer sein als der des größten Probenpumpenrohrs. Wenn ein Probenehmer so modifiziert wird, dass er die zur Probenahme verwendeten Flaschen direkt aus der CTD-Rosette aufnimmt, werden mögliche Kontaminationsprobleme beim Umfüllen einer Probe in ein anderes Probenahmegefäß vermieden.

### Pumpe

Die peristaltische Pumpe mit kontinuierlicher Geschwindigkeit und den angeschlossenen Pumpenschläuchen fördert das Proben-/Basislinienwasser und die Reagenzien zu den Verteilern für jeden Kanal/jede Chemie und im gesamten AA-System. Für präzise Messungen bei niedrigen Konzentrationen sind ein regelmäßiges Blasenmuster und eine stabile Basislinie von entscheidender Bedeutung, und dies ist ein Bereich, der für gute Analysen äußerst wichtig ist.

Die Zusammensetzung und Qualität von Pumpenschläuchen kann je nach Hersteller und von Charge zu Charge variieren. Der Rohrverschleiß wirkt sich auch auf die Durchflussrate und die Methodenempfindlichkeit aus, weshalb bei jeder Station/jedem Probensatz ein vollständiger Satz Standards durchgeführt werden muss. Der Austausch der Pumpenschläuche einer Methode kann dann die Empfindlichkeit und Eigenschaften des Blasenflusses verbessern. Im Allgemeinen sollten Pumpenschläuche regelmäßig ausgewechselt werden, da die korrekte Abgabe der Probe und insbesondere bei einigen Reagenzien, die durch einige der Pumpenschläuche mit kleinerem Durchmesser (z. B. orange/grün oder orange/gelb) gepumpt werden, sehr schwierig wird ungenauer, da die Röhren verschleifen. Für eine optimale Leistung sorgt ein Schlauchwechsel nach 50–60 Stunden (je nach Material und Hersteller der verwendeten Pumpenschläuche) dafür, dass die Flüssigkeitsförderung zuverlässig bleibt. Die neueren phthalatfreien Pumpenschläuche, die jetzt im Handel erhältlich sind, haben im Vergleich zu den ursprünglichen Tygon-Schläuchen eine deutlich kürzere zuverlässige Lebensdauer. Es ist keine gute Praxis, Pumpenschläuche bis zum Ende ihrer Nutzungsdauer laufen zu lassen. Die Analyseergebnisse werden mit alten Schläuchen nicht so gut und zuverlässig sein wie mit neueren Schläuchen, daher wird ein häufiger Wechsel der Pumpenschläuche empfohlen. Einige Labore führen gleichzeitig einen kompletten Austausch der Pumpenschläuche und Reagenzien durch, um Maschinenstillstandszeiten zu koordinieren.

### Verteiler Der

Verteiler besteht aus Glaswaren und Injektionsanschlüssen und ist der Ort der chemischen Reaktionen zwischen den Meerwasserproben und Reagenzien. Es ist unbedingt erforderlich, dass alle Glasstücke, Reaktionschlangen und Anschlüsse regelmäßig gewartet werden, um eine gleichmäßige Vermischung und regelmäßige Flussmuster zu gewährleisten und den Reaktionen einen stabilen Zustand zu ermöglichen, der eine vollständige Farbentwicklung gewährleistet.

Die Einführung von Luft- oder Stickstoffblasen minimiert die laminare Strömung in den Glasspulen und ermöglicht eine vollständige Durchmischung zwischen den Segmenten. Die Blasen müssen groß genug sein, um eine Verschleppung und/oder ein Verschmieren von einem Segment zum anderen zu verhindern. Wenn sie jedoch zu lang sind, neigen sie dazu, im Verteiler aufzubrechen.

Die Blasenform hängt davon ab, ob der Schlauch, der den segmentierten Fluss führt, von der durchströmenden Flüssigkeit benetzt wird. Runde Blasen auf der Vorder- und Rückseite, unabhängig davon, ob sie sich bewegen oder stationär sind, zeigen an, dass die Schläuche oder Glaswaren ordnungsgemäß benetzt sind. Blasen, die beim Bewegen direkt an der Hinterkante erscheinen, sind ein Hinweis darauf, dass die Glaswaren und Schläuche nicht richtig benetzt sind. Es ist sehr wichtig, im gesamten System ein regelmäßiges Blasenmuster aufrechtzuerhalten, um Geräusche zu reduzieren und die Empfindlichkeit zu optimieren. Einige Gerätesoftware enthalten ein „Wasserprüfprogramm“, das die Regelmäßigkeit des Blasenmusters misst und aufzeichnet und das Ergebnis als %-Variation ausdrückt.

Für möglichst konsistente Ergebnisse sollte dieser Wert unter 1 % liegen.

Bei den segmentierten Gasblasen handelt es sich immer um „Luft“-Blasen. Idealerweise sollten diese Segmentierungsblasen jedoch entweder Stickstoff oder ein anderes Inertgas sein, um eine mögliche Kontamination durch die Luft zu vermeiden. Einige Laboratorien verfügen über Gasleitungen, die direkt an die Flaschen angeschlossen sind, um das Gas zu liefern. Eine einfachere Lösung ist jedoch die Verwendung kleiner Tedlar-Kunststoffbeutel (oder ähnliches), die bis zu 5 l Stickstoff enthalten. Diese sind besonders bei Arbeiten auf See nützlich, da sie leicht nachgefüllt werden können.

Beim Bau eines Verteilers sind viele Faktoren zu berücksichtigen, um einen gleichmäßigen Durchfluss und ein gleichmäßiges Blasenmuster sicherzustellen. Nachfolgend finden Sie eine Liste von Überlegungen:

1. Passen Sie den Innendurchmesser (ID) der von der Pumpe verwendeten Schläuche so genau wie möglich an die Injektionsanschlüsse und an die Glaswaren am Verteiler an.
2. Verwenden Sie zwischen den Anschlüssen eine möglichst kurze Schlauchlänge. Lange, nicht segmentierte Ströme verursachen hydraulische Probleme, die sich auf verschiedene Weise äußern (z. B. Verschmieren oder Verschleppung von Proben).
3. Stellen Sie sicher, dass zwischen den Anschlüssen keine Lücken/Toträume vorhanden sind. Es ist wichtig, dass alle Glas-Glas-Verbindungen durch Kunststoffschläuche dicht zusammengehalten werden.
4. Fügen Sie in jeden Analysekanal ausreichend Benetzungsmittel hinzu, um während des gesamten Flusstroms, einschließlich des Abflusses zum Abfall, abgerundete Kanten an der Vorder- und Rückseite jeder Blase beizubehalten.
5. Segmentierungsblasen müssen den Schlauch, durch den sie passieren, vollständig ausfüllen. Die Länge der Blase, die die Schlauchwände berührt, sollte etwa das 1,5-fache des Schlauchdurchmessers betragen.
6. Halten Sie die Glasspulen sauber, um einen reibungslosen Proben- und Reagenzfluss zu gewährleisten. Verschmutztes Glas kann zum Anhaften oder Zerplatzen von Blasen führen.
7. Reinigen Sie die Verteiler regelmäßig mit einem phosphatfreien Laborreiniger und beachten Sie die Empfehlungen des Herstellers. Für Nitrat-, Nitrit- und Ammoniumkanäle kann auch eine verdünnte Bleich- oder Säurelösung verwendet werden.

Silikat- und Phosphatkanäle können mit verdünnter Natriumhydroxidlösung und Ethylendiamintetraessigsäure gereinigt werden

Säurelösung (EDTA). Viele analytische Probleme lassen sich durch ein regelmäßiges Reinigungsprotokoll vermeiden, das nach jeder täglichen Analysereihe durchgeführt werden sollte.

Analysten sollten auch das Benutzerhandbuch des Herstellers zu empfohlenen Wartungsverfahren konsultieren.

8. Die segmentierte Durchflusszellen-Abfallleitung sollte etwa auf Werkbank- oder Durchflusszellenhöhe zur Atmosphäre hin offen sein.
9. Ersetzen Sie alle alten Glasstücke, die weiterhin dazu führen, dass Luftblasen haften bleiben oder aufplatzen. Glasrohre und -spulen können durch Säure verätzt werden und unregelmäßige Spitzenformen verursachen.

#### Detektoren Die

Detektoren bestehen aus einer Lichtquelle (z. B. Lampe, Leuchtdiode (LED)), einer Durchflusszelle, einem Photometer sowie Einlass- und Auslassschläuchen (entweder aus Kunststoff oder Glas). Die meisten Hersteller bieten sowohl die herkömmliche Lampe als auch LED als Lichtquelle an. Die LED wird für Analysen auf See empfohlen, da LEDs auf einem fahrenden und vibrierenden Schiff stabiler sind. Wie beim Verteiler sollten an den Anschlüssen keine Lücken vorhanden sein und es sollte ein regelmäßiges Blasenmuster vom Verteiler über die Detektoreinheit bis zum Abfall aufrechterhalten werden. Je nach Hersteller ist möglicherweise die Möglichkeit zur Überwachung von Änderungen der Lichtleistung, der Spannung und anderer Variablen über die Software verfügbar und sollte genutzt werden. In der Vergangenheit wurde der Probenfluss immer unmittelbar vor Eintritt in die Durchflusszellen von Luftblasen befreit. Mittlerweile haben Softwareentwicklungen einiger Hersteller dazu geführt, dass die Luftblasen auch durch die Zellen strömen können, sodass keine Luftblasen erforderlich sind. Die Fähigkeit, das Blasenmuster durch die Durchflusszelle hindurch beizubehalten, reduziert die Verschleppung und das Verschmieren von Probe zu Probe. Zusammen mit dem optischen Design der neuen Photometer und Durchflusszellen hat dies die Notwendigkeit von Brechungsindex-Blanks (RIBs) und einige andere Effekte, die in der Vergangenheit die Peakerkennung beeinträchtigt haben, nahezu eliminiert. Weitere Einzelheiten zu diesen Korrekturen finden Sie im Abschnitt „Nachbearbeitungskorrekturen“.

#### Software Auf

dem AA ist vom Hersteller Software installiert, um das gesamte System zu steuern, den Autosampler zu programmieren, die Rohdatenausgabe der Detektoren zu erfassen, die Ausgabe in Echtzeit anzuzeigen, einige Korrekturen durchzuführen und Anfangskonzentrationswerte zu berechnen usw.

