



Hydrographie répétée GO-SHIP Manuel des nutriments : Le précis et Détermination précise de la dissolution Nutriments inorganiques dans l'eau de mer, Utilisation de l'analyse en flux continu Méthodes

Susan Becker^{1*}, Michio Aoyama^{2,3}, E. Malcolm S. Woodward⁴ Stephen , Karel Bakker^{5,6} ,
Coverly⁷, Claire Mahaffey⁸ et Toste Tanhua⁹

OPEN ACCESS

Édité par:

Juliette Hermès,
Environnement sud-africain
Réseau d'Observation (SAEON),
Afrique du Sud

Révisé par: Ana

M. Aguilar Islas, Université
d'Alaska Fairbanks,
États-Unis

Edouard Mawji,
Université de Southampton,
Royaume-Uni

*Correspondance :

Susan Becker
sbecker@ucsd.edu

Rubrique spécialité :

Cet article a été soumis à
Ocean Observation, une
rubrique de la revue
Frontières des sciences marines

Reçu : 09 juillet 2020

Accepté : 07 octobre 2020

Publié : 30 octobre 2020

Citation:

Becker S, Aoyama M,
Woodward EMS, Bakker K,
Coverly S, Mahaffey C et Tanhua T
(2020) Hydrographie de répétition GO-SHIP
Manuel des nutriments : le plus précis
et détermination précise
des nutriments inorganiques dissous
dans l'eau de mer, à l'aide de méthodes
d'analyse en flux continu.
Devant. Mars Sci. 7:581790.
doi : 10.3389/fmars.2020.581790

¹ Scripps Institution of Oceanography, UC San Diego, San Diego, Californie, États-Unis, ² Institut de recherche sur le changement global (RIGC), Agence japonaise pour les sciences et technologies marines et terrestres (JAMSTEC), Yokosuka, Japon, ³ Centre de recherche en Isotopes and Environmental Dynamics (CRIED), Université de Tsukuba, Tsukuba, Japon, ⁴ Laboratoire marin de Plymouth, Plymouth, Royaume-Uni, ⁵ Département des systèmes océaniques, Institut royal néerlandais de recherche sur la mer (NIOZ), Den Burg, Pays-Bas, of ⁶ Université d'Utrecht, Den Burg, Pays-Bas, ⁷ BLTEC Korea Limited., Séoul, Corée du Sud, ⁸ Département Earth, Ocean and Ecological Sciences, School of Environmental Sciences, University of Liverpool, Liverpool, Royaume-Uni, ⁹ GEOMAR Helmholtz Center for Ocean Research Kiel, Kiel, Allemagne

Le manuel des nutriments GO-SHIP couvre tous les aspects de l'analyse des nutriments depuis la collecte et le stockage d'échantillons de base, en particulier pour l'analyse en flux continu à l'aide d'un analyseur automatique, et décrit certaines méthodes de nutriments spécifiques pour les nitrates, les nitrites, les silicates, les phosphates et l'ammonium qui sont utilisés. par de nombreux laboratoires réalisant des analyses en mer et répétant des sections hydrographiques à travers le monde. L'accent est mis sur les analyseurs de flux segmentés et non sur les analyseurs d'injection de flux. Il couvre également les meilleures pratiques de laboratoire, y compris les procédures de contrôle qualité et d'assurance qualité (CQ/AQ) pour obtenir les meilleurs résultats, et suggère des protocoles pour l'utilisation de matériaux de référence (MR) et de matériaux de référence certifiés (CRM).

Mots clés : nutriments, bonnes pratiques, GO-SHIP, méthodologie, matériaux de référence, hydrographie et traceurs

INTRODUCTION

La disponibilité des macronutriments inorganiques {nitrate (NO₃), phosphate (PO₄), acide silicique [Si(OH)₄] communément appelés « silicate », ammonium (NH₄) et nitrite (NO₂)} dans les eaux océaniques supérieures limite fréquemment et régule la quantité de carbone organique fixée par le phytoplancton, constituant ainsi un mécanisme clé de contrôle du carbone et du cycle biogéochimique. Il existe un certain nombre de régions biogéographiques en haute mer caractérisées par différents régimes de macronutriments, limitant de manière permanente ou saisonnière la croissance du phytoplancton (Moore, 2016). Mesurer avec précision les changements temporels des concentrations de macronutriments est essentiel pour limiter la production biologique nette et les flux d'exportation, détecter les changements dans les régimes biogéographiques et pour surveiller les phénomènes d'eutrophisation. Pour les travaux en haute mer, une précision analytique de 1 % devrait être visée par le Programme mondial d'enquêtes hydrographiques basées sur des navires océaniques (GO-SHIP) (Talley et al., 2016 ; Sloyan et al., 2019) pour permettre une quantification fiable des tendances décennales

océan profond. Une cohérence interne des données nutritionnelles de l'ordre de 1 à 3 % a été obtenue grâce aux procédures de contrôle de qualité secondaire (CQ) mises en œuvre dans les projets GLODAP et CARINA (Tanhua et al., 2010).