In den Softwarepaketen stehen in der Regel unterschiedliche Optionen für die Kalibrierungsanpassung zur Verfügung. Wenn eine lineare Anpassung oder eine Anpassung höherer Ordnung verwendet wird, muss die Konzentration der Nährstoffe in der Matrix und den Blindwerten sowohl für die Matrix als auch für die Proben sorgfältig bestimmt und korrigiert werden. Die meisten Softwareprogramme korrigieren Verschleppungen, Basislinienabweichungen und Empfindlichkeitsabweichungen, verfügen jedoch möglicherweise nicht über Optionen für andere Korrekturen wie RIBs oder Matrixkonzentrationen ungleich Null. Bitte lesen Sie im Software-Handbuch Ihres jeweiligen Analysatorstyps nach, um die Besonderheiten Ihres Instruments zu erfahren.

Kalibrieranpassungen und Blindwertkorrekturen werden weiter unten besprochen Einzelheiten in Becker et al., 2019.



## MESSUNG UND BESTIMMUNG DER NÄHRSTOFFKONZENTRATIONEN

Nachfolgend sind die grundlegenden Schritte zur Probenanalyse aufgeführt. Einzelheiten dazu finden Sie in den folgenden Abschnitten:

- (1) a. Stellen Sie mit hochreinem Wasser eine stabile Grundlinie her.  
B. Stellen Sie mit Reinstwasser und Reagenzien eine stabile Basislinie her. C. Überprüfen Sie den Reagenzienblindwert (Unterschied zwischen Reinstwasser und Reinstwasser plus Reagenzien).
- (2) Bestimmung der Kalibrierkurve aus Standardkonzentrationen und gemessenen Peakhöhen.
- (3) Messung der Probenpeakhöhen.
- (4) Korrekturen für Verschleppung, Basislinie und Empfindlichkeitsdrift.
- (5) Bestimmung der Anfangskonzentrationen der Proben anhand der Kalibrierungskurve und der Peakhöhen der Proben.
- (6) Anwendung anderer Korrekturen, einschließlich RIBs, Salzeffekt usw.

### Basislinienbestimmungen Eine in

der gesamten Nährstoffanalysebranche häufig verwendete Basislösung ist hochreines Süßwasser. In einigen Fällen verwenden Analysten jedoch nährstoffarmes Meerwasser (LNSW), wenn sie über reichliche Vorräte verfügen. Einige Labore stellen ihr eigenes „künstliches“ Meerwasser (ASW) her, indem sie dem Reinstwasser Salze hinzufügen. Ein Beispiel für eine Rezeptur für ASW sind 41 g Natriumchlorid plus 168 mg Natriumbicarbonat pro Liter. Hier besprechen wir die Verwendung von hochreinem Wasser als

Basiswasser, da dieses einen zuverlässigen und empfohlenen „Nullpunkt“ für Nährstoffe darstellt und in einem Forschungslabor einfach und schnell gewonnen werden kann. Es wird empfohlen, diese Reinstwassersysteme regelmäßig gemäß den Empfehlungen des Herstellers zu warten und das Wasser auf Reinheit zu prüfen, insbesondere Oberflächenammoniumanalysen, wenn die Bestimmung der Basislinie sollte unkompliziert sein, wenn die richtigen Verfahren befolgt werden. Das Reinstwasser sollte einen Widerstand von mindestens 18,2 Megaohm haben und frei von organischen Stoffen sein. Eine Sterilisation mit Ultraviolett (UV) wird bevorzugt, ist aber nicht unbedingt erforderlich. Die meisten im Handel erhältlichen Wasseraufbereitungssysteme liefern hochreines Wasser, das für die Festlegung einer Null-Basislinie geeignet ist. Es ist zu beachten, dass der Waschtopf am Probennehmer und der Behälter, der in den Waschtopf führt, kontaminiert werden können.

Es wird empfohlen, sie einmal täglich durch Spülen mit 10 %iger HCl-Lösung und anschließendem Spülen mit Reinstwasser zu reinigen. Einige Hersteller bieten einen „fahrenden Waschtopf“ an, bei dem es sich um ein versiegeltes System handelt, das daher im täglichen Betrieb kontaminationsfrei und sauber bleibt. Daher könnte eine Option in Betracht gezogen werden. In seltenen Fällen ist es möglich, dass das Reinstwasser nicht rein ist, selbst wenn der Widerstandswert 18,2 Megaohm beträgt. Beispielsweise kann Silikat durch die Filterpatrone dringen, hat jedoch keinen Einfluss auf den Megaohm-Wert. Es kann schwierig sein, festzustellen, ob das Reinstwasser nicht so rein ist wie erforderlich. Deshalb sollten Analysten täglich den Unterschied zwischen der Reinst-Basislinie und der Reinst-Basislinie mit Reagenzien vergleichen. Ein weiterer möglicher Indikator für eine schlechte Grundwasserqualität sind negative Absorptionswerte für Proben mit niedrigen Nährstoffkonzentrationen. Das könnte

weisen darauf hin, dass die Filterpatronen im Reinstwassersystem ausgetauscht werden müssen.

Die Wasserbasislinie wird bestimmt, nachdem das Gerät lange genug mit frischem, hochreinem Wasser betrieben wurde und die Basislinien stabil geworden sind. Im Allgemeinen wird ein Zeitraum von mindestens 15–20 Minuten empfohlen. Dies ermöglicht auch die Überprüfung auf eventuelle Lecks im gesamten System, bevor die Reagenzien hinzugefügt werden. In seltenen Fällen kann es notwendig sein, dem Reinstwasser Netzmittel zuzusetzen, um ein gutes Blasenbild und stabile Basislinien zu erzielen. Sobald sich die Reinstwasser-Basislinie stabilisiert hat, können die Reagenzien hinzugefügt und die Reagenzien plus Reinstwasser-Basislinie bestimmt werden.

Es ist oft sinnvoll, die Reagenzien einzeln hinzuzufügen, um zu sehen, ob eines davon einen großen Reagenzienleerwert verursacht. Die Reagenzbasislinie dient als Referenz für die Bestimmung der Standardkurve und die anschließende Berechnung der Probenkonzentrationen. Es empfiehlt sich, ein regelmäßiges Einrichtungsverfahren für den Analysator zu definieren, das jeden Tag und bei jedem Lauf befolgt werden kann. Um den Reagenzienleerwert zu minimieren, sollten Chemikalien in Analysequalität (oder besser) und frisches Reinstwasser verwendet werden.

Es ist von entscheidender Bedeutung, dass die Nährstoffkonzentrationen für LNSW oder ASW berechnet werden, wenn diese als Basiswert anstelle von Reinstwasser verwendet werden. Aoyama et al. (2015) detailliert ein Verfahren, das die Analyse eines bekannten Wertes jedes dem LNSW hinzugefügten Standards umfasst, gefolgt von einer Basislinie von LNSW mit und ohne Farbreaenz und einer Basislinie von Reinstwasser mit und ohne Reagenz. Die Unterschiede werden verwendet, um die Konzentration jedes Nährstoffs in LNSW zu berechnen (Becker et al., 2019).

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, LNSW zu erhalten. Eine Möglichkeit besteht darin, während einer Forschungskreuzfahrt große Mengen Oberflächenmeerwasser aus oligotrophen Gewässern zu sammeln. Es wird empfohlen, das Wasser anschließend zu filtern und zu sterilisieren, um sicherzustellen, dass der Nährstoffgehalt niedrig bleibt, z. B. durch einen 0,45-µm-Filter, an einer UV-Lichtquelle vorbei und dann durch einen 0,1-µm-Filter zu pumpen und etwa 16 Stunden lang im Kreislauf zu zirkulieren. Alternativ ist es möglich, Oberflächenammonium zu analysieren, wenn ein 0,1- oder 0,2-µm-Filter gefiltert wird, und das Meerwasser dann altern zu lassen [für einen bestimmten Zeitraum (1–2 Jahre) bei Raumtemperatur gelagert], wodurch die bereits oligotrophen Nährstoffkonzentrationen im Wasser abnehmen. Die zur Speicherung des Meerwassers verwendeten Ballons sollten Lichtdurchlässigkeit (klar oder undurchsichtig) haben. Das Oberflächenmeerwasser sollte vor der Verwendung noch einmal gefiltert werden und das zu verwendende Wasser immer als Probe analysiert werden, um sicherzustellen, dass es tatsächlich nährstoffarm ist.

### Kalibrierung Mit

jedem Probensatz sollte eine Reihe von mindestens vier Arbeitsstandards analysiert werden. Die Standardkonzentrationen sollten gleichmäßig über den gesamten Konzentrationsbereich verteilt sein und nicht zu beiden Enden hin verzerrt sein, wobei der oberste Konzentrationsstandard eine etwas höhere Konzentration aufweist als die höchsten Standards werden im Allgemeinen zu Beginn eines Analyselaufs mit den in der Analysesoftware eingerichteten Protokollen analysiert. Arbeitsnormen sollten mindestens einmal am Tag oder alle 8–12 Stunden frisch zubereitet werden, wenn der Nährstoffanalysator 24 Stunden am Tag in Betrieb ist, z. B. bei Arbeiten auf See. Arbeitsstandards werden aus konzentrierten Sekundär- oder Primärstandards hergestellt, die in Reinstwasser vorgefertigt wurden (siehe Abschnitt „Standardvorbereitung und Standardisierung“ für Standardvorbereitungen). Für die Arbeit

Standardkurve: Die konzentrierten Standards werden mit Wasser verdünnt, das eine ähnliche Matrix wie die Proben aufweist. Wenn Sie beispielsweise in einer oligotrophen Ozeanregion arbeiten, sollten gealtertes LNSW oder Oberflächenmeerwasser als Standardmatrix verwendet werden. Es wird nicht empfohlen, ASW oder Reinstwasser als Matrix für die Arbeitsstandards zu verwenden. Die Standardkurve sollte den gesamten Bereich der erwarteten Probenkonzentrationen abdecken. Es ist wichtig, dass für die Verdünnungen LNSW verwendet wird. Es wird dringend empfohlen, Standards und Proben in niedrigen bis hohen Konzentrationen zu analysieren, um eine Verschleppung zu vermeiden. Sobald die Peakhöhen der Standards gemessen wurden, kann die Kalibrierungskurve erstellt werden. Analysesoftware der Hersteller moderner Analysegeräte stellt die Kalibrierungskurve bereit, lesen Sie jedoch deren Leitfäden für Einzelheiten. Es gibt viele Faktoren, die die Kalibrierung beeinflussen (siehe Becker et al., 2019) für Einzelheiten zur Bestimmung der besten Kalibrierungsanpassung.

**Messung der Peakhöhen der Probe** Die meisten Softwareprogramme verwenden einen Algorithmus zur Bestimmung der Peakhöhe und platzieren automatisch eine Peakmarkierung an der Stelle, an der sie die Peakhöhe für richtig hält. Allerdings sollten die Peak-Marker immer vom Analysten mithilfe der Systemsoftware überprüft werden, um sicherzustellen, dass die Software die Peaks genau liest, und um Spitzen und andere Anomalien zu korrigieren, die die Gültigkeit der anfänglichen Peakhöhe beeinträchtigen könnten. Einzelheiten zur Messung der Spitzenwerte und zur Anpassung und Speicherung der Messwerte bei Bedarf finden Sie im Softwarehandbuch.

#### **Korrekturen für jegliche Basisliniendrift, Empfindlichkeitsdrift und Verschleppung.**

Berechnungen der Basisliniendrift korrigieren jede lineare Drift zwischen aufeinanderfolgenden Basislinienmessungen und diese sollten während des gesamten Laufs regelmäßig platziert werden. Die Empfindlichkeitsdrift wird anhand jeder Änderung zwischen „Drift“-Proben gemessen, die normalerweise zu Beginn und am Ende des Laufs, wenn nicht sogar häufiger, analysiert werden. Die Driftprobe sollte zwischen 50 und 75 % des höchsten Standards betragen. Die Verschleppung basiert auf den Peakhöhenunterschieden zwischen zwei aufeinanderfolgenden niedrigen Peaks, die direkt nach einem hohen Peak gemessen werden.

#### **Bestimmung der anfänglichen Probenkonzentrationen**

Bei der Bestimmung der anfänglichen Probenkonzentrationen verfügen die meisten Gerätesoftwareprogramme über die Möglichkeit, Basislinien-, Verschleppungs- und Driftkorrekturen anzuwenden und können sowohl korrigierte als auch unkorrigierte Probenkonzentrationen anzeigen. Es wird empfohlen, dass Benutzer die Anwendung der Berechnungen überprüfen, um die Gültigkeit etwaiger Korrekturen nach dem Lauf sicherzustellen.

Es kann erforderlich sein, die Rohdaten zur Durchführung von Korrekturen und zur Berechnung der Konzentrationen in einem anderen Softwarepaket, z. B. Excel, auszugeben.

## **Nachbearbeitungskorrekturen**

Brechungsindex-Blanks (RIBs) sollten für jeden Kanal separat bestimmt und gegebenenfalls subtrahiert oder addiert werden

Probenkonzentrationen. Das Verfahren zur Bestimmung dieser Werte für jeden Kanal umfasst die Analyse von Proben durch Entfernen einer der farbgebenden Reagenzchemikalien (Aminot et al., 2009).

Bei vielen Systemen sind diese Werte in der Regel positiv, wenn auch sehr klein, und sollten ermittelt und dann etwaige Korrekturen an den Ergebnissen vorgenommen werden, bevor die Probenkonzentrationen endgültig festgelegt werden. Bei fluorometrischen Methoden, beispielsweise für Ammoniak, wird kein RIB erzeugt.

Moderne Detektoren und Durchflussszellen minimieren die Auswirkungen des Salzgehalts auf die Analyse von Meerwasserproben durch eine Reinstwasserwäsche. Eine Korrektur ist möglicherweise nicht erforderlich, sollte jedoch überprüft werden. Der optische Effekt, der durch das Mischen zweier Lösungen unterschiedlicher Dichte, beispielsweise von hochreinem Waschwasser mit einer Meerwasserprobe, entsteht, wird als Schlieren-Effekt bezeichnet. Dieser Effekt wird in modernen Analysegeräten durch Durchflussszellen und Detektoren, die den Durchgang der Blase zwischen den Proben ermöglichen, erheblich reduziert. Die Verwendung eines Entblaseners, wie er bei älteren Analysatoren vor der Durchflussszelle angebracht ist, verstärkt den Schlieren-Effekt und führt zu Ausläufern bei Peaks.

## **CHEMISCHE ANALYTISCHE METHODEN**

Analysemethoden, einschließlich Reagenzrezepte und Spulenkonfigurationen, werden von den Herstellern aller AA-Instrumente bereitgestellt. Einige Labore verfügen über optimierte Analysemethoden für den eigenen Gebrauch und spezifische Anforderungen und diese werden oft über viele Jahre hinweg von verschiedenen Analytikern weitergegeben. Ein Grund für die Optimierung oder Änderung von Methoden besteht beispielsweise darin, eine höhere Empfindlichkeit bei niedrigeren Nährstoffkonzentrationen zu ermöglichen, wenn hauptsächlich in oligotrophen Gewässern gearbeitet wird. Siehe Becker et al. (2019) Anhänge F und G für detaillierte Methoden, die von einigen Referenzlaboren verwendet werden. Diese werden nur als Beispiele bereitgestellt, um einen Vergleich mit den eigenen Methoden und Reagenzrezepten des Analytikers zu ermöglichen, werden jedoch nicht ausdrücklich empfohlen.

Die Entscheidung über die Methodenchemie obliegt den einzelnen Analysten.

#### **Nitrat- und Nitritanalyse**

Die meisten Labore verwenden derzeit eine Analysemethode, bei der N-1-N (NEDD) und Sulfanilamid mit der Probe reagieren, um einen roten Farbstoff zu bilden, der bei einer Absorption von 520–540 nm gemessen wird.

Bei der Nitratanalyse wird das Nitrat zunächst zu Nitrit reduziert, indem die Probe mit einer Pufferlösung (z. B. Ammoniumchlorid oder Imidazol) vermischt und über eine mit Kupfersulfat behandelte Cadmiumsäule geleitet wird, die die Reduktionsreaktion katalysiert. Das resultierende Nitrit wird dann analysiert und die endgültige Ausgabe für den „Nitrat“-Kanal ist eine Summe aus Nitrat und Nitrit. Daher ist es wichtig, Nitrit separat zu analysieren, damit Nitrat durch Subtrahieren von der Gesamtkonzentration an Nitrat und Nitrit bestimmt werden kann.

Auch die Reduktionseffizienz der Cadmiumsäule sollte über die Zeit ermittelt und überwacht werden. Diese Effizienz wird gemessen, indem zwei separate Proben analysiert werden, eine auf Nitrat und die andere auf Nitrit, jeweils mit der gleichen hohen Konzentration (z. B. 25 µM). Der Unterschied in den gemessenen Konzentrationen ermöglicht es dem Analysten, die Effizienz der Säulenreduktion zu berechnen. Wenn die Effizienz der Säulenreduktion unter 95 % liegt, sollte die Cadmiumsäule überholt oder ersetzt werden.

### Phosphatanalyse Es gibt

zwei häufig verwendete Methoden zur Phosphatbestimmung. Bei beiden Methoden wird eine saure Molybdatlösung zugesetzt, gefolgt von der Zugabe einer reduzierenden Verbindung (Dihydrazinsulfat oder Ascorbinsäure), um einen Phospho-Molybdänblau-Komplex zu bilden, dessen Absorption je nach Methode bei etwa 820 oder 880 nm gemessen wird. Verfügbarkeit von Filtern.

Es wird dringend empfohlen, dass Analysten ihre Phosphatmethode auf etwaige Silikatinterferenzen überprüfen. Dies kann überprüft werden, indem eine LNSW-Probe mit Silikatstandard versetzt wird, um eine hohe Konzentration (z. B. 100 µM) zu erhalten, und die Ausgabe auf dem Phosphatkanal analysiert wird, um sicherzustellen, dass sich die Phosphatkonzentration aufgrund der Zugabe des Silikats nicht ändert. Wenn es einen Einfluss auf die Ausgabe gibt, sollte die Chemie der Methode überprüft und geändert werden, um sicherzustellen, dass Silikat sie nicht beeinflusst.

### Silikatanalyse Wie bei

Phosphat gibt es zwei häufig verwendete Methoden zur Silikatbestimmung. Angesäuertes Ammoniummolybdat wird einer Meerwasserprobe zugesetzt, um Silicomolybdänsäure zu erzeugen, die dann nach Zugabe von Zinn(II)-chlorid oder Ascorbinsäure zu einem Silicium-Molybdänblau-Komplex reduziert und bei 660 nm für Zinn(II)-chlorid bzw. 820 nm für Ascorbinsäure gemessen wird.

Hinweis: Es ist wichtig, sicherzustellen, dass die Silikat- und Phosphat-Analysereagenzien korrekt zusammengesetzt sind. Die Phosphatreaktion sollte bei einem pH-Wert < 1,0 stattfinden, um sicherzustellen, dass es zu keiner Konkurrenzreaktion durch Silikationen kommt. Oxalsäure oder Weinsäure werden verwendet, um Phosphatstörungen bei den verschiedenen Silikatmethoden zu verhindern. Methoden mit falschen Reagenzien können zu Querinterferenzen und damit zu falschen Phosphat- und Silikatkonzentrationen führen. Siehe Aoyama et al. (2015) für Einzelheiten zu Phosphat- und Silikatinterferenzen.

### Ammoniumanalyse Die

beiden gängigen Methoden zur Bestimmung von Ammoniumkonzentrationen sind die phenolbasierte kolorimetrische Bestimmung und eine fluorometrische Methode.

#### Kolorimetrische Methode

Ammonium wird über die Berthelot-Reaktion analysiert, bei der Natriumhypochlorit und Phenol mit Ammonium in einer alkalischen Lösung reagieren und beim Erhitzen auf 55 °C einen Indophenolblau-Komplex bilden. Die Absorption der Probe wird bei 640 nm gemessen. Die Methode ist eine Modifikation des in Grasshoff et al. beschriebenen Verfahrens. (1983).

#### Fluorometrische Methode Bei

der fluorometrischen Methode wird die Probe ohne Membrandiffusion mit einem Arbeitsreagenz bestehend aus OPA, Natriumsulfit und einem Boratpuffer kombiniert und dann auf 75 °C erhitzt.

Die zur Ammoniumkonzentration proportionale Fluoreszenz wird nach Anregung bei 370 nm bei 460 nm gemessen. + Ionen in der Probe Bei der

wird NH<sub>4</sub> in NH<sub>3</sub>-Gas umgewandelt und Membrandiffusionsmethode anschließend über eine Teflonmembran in einen OPA-Strom diffundiert. Das Produkt ist

fluorimetrisch gemessen bei 460 nm nach Anregung bei 370 nm. Diese Methode dient der nanomolaren Analyse (Jones, 1991).

## STANDARDVORBEREITUNG UND STANDARDISIERUNG

Ohne die entsprechende Sorgfalt und Liebe zum Detail bei der Vorbereitung der Standardlösungen im Labor, sowohl auf See als auch an Land, ist es nicht möglich, qualitativ hochwertige Daten zu erhalten.