L'étude des sections géochimiques de l'océan (GEOSECS) dans les années 1970 a été l'un des premiers efforts visant à fournir une étude mondiale des traceurs chimiques, isotopiques et radiochimiques dans les océans du monde. Depuis lors, il y a eu de nombreuses collaborations internationales pour cartographier et étudier différents aspects chimiques, physiques et biologiques des océans. Ces programmes comprennent l'étude conjointe sur les flux océaniques mondiaux (JGOFS) à la fin des années 80, l'expérience mondiale sur la circulation océanique (WOCE) du milieu à la fin des années 90 et les programmes mondiaux actuels, notamment la variabilité et la prévisibilité du climat (CLIVAR), GEOTRACES et GO-BATEAU. En plus de ces vastes efforts internationaux, de nombreux autres programmes menés par des laboratoires et des pays individuels continuent d'être menés pour étudier des zones et des processus spécifiques dans les océans du monde, y compris des stations de séries chronologiques océaniques et des transects.

Tous ces efforts ont conduit à de vastes études de synthèse de données, notamment sur le dioxyde de carbone dans l'océan Atlantique (CARINA, Key et al., 2010), le carbone intérieur de l'océan Pacifique (PACIFICA, Suzuki et al., 2013), GLODAPv1 (Key et al., 2004) et GLODAPv2 (GLODAPv2 ; Olsen et al., 2016, 2019). Ces études comprennent des analyses de différents laboratoires internationaux. Il est impératif que les ensembles de données produits par les différents laboratoires soient comparables et que les différences de concentrations dans le temps ou dans l'espace soient réelles et non des artefacts de méthodes, de normes ou d'instruments différents. Afin de vérifier la comparabilité des ensembles de données sur les éléments nutritifs, un certain nombre d'exercices de comparaison interlaboratoires ont été effectués (Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture, UNESCO, 1965, 1967; Conseil international pour l'exploration de la mer [ICES], 1967, 1977 ; Kirkwood et al., 1991 ; Aminot et Kirkwood, 1995). Il existe des solutions étalons de stock d'éléments nutritifs disponibles dans le commerce, par exemple, OSIL1 et d'autres programmes fournissent des solutions étalons de stock qui permettent aux laboratoires de valider leurs méthodes (Topping, 1997). Cependant, il était nécessaire de disposer d'un matériau de référence pour les nutriments qui permettrait aux laboratoires de comparer et de surveiller de près la qualité des données.

Il y a eu des études de comparaison inter-laboratoires utilisant des matériaux de référence, l'une des premières étant certifiée MOOS par la National Oceanic and Atmospheric Administration/National Research Council Canada (NOAA/NRC). Le Meteorological Research Institute (MRI) au Japon a mené une série plus récente de comparaisons internationales inter-laboratoires en 2003, 2006, 2008 et 2012 (Aoyama, 2006, 2010 ; Aoyama et al., 2007, 2008). La motivation des exercices menés par l'IRM était le développement de matériaux de référence pour les nutriments dans l'eau de mer (RMNS). En 2014/2015 et 2017/2018, le Projet international de coordination du carbone océanique (IOCCP) et l'Agence japonaise pour les sciences et technologies marines de la Terre (JAMSTEC) ont mené des études de comparaison interlaboratoires des MRC de nutriments dans l'eau de mer.

Ces deux exercices d'intercomparaison ont utilisé les MRC comme échantillons connus en 2014/2015 (Aoyama et al., 2016), ou comme échantillons inconnus

échantillons en 2017/2018. La disponibilité et l'utilisation de ces MRC ont joué un rôle déterminant dans l'amélioration de la comparabilité mondiale des ensembles de données sur les nutriments. Ces exercices récents ont été menés dans le cadre du mandat du groupe de travail international SCOR #147 : Toward comparability of global oceanic nutrition data (COMPONUT)2 .