Messkolben aus Glas sollten der Qualität Klasse A angehören, da ihre Nenntoleranzen 0,05 % oder besser betragen. Kolben der Klasse A bestehen aus Borosilikatglas und die Standardlösungen sollten nach dem Auffüllen und Mischen so schnell wie möglich in Plastikflaschen umgefüllt werden. Dies geschieht, um eine übermäßige Auflösung von Silikat aus dem Glas zu verhindern. Die Berechnung des in Glaskolben enthaltenen Volumens bei verschiedenen, von den Kalibrierungstemperaturen abweichenden Temperaturen erfolgt unter Verwendung des linearen Ausdehnungskoeffizienten von Borosilikatglas.

Aufgrund ihres größeren Temperaturexpansionskoeffizienten sollten verwendete Messkolben aus Kunststoff auch über den Temperaturbereich des vorgesehenen Verwendungszwecks gravimetrisch kalibriert werden. Wenn z. B. Polymethylpentenkolben (PMP) zur Herstellung von Standardlösungen verwendet werden, müssen diese innerhalb einer Temperatur von 4 °C verwendet werden. Temperatur des Raumes, als sie kalibriert wurden. Das zur Kalibrierung verwendete Reinstwasser muss ebenfalls Raumtemperatur haben.

Es ist wichtig, die genaue Konzentration von Standardlösungen unter Berücksichtigung von Auftriebskorrekturen, Glaskalibrierungen, Pipettenkalibrierungen und Temperaturkorrekturen zu bestimmen. Siehe Becker et al. (2019) Anhänge A und B für Einzelheiten.

Alle Pipetten, ob manuell oder elektronisch, müssen regelmäßig gemäß den Empfehlungen des Herstellers kalibriert werden und sollten innerhalb dieser Toleranzen liegen.

Die Kalibrierung kann vom Analysten oder von kommerziellen Unternehmen durchgeführt werden, die Zertifikate ausstellen. Vor einer Forschungsreise sollten die Pipetten auf jeden Fall auf ihre Kalibrierung überprüft werden, und zwar regelmäßig im Laufe des Jahres. Wenn Pipetten fallen gelassen werden, sollten sie bis zur Überprüfung ihrer Kalibrierung außer Betrieb genommen werden. Pipetten haben normalerweise Kalibrierungstoleranzen von 0,1 % oder besser. Diese Toleranzen sollten durch gravimetrische Kalibrierung überprüft werden.

Wenn Sie Pipetten zur Herstellung von Arbeitslösungen in LNSW oder ASW verwenden, spülen Sie die Pipettenspitze vor der Verwendung zunächst bei maximaler Einstellung vor.

### Primärstandards

Primärstandards sollten mindestens alle drei Monate erstellt werden. Einige Labore bereiten Primärstandards jedoch weniger häufig vor, wenn sie von deren Stabilität überzeugt sind.

Es muss besonders darauf geachtet werden, dass die über einen längeren Zeitraum eingehaltenen Standards nicht beeinträchtigt werden und regelmäßig überprüft werden. Primärstandardlösungen werden am besten im Dunkeln und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Wenn sie im Kühlschrank aufbewahrt werden, müssen sie vor der Verwendung auf Raumtemperatur gebracht werden. Einige Labore verwenden Chloroform als Konservierungsmittel (200 µl pro Liter), aber das



Die Gemeinschaft empfiehlt eine Reduzierung des Einsatzes giftiger und/oder giftiger Materialien.

Primärsalze in Standardqualität für Phosphat (wasserfreies Kaliumdihydrogenphosphat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), Nitrat (Kaliumnitrat,  $\text{KNO}_3$ ) und Nitrit (Natriumnitrit,  $\text{NaNO}_2$ ) sind mit Reinheiten von 99,995 % oder besser erhältlich. Wenn bei der Herstellung von Primärstandards Salze dieser Qualität verwendet werden, sind keine Reinheitskorrekturen erforderlich. Silikatstandards werden mit Natriumhexafluorsilikat in Analysequalität oder aus einer Silikatstandardlösung ( $\text{SiO}_2$ ) hergestellt. Ammoniumstandards werden mit Ammoniumsulfat [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] in Analysequalität hergestellt, das mit einer Reinheit von > 99,0 % erhältlich ist. Die Reinheit des Salzes oder der Lösung, die in diesen Fällen für die Primärstandards verwendet wird, sollte entsprechend angepasst und in der Dokumentation klar angegeben werden. Es muss darauf geachtet werden, die Kieselsäure-Standardlösung zu neutralisieren, wenn sie vom Hersteller in verdünnter Natriumhydroxidlösung bereitgestellt wird.

Die Standardsalze sollten vor dem Wiegen 2–4 Stunden bei 105°C getrocknet und in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Die primären Standardsalze sollten auf 0,1 mg genau eingewogen und anschließend in hochreinem Wasser gelöst werden. Die Temperatur der Lösung sollte aufgezeichnet werden und es sollten kalibrierte Messkolben aus Glas der Klasse A verwendet werden.

Passen Sie das Gewicht des Salzes an den Luftauftrieb an, wenn Sie die genaue Endkonzentration der Primärstandardlösungen bestimmen ( ausführliche Informationen finden Sie bei Becker et al., 2019 ).

Im Folgenden finden Sie Beispiele für Primärstandardpräparate, die hier nur als Leitfaden dienen. Sie sollten die Temperatur der Endlösungen aufzeichnen und die Konzentration des Primärstandards anhand des Messkolbenvolumens, der Temperatur und der tatsächlichen Salzmasse berechnen. Jede Lösung sollte in eine saubere, trockene HDPE-Flasche umgefüllt und gebrauchsfertig aufbewahrt werden.

Silikatstandards sollten niemals in Glas aufbewahrt werden.

Nitratstandard (ca. 15.000  $\mu\text{mol/L}$ ): Lösen Sie in einem kalibrierten 1-L-Messkolben der Klasse A etwa 1,5 xxx g hochreines getrocknetes Kaliumnitrat in hochreinem Wasser auf, um eine Lösung mit einem Endvolumen von 1 L herzustellen.

Nitritstandard (ungefähr 5.000  $\mu\text{mol/L}$ ): Lösen Sie in einem kalibrierten 1-L-Messkolben der Klasse A etwa 0,34xx g hochreines, getrocknetes Natriumnitrit in hochreinem Wasser auf, um eine Lösung mit einem Endvolumen von 1 L herzustellen.

Phosphatstandard (ca. 6.000  $\mu\text{mol/L}$ ): Lösen Sie in einem kalibrierten 1-Liter-Messkolben der Klasse A etwa 0,81 xx g getrocknetes hochreines Kaliumphosphat in hochreinem Wasser auf, um eine Lösung mit einem Endvolumen von 1 Liter zu erhalten.

Ammoniumstandard (ca. 4.000  $\mu\text{mol/l}$ ): Lösen Sie in einem kalibrierten 1-l-Messkolben der Klasse A ca. 0,26xx g getrocknetes hochreines Ammoniumsulfat in hochreinem Wasser auf, bis ein Endvolumen der Lösung von 1 l entsteht.

Silikatstandard (10.000  $\mu\text{mol/l}$ ): Lösen Sie in einem 1-l-HDPE-Kunststoff-Messkolben 1,88xx g Natriumfluorsilikat in etwa 400 ml hochreinem Wasser. Die Auflösung mittels Ultraschall dauert mindestens 5 Stunden.

oder durch Rühren. Füllen Sie die gelöste Lösung mit hochreinem Wasser auf 1 l auf.

Ein alternativer flüssiger Silikatstandard ist im Handel beim National Institute of Standards and Technology (NIST) erhältlich: Geben Sie 40 ml einer 1 g Si/kg-Lösung zu 500 ml

Reinstwasser hinzu, um eine Konzentration von 2.860  $\mu\text{mol/L}$  zu erhalten. Um die Lösung zu neutralisieren, fügen Sie 2,9979 ml 1 N HCl hinzu, bevor die Lösung auf 500 ml verdünnt wird.

**Sekundäre (subprimäre) Standards** Abhängig von den gewünschten Konzentrationen für die endgültigen Arbeitsstandards können entweder separate Nährstoffstandards oder ein gemischter Sekundärstandard durch Verdünnen der Primärstandards mit Reinstwasser hergestellt werden. Sekundärstandardlösungen können täglich oder im gleichen Rhythmus wie die Primärstandards erstellt werden. Der Sekundärstandard für Nitrit und Ammonium sollte jedes Mal erstellt werden, wenn eine Reihe von Arbeitsstandards erforderlich sind, d. h. bei jedem Analyselauf.

Die endgültige Konzentration der Sekundärstandards sollte Glaswaren- und Pipettenkalibrierungen berücksichtigen (siehe Becker et al., 2019).

**Arbeitsstandards** Arbeitsstandards

werden im gleichen Salzwasser wie die Proben hergestellt. LNSW ist die empfohlene Matrix zur Erstellung funktionierender Standardlösungen. Diese werden je nach gewünschter Endkonzentration aus Sekundär- oder Primärlösungen hergestellt. Mit jedem Probensatz sollten mindestens vier verschiedene Konzentrationen von Arbeitsstandards analysiert werden.

## QUALITÄTSKONTROLLE UND QUALITÄT BEWERTUNG (QC/QA)

**Definitionen und Bestimmung** : Qualitätskontrollverfahren und Qualitätsbewertung der Daten bieten ein Mittel zur Bestimmung der Genauigkeit und Präzision der Messungen.

Es werden Definitionen bereitgestellt, da es wichtig ist, dass der Analyst den Unterschied zwischen Qualitätskontrolle, Qualitätsbewertung, Genauigkeit und Präzision versteht. Diese stammen aus Kapitel 3 des „Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> Measurement“ (Dickson et al., 2007):

**Qualitätskontrolle** – Das Gesamtsystem von Aktivitäten, deren Zweck darin besteht, die Qualität einer Messung so zu kontrollieren, dass sie den Bedürfnissen der Benutzer entspricht. Ziel ist es, sicherzustellen, dass die generierten Daten bis zu einem bestimmten quantitativen Wahrscheinlichkeitsgrad von bekannter Genauigkeit sind und somit eine zufriedenstellende, zuverlässige und wirtschaftliche Qualität liefern.

**Qualitätsbewertung** – Das Gesamtsystem von Aktivitäten, dessen Zweck darin besteht, sicherzustellen, dass die Qualitätskontrolle effektiv durchgeführt wird. Es ermöglicht eine kontinuierliche Bewertung der Qualität der Analysen und der Leistung des Analysesystems.

**Präzision** – ist ein Maß dafür, wie reproduzierbar ein bestimmtes experimentelles Verfahren ist. Es kann sich entweder auf eine bestimmte Person beziehen

Phase des Verfahrens, z. B. die Endanalyse, oder auf das gesamte Verfahren einschließlich Probenahme und Probenhandhabung. Die Schätzung erfolgt durch die Durchführung wiederholter Messungen und die Schätzung eines Mittelwerts und einer Standardabweichung aus den erhaltenen Ergebnissen.

Genauigkeit ist jedoch ein Maß für den Grad der Übereinstimmung eines Messwerts mit dem „wahren“ Wert. Eine genaue Methode liefert unvoreingenommene Ergebnisse. Es handelt sich um eine viel schwieriger zu schätzende Größe, die nur durch sorgfältige Beachtung möglicher Quellen systematischer Fehler abgeleitet werden kann.

## Standardarbeitsanweisungen (SOPs)

Die Qualitätskontrolle beginnt mit der Einrichtung des Instruments und der Beachtung der in den Abschnitten „Verteiler“ beschriebenen Details zur Montage der Verteiler und Wartungsverfahren. Sobald das Gerät eingerichtet und in Betrieb ist, sollten eine Reihe von SOPs festgelegt und bei der Analyse von Proben stets befolgt werden.

Die SOPs sollten Folgendes umfassen:

- Kalibrierung von Glaswaren und Pipetten. • Sorgfältige Bestimmung von Standards und Kalibrierpassungen. • Tägliche Überprüfungen des Systems, einschließlich visueller Inspektion von Blasenmustern, Verfolgung der Basislinie mit und ohne Reagenzien und einer Testprobe (normalerweise ein hoher Standard), um sicherzustellen, dass alles ordnungsgemäß funktioniert und die gleichen Einstellungen und Empfindlichkeiten eingehalten werden, die zuvor dafür ermittelt wurden testprobe. Dies ist eine gute Standardmaßnahme zur Qualitätskontrolle. Bei Verwendung derselben Testprobenkonzentration sollten die Empfindlichkeitseinstellungen (Verstärkung) des Analysators auch nach einem Wechsel der Reagenzien oder Pumpenschläuche gleich bleiben. Wenn sich die Empfindlichkeit ändert, ist dies ein frühes Anzeichen dafür, dass ein Problem vorliegt, das untersucht werden muss und wahrscheinlich mit den vorgenommenen Änderungen zusammenhängt (z. B. ein Reagenz wurde falsch vorbereitet oder falsche Pumpenschläuche ausgetauscht usw.).
- Es sollte ein etabliertes Tray-Protokoll in der Software verwendet werden, siehe Beispiel in **Abbildung 1** unten. Dadurch soll sichergestellt werden, dass Standards, Proben und andere Peaks enthalten sind und bei jeder Analyse und jedem Lauf in derselben Reihenfolge ausgeführt werden. Es kann Übertrag, Abweichung, Basislinie und andere Korrekturen umfassen.

### Interne Kontrollen

Um die

Datenqualität im Verlauf einer Kreuzfahrt sicherzustellen, sollten interne Kontrollen eingesetzt werden. Zu den verschiedenen Arten interner Kontrollen gehören die Analyse doppelter Proben, die Verwendung einer Kontrollprobe (siehe unten) und die Analyse eines internen Standards bei jedem Lauf. Doppelte Probenanalysen sollten in separaten ProbenanalySELäufen durchgeführt werden. Die Abweichung der doppelten Probenanalyse zwischen Durchläufen ist im Allgemeinen höher und führt zu einer genaueren Messung der Datenqualität zwischen Durchläufen und im Verlauf einer Kreuzfahrt.

Die Abweichung zwischen Läufen kann durch die Verwendung einer „Kontrollprobe“ oder eines „Verfolgungsstandards“ und die Normalisierung der Laufdaten und Proben auf diese Werte verringert werden.

### Kontrollprobe (Verfolgungsprobe)

Eine Möglichkeit, eine Kontrollprobe zu erhalten, besteht darin, tiefes Wasser (ca. 1000 m) aus einem der frühen CTD-Kreuzfahrtabwürfe zu entnehmen.

Das Wasser sollte für alle Nährstoffe relativ hohe (aber maßstabsgerechte) Werte aufweisen. Diese sollte dann mit einer gesättigten Quecksilberchloridlösung (1 ml pro 10 l) vergiftet werden und dann bei jedem Analyselauf Aliquots dieser Probe analysiert werden. In diesem Fall ist Quecksilberchlorid das wirksamste Mittel zur Konservierung der Probe und wird trotz der Bemühungen, Alternativen zu Giften zu finden, empfohlen. Das Durchführen einer vergifteten Probe bei jedem Lauf beeinträchtigt weder die Effizienz der Cadmiumreduktionssäule noch beeinträchtigt es die anderen Chemikalien. Die Verfolgung des Werts dieser Probe im Laufe der Zeit kann dazu beitragen, den Bediener auf Probleme mit der Chemie und der Leistung des Analysators aufmerksam zu machen. Für den Kreuzfahrtbericht sollte eine Tabelle erstellt werden, die den Durchschnittswert und die Standardabweichung für jeden Analysekanal zeigt. Wie bereits erwähnt, können die Probenaten für einen bestimmten Lauf normalisiert werden, wenn der Wert dieser Probe außerhalb der gewünschten Genauigkeit liegt. Die einzelnen Laufwerte sollten innerhalb von 1 % des Gesamtdurchschnittswerts der Kreuzfahrt liegen.

Die Verwendung eines internen Standards wurde bei NIOZ weiterentwickelt. Ihr Verfahren erfordert die Herstellung einer ausreichenden Menge eines gemischten konzentrierten Nährstoffstandards in hochreinem Wasser, das dann durch Zugabe von Quecksilberchlorid konserviert wird. Die Herstellung erfolgt unabhängig von den Primär- und Arbeitsstandards, die zur Kalibrierung der einzelnen Analyseläufe verwendet werden. Diese Tracking-Lösung wird dann in LNSW verdünnt und im Rahmen jedes Analyselaufs gemessen. Die Tracking-Lösung wird durch eine einstufige Verdünnung hergestellt, was bedeutet, dass die Reproduzierbarkeit etwa 0,1 % betragen sollte und Abweichungen nur aufgrund der inhärenten Pipettierfehler auftreten können. Am Ende der Fahrt wird ein Mittelwert für die Trackinglösung oder die Kontrollprobe berechnet und die Daten für jeden Analyselauf können auf diesen Mittelwert normalisiert werden, indem ein Faktor von Lauf zu Lauf berechnet und angewendet wird. NIOZ nutzt diese internen Standardprotokolle seit über 20 Jahren erfolgreich (Hoppema et al., 2015). Beachten Sie, dass die Verwendung dieser Tracking-Lösung nur dann gültig ist, wenn ihr Wert im gleichen Bereich wie die zu analysierenden Proben liegt und in einem Bereich von etwa 60–80 % der Vollwerte liegt.

Die Trackinglösung oder Kontrollprobe sollte innerhalb eines Analyselaufs mindestens dreimal analysiert werden, um die Leistung sowohl innerhalb jedes Laufs als auch zwischen den Läufen und im Verlauf der Kreuzfahrt zu überwachen. Diese internen Prüfungen können zur Normalisierung der Daten für jeden Probenatz verwendet werden. Am Ende der Kreuzfahrt wird ein Mittelwert für die interne Kontrolle ermittelt. Die Daten für jeden Lauf werden dann durch das Verhältnis des Werts der internen Kontrollstichprobe für diesen Lauf zum Mittelwert für die gesamte Kreuzfahrt normalisiert.

Es ist zu beachten, dass es sich hierbei um eine interne Qualitätsprüfung handelt und kein Ersatz für den Einsatz von CRMs ist.

### Externe Qualitätsprüfungen

Externe Prüfungen helfen dabei, die Vergleichbarkeit von Daten verschiedener Kreuzfahrten und verschiedener Labore zu beurteilen. Die Teilnahme an nationalen oder internationalen Vergleichsübungen (Interkalibrierungen) ist ein Beispiel für eine externe Überprüfung und wird dringend empfohlen. Eine weitere empfohlene externe Prüfung besteht darin, die Analyse von CRMs oder RMs in einen Analyselauf einzubeziehen.

Referenzmaterialien sind konservierte Meerwasserproben mit genau definierten Nährstoffkonzentrationen. Zertifizierte Referenzmaterialien weisen ebenfalls genau definierte Konzentrationen auf, die Werte wurden jedoch durch Vergleich mit einer bekannten Standardlösung überprüft

**Set Up: Analysis - Shore-5 channel CORRECT.anl**

Main Page | Tray Protocol | Channel 1 | Channel 2 | Channel 3 | Channel 4 | Channel 5

Peak	Icon	Type	Cup	Sample ID
1	■	P	1	Primer
2	∫	H1	1	High
3	∫	L1	0	Low
4	∫	L1	0	Low
5	■	CC	3	sw
6	■	CC	3	sw
7	■	CC	4	std1
8	■	CC	4	std1
9	■	CC	5	std2
10	■	CC	5	std2
11	■	CC	6	std3
12	■	CC	6	std3
13	∫	D	2	Drift
14	∫	B	0	Baseline
15	■	S	7	136
16	■	S	8	135
17	■	S	9	134
18	■	S	10	133
19	■	S	11	132
20	■	S	12	131
21	■	S	13	130
22	■	S	14	129
23	■	S	15	128
24	■	S	16	127
25	■	S	17	126
--	■	-	--	--

Legend:

- Primer
- Calibrants
- Samples
- ∫ Baseline
- ∫ Drift
- ∫ Carryover
- QC
- Null
- Spiked Sample
- ∫ NO3 Recovery
- STOP Pause
- STOP End

Buttons: Insert, Overwrite, Sample Numbers, Move, Fix, Delete..., ID Generator ...

Bottom Buttons: OK, Cancel, Help, Load Tray, Save Tray, Import, Configure Import, Undo, Print

**ABBILDUNG 1** | Ein Beispiel für eine Tray-Datei, in diesem Fall aus der AACE-Software, die mit dem SEAL AA3-Analysegerät verwendet wird. Beachten Sie auch die vier Standardkonzentrationen, die in jedem Lauf verwendet werden, wie im Abschnitt „Kalibrierung“ erläutert.

sind auf das Internationale Einheitensystem (SI) rückführbar oder wurden durch eine unabhängige Analysemethode bestimmt. Die zertifizierten Werte für die meisten Nährstoff-CRMs werden anhand rückverfolgbarer Standardlösungen ermittelt. Es wird empfohlen, CRMs anstelle von RMs zu verwenden, sofern verfügbar. Der Analyst sollte wissen, wie die Werte für die Materialien ermittelt und überprüft wurden. Sowohl RMs als auch CRMs werden verwendet, um die Konsistenz der Messungen innerhalb einer Kreuzfahrt (z. B. von Station zu Station; nachdem eine neue Charge von Reagenzien oder Standards vorbereitet wurde usw.) und zwischen verschiedenen Kreuzfahrten sicherzustellen, die höchstwahrscheinlich von verschiedenen Laborgruppen durchgeführt werden. CRMs können in verschiedenen Konzentrationen und mit verschiedenen Meerwassermatrizen erhalten werden, die unterschiedliche Meeresbedingungen/ Salzgehalte repräsentieren. Es wird dringend empfohlen, Nährstoff-CRMs für alle Forschungsfahrten und für Laboranalysen zu verwenden, insbesondere für Fahrten, bei denen qualitativ hochwertige und genaue Daten erforderlich sind, wie beispielsweise für die Wiederholungshydrographieprogramme GO-SHIP (CLIVAR) und GEOTRACES.

KANSO Technos entwickelte zunächst Nährstoffreferenzmaterialien und produzierte in den letzten Jahren zertifizierte Nährstoffreferenzmaterialien. Die SCOR Nutrient-Arbeitsgruppe Nr. 147 (siehe Fußnote) hat in Zusammenarbeit mit JAMSTEC kürzlich eine Reihe von fünf Sätzen von Nährstoff-CRMs mit zwei Lösungen für den pazifischen und drei atlantischen Konzentrationsbereich erstellt. Diese werden auf gemeinnütziger Basis verkauft, um der globalen Nährstoffgemeinschaft zu helfen und eine breitere Nutzung von Nährstoff-CRMs zu fördern. Sie sind über JAMSTEC3 erhältlich und wurden entwickelt, um die Verwendung der CRMs kostengünstiger und damit für eine größere Anzahl globaler Labore zugänglicher zu machen. Diese werden in 100-ml-PP-Behältern geliefert und in einem luftdichten Aluminiumbeutel versiegelt. Die CRMs sollten bei jedem Lauf oder mindestens einmal täglich geöffnet und in saubere Probenröhrchen überführt und analysiert werden. Der

Die Nährstoffanalytischen Werte sollten nachverfolgt werden, sodass alle Werte, die von den angegebenen zertifizierten Konzentrationen abweichen, festgestellt und untersucht werden. Weitere Referenzmaterialien sind beispielsweise vom Korean Institute of Ocean Science and Technology (KIOST), MOOS-3 (NRC Canada) und Eurofins Scientific erhältlich.

Die zertifizierten Werte der SCOR-JAMSTEC CRMs und KANSO CRMs sind auf das Internationale Einheitensystem (SI) rückführbar. Standardlösungen mit angegebenen Unsicherheiten des Japan Calibration Service System (JCSS) des Chemicals Evaluation and Research Institute (CERI) und des National Metrology Institute of Japan (NMIJ) werden zur Zertifizierung von Nitrat-, Nitrit- und Phosphatwerten verwendet. Zur Zertifizierung der Silikatwerte werden eine Silizium-Standardlösung der Merck KGaA und eine Silizium-Standardlösung (SRM3150) des National Institute of Standards and Technology (NIST) verwendet. Jede Lösung hat einen angegebenen Unsicherheitswert.

### Verwendung von CRMs/RMs CRMs sollten

in jedem Analyselauf als Probe ausgeführt werden, ähnlich der oben beschriebenen internen Kontrollprobe oder dem Tracking-Standard. Ein CRM oder RM sollte mindestens einmal täglich durchgeführt werden und idealerweise sollte für jeden neuen Lauf eine neue Flasche (C)RM geöffnet werden. Eine weniger wünschenswerte Verwendung der CRMs ist die Nutzung

Es werden mehrere Chargen als Arbeitsstandards für jeden Analyselauf verwendet. Für jeden Lauf sollten neue Flaschen geöffnet werden, was jedoch für die meisten Labore unerschwinglich wäre. Die Labore von SIO und NIOZ haben herausgefunden, dass eine zuvor geöffnete (C)RM-Flasche 1–2 Tage lang verwendet werden kann. Es muss darauf geachtet werden, dass die offenen (C)RM-Flaschen nicht kontaminiert werden und dicht verschlossen bei Raumtemperatur gelagert werden, um sicherzustellen, dass die Nährstoffkonzentration unverändert bleibt.

Dem Kreuzfahrtbericht sollte eine Tabelle beigefügt sein, in der die wahren oder zugewiesenen Werte der CRMs, der während der Kreuzfahrt ermittelte Durchschnittswert der CRMs und die Standardabweichungen für jeden Analysekanal aufgeführt sind. Im Idealfall stimmen die für die CRMs erhaltenen Werte mit dem zugewiesenen Wert überein und die Daten müssten daher nicht normalisiert werden.

Sollten die in den Analyseläufen ermittelten Werte für die Referenzmaterialien nicht mit dem zugeordneten Wert übereinstimmen, ist dies zu vermerken. Es gibt immer noch Debatten über die beste Methode zur Normalisierung der Daten auf den CRM-Wert. Wenn die empfohlene Verwendung des CRM (bei jedem Lauf als unbekannt analysiert) befolgt wird, müsste der Datensatz auf den wahren oder zugewiesenen Wert des Materials normalisiert werden. Die Analysten, die die Proben durchführen, sind am besten über die analytischen Bedingungen informiert, und jede Normalisierung, die auf der Grundlage der Verwendung von CRMs an den Datensätzen durchgeführt wird, sollte von diesem Analysten durchgeführt werden. Es ist unbedingt erforderlich, dass jede vorgenommene Normalisierung gut dokumentiert wird. Die Originalwerte der CRMs sollten ebenso angegeben werden wie die erhaltenen normalisierten Werte. Einzelheiten darüber, wie Anpassungen durchgeführt wurden, sollten im Kreuzfahrt-Metadatenbericht enthalten sein.

Wenn die CRMs oder RMs zur Standardisierung verwendet werden, bewirkt dies, dass der Datensatz auf die Werte des verwendeten Materials normalisiert wird. Dies muss in den Metadaten und im Kreuzfahrtbericht konkret und klar dargelegt werden.

Analysten sollten sich darüber im Klaren sein, dass einige CRM-zugewiesene Werte in  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  angegeben werden und die anfänglichen Nährstoffprobenkonzentrationen von AAs in  $\mu\text{mol}/\text{L}$  berechnet werden. Es ist

Es ist wichtig sicherzustellen, dass alle an den Daten durchgeführten Normalisierungen auf den vom CRM zugewiesenen Werten basieren und in denselben Einheiten vorliegen wie die aus dem Analyselauf erhaltenen Daten.

### Datenqualitätsbewertung

Sobald die ersten Prüfungen und Korrekturen abgeschlossen sind, sollten primäre und sekundäre Qualitätsbewertungsprüfungen (QA) durchgeführt werden. Bei der primären Qualitätssicherung handelt es sich um einen Prozess, bei dem Daten untersucht werden, um Ausreißer und offensichtliche Fehler zu identifizieren. Ausreißer werden entweder gekennzeichnet oder die Daten werden aktualisiert, wenn ein korrigierbarer Fehler identifiziert werden kann, z. B. wenn ein Probenpeak falsch abgelesen und nicht identifiziert oder bei der Verarbeitung des Analyselaufs angepasst wurde. Sekundäre Qualitätssicherung ist ein Prozess, bei dem die Daten vom Analysten objektiv überprüft werden, um systematische Verzerrungen in den gemeldeten Werten zu quantifizieren (z. B. Tanhua et al., 2010). Die meisten Seelabore haben ihre eigenen Methoden und Werkzeuge zur Durchführung primärer und sekundärer QC-Prüfungen entwickelt. Es stehen jedoch einige verschiedene Softwaretools zum Herunterladen zur Verfügung, die den primären und sekundären QC-Vergleich unterstützen, darunter: Ocean Data View (Schlitzer, 2020), JavaOcean Atlas (Osborne et al., 2020) und die beschriebene Toolbox von Lauvset und Tanhua (2015).

### Primäre QA-Prüfungen

Die Daten von jedem Kanal/jeder Chemie sollten als Funktion des Drucks oder der Tiefe aufgezeichnet werden, um etwaige Anomalien aufzuklären, die durch falsches Auslösen der CTD-Flasche, Undichtigkeiten oder durch Kontaminationsprobleme auftreten können. Diese Daten können dann aufgezeichnet und mit anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften der an Bord analysierten Proben verglichen werden. Es wird empfohlen, Nährstoffprofile mit den Profilen für Salzgehalt, Temperatur, Sauerstoff und gelösten anorganischen Kohlenstoff zu vergleichen, um festzustellen, ob auch bei diesen Parametern Merkmale oder Ausreißer beobachtet werden.

Diagramme von Nitrat plus Nitrit (und Ammonium, falls analysiert) gegen Phosphat und Diagramme von Silikat gegen Sauerstoffwerte ermöglichen auch die Identifizierung etwaiger Problemwerte. Dies kann für jede Station durchgeführt werden, sobald alle Daten für die anderen gemessenen Parameter verfügbar sind. Werte von gleichzeitigen Stationen sollten ebenfalls überprüft werden, um sicherzustellen, dass etwaige Werteverchiebungen real sind und kein Hinweis auf ein Empfindlichkeits-, Analyse- oder Kontaminationsproblem sind.

### Sekundäre QA-Prüfungen

Ein Vergleich der aktuellen Daten mit historischen ozeanografischen Daten für vertikale Profile und Nährstoffbeziehungen kann durchgeführt werden, um systematische Verzerrungen zu erkennen. Aufzeichnungen von GO-SHIP- (ehemals CLIVAR) und WOCE-Transekten, die jeden globalen Ozean abdecken, sind öffentlich zugänglich und können über Datenbanken wie CCHDO4 abgerufen werden. Es wird jedoch empfohlen, das Bias-bereinigte Datenprodukt von GLODAP5 zu verwenden.

Wenn während der Kreuzfahrt eine mögliche Verzerrung der Daten festgestellt wird, sollten Anstrengungen unternommen werden, um mögliche Probleme im Analyseverfahren zu identifizieren. GLODAP empfiehlt dringend, keine Bias-Korrektur auf die von einer Kreuzfahrt gemeldeten Daten anzuwenden. Stattdessen sollte in den Metadaten auf mögliche Bias-Probleme hingewiesen werden.

<sup>4</sup> cchdo.ucsd.edu

<sup>5</sup> <https://www.glodap.info/>



## DOKUMENTATION

### Kreuzfahrtberichte

Folgendes sollte im Nährstoffteil der Kreuzfahrtberichte enthalten sein:

- (i) Kreuzfahrtbezeichnung (ID) und Hauptmittler. (ii) Sofern nicht an anderer Stelle im Kreuzfahrtbericht aufgeführt, Informationen zur CTD-Station, einschließlich Stationsposition, Zeit, Probenahmetiefen, Flaschennummern usw. (iii) Namen und Zugehörigkeiten der Analytisten. (iv) Anzahl der analysierten Proben, Chargen der verwendeten Standards, Pumpenrohr- und Säulenwechsel. (v) Ausrüstung, Methodik und verwendete Reagenzien. (vi) Probenahme und etwaige Lagerungsverfahren. (vii) Informationen, Methoden und Werte zu Kalibrierstandards. (viii) Verfahren zur Datenerhebung und -verarbeitung. (ix) Einzelheiten zu etwaigen Problemen und deren Behebung geschah. (x) QC/QA:
  - angegebene Genauigkeit und analytische Präzision; • Nachweisgrenzen; • Werte von Kontrollproben und/oder Tracking-Standards; • Messwerte der Referenzmaterialien (einschließlich der verwendeten Charge und zugewiesener oder zertifizierter Werte);
  - ob und wie Normalisierungen an den Daten vorgenommen wurden, basierend auf den internen Kontroll-/Tracking-Stichproben oder dem CRM.
- (xi) Wissenschaftliche Referenzen.

### Flaschendatendateien

Daten aus Nährstoffanalysen sollten in Dateien mit CTD-Flaschenfahrtwerten zusammengeführt werden, einschließlich Tiefe und CTD-Flaschennummer, CTD-Sensordaten und anderen chemischen Parametern, die während der Kreuzfahrt/Forschungsexpedition gemessen werden. Jeder Parameter sollte ein Feld für zugehörige Qualitätskontrollflags enthalten.

Die Nährstoffe werden gemessen und die ersten vom AA gemeldeten Ergebnisse werden in  $\mu\text{mol/L}$  angegeben. Daher ist es unbedingt erforderlich, auch die analytische Labortemperatur zu messen und aufzuzeichnen, damit sie zusammen mit dem Salzgehalt für die Berechnung und endgültige Berichterstattung über die Ergebnisse verwendet werden kann  $\mu\text{mol/kg}$ .

Die Umrechnung von Volumina (Liter) in Masseneinheiten (kg) sollte auf der Grundlage der Dichte des Meerwassers und der Zustandsgleichung berechnet werden (Millero et al., 1980). Die Zustandsgleichung wurde in Roquet et al. aktualisiert. (2015). Jede dieser beiden Gleichungen kann verwendet werden, aber welche implementiert wurde, muss in den Metadaten klar angegeben und referenziert werden.

Wenn Referenzmaterialien analysiert wurden, sollten der Hersteller, die Chargennummer und die angegebenen Werte in der Flaschendatei enthalten sein.

## ABSCHLUSS

Hochwertige Nährwertdaten können durch Befolgen der in diesem Handbuch beschriebenen Verfahren erhalten werden. Wenn auf Details geachtet wird

Von der Einrichtung des automatischen Nährstoffanalysegeräts bis hin zur abschließenden Qualitätskontrolle der Daten ist es möglich, die qualitativ hochwertigen (genauen und präzisen) anorganischen Makronährstoffdaten zu erhalten, die von globalen internationalen Programmen wie GO-SHIP und GEOTRACES sowie von Programmen benötigt werden, die dies tun Studieren Sie bestimmte Bereiche und Prozesse in den Weltmeeren, wie z. B. Zeitreihenstationen und Transekte der Ozeane.

## ERKLÄRUNG ZUR DATENVERFÜGBARKEIT

Die Rohdaten, die die Schlussfolgerungen dieses Artikels stützen, werden von den Autoren ohne unangemessenen Vorbehalt jedem qualifizierten Forscher zur Verfügung gestellt.

## BEITRÄGE DES AUTORS

SB, EMSW, KB und MA koordinierten und führten die abschließende Prüfung und Vervollständigung des Manuskripts bei einem Workshop an der SCRIPPS Institution im Jahr 2019 durch. SB, EMSW, MA, KB, CM und TT waren alle Mitglieder der International SCOR Working Group Nr. 147, dessen letzte Ausgabe dieses Handbuch ist. Alle Autoren trugen zum Verfassen des ursprünglichen Manuskripts bei und lieferten Rezensionen und Beiträge zu den überarbeiteten Versionen.

## FINANZIERUNG

Die in diesem Artikel vorgestellte Arbeit der WG Nr. 147 resultiert teilweise aus der Finanzierung durch nationale Komitees des Scientific Committee on Oceanic Research (SCOR) und aus einem Zuschuss der US National Science Foundation (OCE-1840868) an SCOR Unterstützung durch die US National Science Foundation (Grant OCE 1546580). Dieses Handbuch wurde vom IOCCP/GOOS-Expertengremium für Biogeochemie als Best Practice für die Durchführung aller Aspekte der Nährstoffanalyse speziell für die kontinuierliche Durchflussanalyse mit einem segmentierten Durchfluss-Autoanalysator empfohlen.

## DANKSAGUNGEN

Dieses Nährstoffhandbuch wurde von Mitgliedern der Arbeitsgruppe Nr. 147: Auf dem Weg zur Vergleichbarkeit globaler ozeanischer Nährstoffdaten (COMONUT) des Wissenschaftlichen Ausschusses für Meeresforschung (SCOR) verfasst und überarbeitet. Wir danken den Beiträgen anderer WG #147-Mitglieder: Andrew Dickson, Bernadette Sloyan, Karin Bjorkman, Anne Daniel, Hema Naik und Raymond Roman.

Um dieses neue Handbuch so umfassend wie möglich zu gestalten, gab es eine Phase von vier Monaten öffentlicher Verfügbarkeit für Kommentare bis zum Frühjahr 2019, in der der Manuskriptentwurf auf den IOCCP- und GO-SHIP-Websites sowie auf Ocean zum Herunterladen verfügbar war Best Practices (OBP)-Website. Wir danken allen Kollegen, die das Manuskript überprüft und hilfreiche Kommentare und Verbesserungsvorschläge für die endgültige Version abgegeben haben.

## VERWEISE

- Aminot, A. und Kirkwood, DS (1995). Bericht über die Ergebnisse der fünften ICES-Vergleichsstudie für Nährstoffe im Meerwasser. ICES-Kooperation. Res. Rep. 213:79.
- Aminot, A. und Kerouel, R. (1995). Referenzmaterial für Nährstoffe im Meerwasser: Stabilität von Nitrat, Nitrit, Ammonium und Phosphat in autoklavierten Proben. *Mar. Chem.* 49, 221–232. doi: 10.1016/0304-4203(95)00004-b
- Aminot, A., Kerouel, R. und Coverly, S. (2009). „Nährstoffe im Meerwasser mittels segmentierter Flussanalyse“, in *Practical Guidelines for the Analysis of Seawater*, hrsg. W. Oliver (Florida: CRC Press), 143–178.
- Aoyama, M. (2006). 2003. Vergleichsübung für Referenzmaterial für Nährstoffe im Meerwasser in einer Meerwassermatrix. *Technik. Rep. Meteorol. Res. Inst.* 50:91.
- Aoyama, M. (2010). 2008 Laborübergreifende Vergleichsstudie eines Referenzmaterials für Nährstoffe im Meerwasser. *Technik. Rep. Meteorol. Res. Inst.* 60:134.
- Aoyama, M., Abad, M., Anstey, C., Ashraf, MP, Bakir, A., Becker, S., et al. (2016). IOCCP-JAMSTEC 2015 Laborübergreifende Kalibrierungsübung eines zertifizierten Referenzmaterials für Nährstoffe im Meerwasser. Yokosuka: Japanische Agentur für Meeres- und Erdwissenschaften und -technologie.
- Aoyama, M., Bakker, K., van Ooijen, J., Ossebaar, S. und Woodward, EMS (2015). Bericht von einem internationalen Nährstoffworkshop mit Schwerpunkt auf Phosphatanalyse. Japan: Atomkatastrophe von Fukushima Daiichi.
- Aoyama, M., Barwell-Clarke, J., Becker, S., Blum, M., Braga, ES, Coverly, SC, et al. (2008). 2006 Vergleichsübung für Referenzmaterial für Nährstoffe im Meerwasser in einer Meerwassermatrix. *Technik. Rep. Meteorol. Res. Inst.* 58:104.
- Aoyama, M., Becker, S., Minhan, D., Hideshi, D., Louis, IG, Kasai, H., et al. (2007). Aktuelle Vergleichbarkeit ozeanografischer Nährstoffdaten: Ergebnisse einer Vergleichsstudie aus dem Jahr 2003 unter Verwendung von Referenzmaterialien. *Analyse. Wissenschaft.* 23, 1151–1154. doi: 10.2116/analsci.23.1151
- Armstrong, FAJ, Stearns, CA und Strickland, JDH (1967). Die Messung des Auftriebs und nachfolgender biologischer Prozesse mittels des Technicon Autoanalyzers und der dazugehörigen Ausrüstung. *Tiefseeres.* 14, 381–389. doi: 10.1016/0011-7471(67)90082-4
- Becker, S., Michio Aoyama, E., Malcolm, S., Woodward, Karel Bakker, Stephen Coverly, et al. (2019). GO-SHIP-Nährstoffhandbuch zur wiederholten Hydrographie: Die präzise und genaue Bestimmung gelöster anorganischer Nährstoffe im Meerwasser mithilfe kontinuierlicher Durchflussanalysemethoden, in *Das GO-SHIP-Handbuch zur wiederholten Hydrographie: Eine Sammlung von Expertenberichten und Richtlinien*, online verfügbar unter: <https://www.oceanbestpractices.net/handle/11329/1023> (abgerufen am 5. Dezember 2019).
- Bernhardt, H. und Wilhelms, A. (1967). Die kontinuierliche Bestimmung von Eisenmangel, löslichem Phosphat und Gesamtposphat mit dem AutoAnalyzer. *Technik. Symp.* 1, 385–389.
- Burton, JD, Leatherland, TM und Liss, PS (1970). Die Reaktivität von gelöstem Silizium in einigen natürlichen Wässern. *Limnol. Ozeanogr.* 15, 472–476.
- Daniel, A., Kérouel, R. und Aminot, A. (2012). Pasteurisierung: Eine zuverlässige Methode zur Konservierung von Nährstoffen in Meerwasserproben für Labor- und Feldanwendungen. *Mar. Chem.* 128–129, 57–63. doi: 10.1016/j.marchem.2011.10.002
- Dickson, AG, Sabine, CL und Christian, JR (Hrsg.) (2007). Leitfaden zu Best Practices für CO<sub>2</sub>-Messungen im Ozean. *BILDER Spez. Publ.* 3:191.
- Dore, JE, Houlihan, T., Hebel, DV, Tien, G., Tupas, L. und Karl, DM (1996). Einfrieren als Methode der Probenkonservierung zur Analyse gelöster anorganischer Nährstoffe im Meerwasser. *Mar. Chem.* 53, 173–185. doi: 10.1016/0304-4203(96)00004-7
- Grasshoff, K., Kremling, K. und Ehrhardt, M. (Hrsg.) (1983). Bestimmung von Nährstoffen. In *Methoden der Meerwasseranalyse*, Deutschland: Wiley-VCH.
- Holmes, RM, Aminot, A., Kerouel, R., Hooker, BA und Peterson, BJ (1999). Eine einfache und präzise Methode zur Messung von Ammonium in Meeres- und Süßwasserökosystemen. *Dürfen. J. Fisher. Aqua. Wissenschaft.* 56, 1801–1808. doi: 10.1139/f99-128
- Hoppema, M., Bakker, K., v. Heuven, SMAC, v. Ooijen, JC und de Baar, H. (2015). Verteilungen, Trends und jährliche Variabilität von Nährstoffen entlang eines wiederholten Abschnitts durch das Weddellmeer (1996–2011). *Mar. Chem.* 177, 545–553. doi: 10.1016/j.marchem.2015.08.007
- Hydes, DJ, Aoyama, M., Aminot, A., Bakker, K., Becker, S., Coverly, S., et al. (2010). Bestimmung gelöster Nährstoffe (N, P, Si) im Meerwasser mit hoher Präzision und Vergleichbarkeit unter Verwendung gasegmentierter kontinuierlicher Durchflussanalyatoren. GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: Eine Sammlung von Expertenberichten und Richtlinien. IOCCP-Bericht Nr. 14, ICPO-Publikationsreihe Nr. 134, Version 1. Internationaler Rat für Meeresforschung [ICES] (1967). Bericht über die Phosphatanalyse bei den ICES-Interkalibrierungsversuchen chemischer Methoden in Kopenhagen, 1966. ICES CM 1967/C: 20. Dänemark: ICES.
- Internationaler Rat für Meeresforschung [ICES] (1977). Die internationale Interkalibrierungsübung für Nährstoffmethoden. ICES Cooperative Research Report Nr. 67, 44 S. Dänemark: ICES.
- Jones, R. (1991). Eine verbesserte Fluoreszenzmethode zur Bestimmung nanomolarer Ammoniumkonzentrationen in natürlichen Gewässern. *Limnol. Ozeanogr.* 36, 814–819. doi: 10.4319/lo.1991.36.4.0814
- Kerouel, R. und Aminot, A. (1997). Fluorometrische Bestimmung von Ammoniak in Meer- und Flussmündungsgewässern durch direkte segmentierte Strömungsanalyse. *Mar. Chem.* 57, 265–275. doi: 10.1016/s0304-4203(97)00040-6
- Key, RM, Kozyr, A., Sabine, CL, Lee, K., Wanninkhof, R., Bullister, JL, et al. (2004). Eine globale Ozean-Kohlenstoffklimatologie: Ergebnisse des Global Data Analysis Project (GLODAP). *Globus. Biogeochem. Zykl.* 18:GB4031.
- Key, RM, Tanhua, T., Olsen, A., Hoppema, M., Jutterström, S., Schirnick, C., et al. (2010). Das CARINA-Datensyntheseprojekt: Einführung und Überblick. *Erdsystem. Wissenschaft. Daten* 2, 105–121. doi: 10.5194/essd-2-105-2010
- Kirkwood, DS, Aminot, A. und Perttilä, M. (1991). Bericht über die Ergebnisse des vierten ICES-Vergleichstests für Nährstoffe im Meerwasser. ICES-Kooperation. Res. Rep. 174:83.
- Lauvset, SK und Tanhua, T. (2015). Eine Toolbox zur sekundären Qualitätskontrolle der Meereschemie und hydrografischen Daten. *Limnol. Ozeanogr. Methoden* 13, 601–608. doi: 10.1002/lom3.10050
- MacDonald, RW und McLaughlin, FA (1982). Die Auswirkung der Lagerung durch Einfrieren auf gelöstes anorganisches Phosphat, Nitrat und reaktives Silikat für Proben aus Küsten- und Flussmündungsgewässern. *Wasserres.* 1, 95–104. doi: 10.1016/0043-1354(82)90058-6
- MacDonald, RW, McLaughlin, FA und Wong, CS (1986). Lagerung reaktiver Silikatproben durch Einfrieren. *Limnol. Ozeanogr.* 31, 1139–1142. doi: 10.4319/lo.1986.31.5.1139
- Millero, FJ, Chen, C.-T., Bradshaw, A. und Schleicher, K. (1980). Eine neue Hochdruckzustandsgleichung für Meerwasser. *Tiefseeres.* Teil A 27, 255–264.
- Moore, CM (2016). Diagnose eines ozeanischen Nährstoffmangels. *Philos. Trans. Eine Mathematik. Physik. Ing. Wissenschaft.* 374:20150290. doi: 10.1098/rsta.2015.0290
- Murphy, J. und Riley, JP (1962). Eine modifizierte Einzellösungsmethode zur Bestimmung von Phosphat in natürlichen Gewässern. *Analyse. Chim. Acta* 27, 31–36. doi: 10.1016/s0003-2670(00)88444-5
- Olsen, A., Key, RM, van Heuven, S., Lauvset, SK, Velo, A., Lin, X., et al. (2016). Ein intern konsistentes Datenprodukt für die Weltmeere: das Global Ocean Data Analysis Project, Version 2 (GLODAPv2). *Erdsystem. Wissenschaft. Daten diskutieren.* 8, 1–78. doi: 10.1007/1-4020-4028-8\_1
- Olsen, A., Lange, N., Key, RM, Tanhua, T., Álvarez, M., Becker, S., et al. (2019). GLODAPv2.2019 – ein Update von GLODAPv2. *Erdsystem. Wissenschaft. Daten* 11, 1437–1461.
- Osborne, J., Swift, J. und Osborne, M. (2020). Java OceanAtlas 5.5 [Computersoftware]. Online verfügbar unter: <https://joa.ucsd.edu> (abgerufen im Juni 2020).
- Roquet, F., Madec, G., McDougall, TJ und Barker, PM (2015). Genaue Polynomausdrücke für die Dichte und das spezifische Volumen von Meerwasser unter Verwendung des TEOS-10-Standards. *Ozeanmodell.* 90, 29–43. doi: 10.1016/j.ocemod.2015.04.002
- Sakamoto, CM, Friederich, GE und Codispoti, LA (1990). MBARI-Verfahren für automatisierte Nährstoffanalysen mit einem modifizierten Alpkem Series 300 Rapid Flow Analyser. *Monter. Bay Aquar. Res. Inst. Technik. Rep.* 9:84.
- Strickland, JDH und Parsons, TR (1972). Ein praktisches Handbuch zur Meerwasseranalyse (2. Auflage). *J. Fisch. Res. Bd. Dürfen.* 167:311.
- Schlitzer, Reiner (2020). Ozeandatenansicht. Online verfügbar unter: [odv.awi.de](http://odv.awi.de).
- Sloyan, BM, Wanninkhof, R., Kramp, M., Johnson, GC, Talley, LD, Tanhua, T., et al. (2019). Das Global Ocean Ship-based Hydrographic Investigations Program (GO-SHIP): eine Plattform für integrierte multidisziplinäre Meereswissenschaft. *Vorderseite. Mar. Sci.* 6:445. doi: 10.3389/fmars.2019.00445
- Suzuki, T., Ishii, M., Aoyama, A., Christian, JR, Enyo, K., Kawano, T., et al. (2013). PACIFICA-Datensyntheseprojekt. ORNL/CDIAC-159, NDP-092, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory.

- Swift, JH (2010). Wasserprobendaten in Referenzqualität: Hinweise zur Erfassung, Aufzeichnung und Auswertung. GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: Eine Sammlung von Expertenberichten und Richtlinien. IOCCP-Bericht Nr. 14, ICPO-Publikationsreihe Nr. 134, Version 1.
- Talley, LD, Feely, RA, Sloyan, BM, Wanninkhof, R., Baringer, MO, Bullister, JL, et al. (2016). Veränderungen der Meereswärme, des Kohlenstoffgehalts und der Belüftung: Ein Rückblick auf das erste Jahrzehnt der globalen Wiederholungshydrographie von GO-SHIP. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 8, 185–215. doi: 10.1146/annurev-marine-052915-100829
- Tanhua, T., van Heuven, S., Key, RM, Velo, A., Olsen, A. und Schirnick, C. (2010). Qualitätskontrollverfahren und -methoden der CARINA-Datenbank. *Erdsystem. Wissenschaft. Daten* 2, 35–49. doi: 10.5194/essd-2-35-2010
- Topping, G. (1997). QUASIMEME: Qualitätsmessungen für die Meeresüberwachung. Rückblick auf das EU-Projekt 1993-1996. *Mar. Pollut. Stier.* 35, 1–201.
- Organisation der Vereinten Nationen für Erziehung, Wissenschaft und Kultur UNESCO (1965). „Bericht über die Interkalibrierungsmessungen“, UNESCO Technical Papers in Marine Science, (Paris: UNESCO).
- Organisation der Vereinten Nationen für Erziehung, Wissenschaft und Kultur UNESCO (1967). „Bericht über Interkalibrierungsmessungen“, UNESCO Technical Papers in Marine Science, (Paris: UNESCO).
- Zhang, JZ, Fischer, CJ und Ortner, PB (1999). Optimierung der Leistung und Minimierung von Silikatinterferenzen bei der kontinuierlichen Phosphatanalyse. *Talanta* 49, 293–304. doi: 10.1016/S0039-9140(98)00377-4
- Zhang, JZ und Ortner, PB (1998). Einfluss der Auftaubedingungen auf die Gewinnung reaktiver Kieselsäure aus gefrorenen natürlichen Wasserproben. *Wasserres.* 32, 2553–2555. doi: 10.1016/s0043-1354(98)00005-0

**Interessenkonflikt:** SC war bei der Firma BLTEC Korea Limited angestellt.

Die übrigen Autoren erklären, dass die Forschung in Abwesenheit jeglicher kommerzieller oder finanzieller Beziehungen durchgeführt wurde, die als potenzieller Interessenkonflikt ausgelegt werden könnten.

Copyright © 2020 Becker, Aoyama, Woodward, Bakker, Coverly, Mahaffey und Tanhua. Dies ist ein Open-Access-Artikel, der unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License (CC BY) verbreitet wird. Die Verwendung, Verbreitung oder Vervielfältigung in anderen Foren ist gestattet, sofern der/die Originalautor(en) und der/die Urheberrechtsinhaber genannt werden und die Originalveröffentlichung in dieser Zeitschrift gemäß anerkannter wissenschaftlicher Praxis zitiert wird. Eine Verwendung, Verbreitung oder Vervielfältigung, die nicht diesen Bedingungen entspricht, ist nicht gestattet.