Les méthodes analytiques de base et les chimies utilisées pour déterminer les concentrations de nutriments inorganiques dans l'eau de mer sont bien établies. Strickland et Parsons ont décrit les méthodes manuelles dans leur livre « A Practical Handbook of Seawater Analysis » (Strickland et Parsons, 1972). Les méthodes chimiques ont été modifiées, optimisées et automatisées au fil des décennies par de nombreux auteurs, mais les chimies de base restent les mêmes et reposent sur des réactions colorimétriques. L'exception à cela concerne les nouvelles méthodes de détermination de l'ammonium/ammoniac, qui sont basées sur la fluorométrie.

Le nitrate est déterminé en utilisant une procédure décrite par Armstrong et al. (1967), qui consiste à faire passer un échantillon d'eau de mer dans une colonne de réduction cuivre-cadmium où le nitrate est réduit en nitrite. Le nitrite est ensuite diazoté avec du sulfanilamide et couplé avec du dichlorhydrate de N-1-naphtyl-éthylènediamine (N-1-N/NEDD) pour former un colorant azoïque rouge, et l'absorbance est mesurée entre 520 et 540 nm.

Le phosphate est déterminé en ajoutant du molybdate d'ammonium acidifié à l'échantillon d'eau de mer pour produire de l'acide phosphomolybdique, qui est ensuite réduit en un complexe phospho-bleu de molybdène après l'ajout de sulfate de dihydrazine (Bernhardt et Wilhelms, 1967) ou d'acide ascorbique (Murphy et Riley, 1962), qui a été optimisé par Zhang et al. (1999). L'absorbance est mesurée entre 850 et 880 nm.

Le silicate est analysé selon deux méthodes. L'aperçu de la méthode dans Armstrong et al. (1967) produit un acide silicomolybdique avec addition de molybdate d'ammonium. Un complexe silico-molybdène se forme alors suite à l'ajout de chlorure stanneux, et l'absorbance est mesurée à environ 660 nm. Alternativement, la méthode publiée dans Grasshoff et al. (1983) utilisent l'acide ascorbique pour réduire l'acide silicomolybdique en complexe bleu, et l'absorbance est mesurée à environ 820 nm.

Il existe deux méthodes à l'ammonium couramment utilisées, colorimétrique et fluorimétrique. La méthode colorimétrique utilise la réaction de Berthelot et implique la réaction de l'hypochlorite et du phénol avec l'ammonium dans une solution alcaline pour former un composé bleu d'indophénol. L'absorbance de l'échantillon est mesurée à environ 660 nm. Cette méthode est une modification de la procédure de Grasshoff et al. (1983). La méthode fluorométrique très sensible utilisant la diffusion d'ammoniac à travers une membrane en téflon avec détection fluorométrique (Jones, 1991) a été développée, mais l'obtention de la membrane s'est avérée difficile.

Une technique simplifiée utilisant la fluorimétrie mais sans l'utilisation d'une membrane, a été publiée par Holmes et al. (1999), adapté de Kerouel et Aminot (1997). Dans cette méthode, l'échantillon d'eau de mer est combiné avec un réactif de travail contenant de l'orthophthaldialdéhyde (OPA), du sulfite de sodium et un tampon borate, et chauffé à 75°C. Fluorescence proportionnelle à la

1<http://osil.com/>

2http://www.scor-int.org/SCOR_WGs_WG147.htm

la concentration en ammonium est mesurée à partir de l'émission à 460 nm après l'excitation à 370 nm.

Les laboratoires ont commencé à utiliser des CFA et des analyseurs automatiques (AA) au milieu des années 1970. Les deux principales formes de CFA sont l'injection de flux (FIA) et les analyseurs de flux à segment de gaz. Alors que certains laboratoires utilisent actuellement la FIA pour l'analyse des nutriments, la plupart des laboratoires mondiaux qui effectuent des analyses « en mer » utilisent des analyseurs de flux à segment de gaz. Ce manuel se concentre principalement sur les méthodes pour les analyseurs de débit à segment de gaz.

Le chapitre sur l'analyse des éléments nutritifs à l'aide de l'analyse en flux segmenté par Aminot et al. (2009) dans « Lignes directrices pratiques pour l'analyse de l'eau de mer » fournit une excellente base sur l'analyse en flux continu. Nous recommandons au lecteur de consulter également ce document car il contient des informations utiles sur les aspects techniques du ou des instruments, la mesure des nutriments, ainsi que des détails sur les sources d'erreur et de contamination. Il existe également un manuel GO-SHIP antérieur de Hydes et al. (2010) qui peut être référencé.

PRÉLÈVEMENT ET STOCKAGE DES ÉCHANTILLONS

Collecte d'échantillons La section

Aperçu de l'acquisition des données du manuel GO-SHIP (Swift, 2010) doit être examinée pour plus de détails sur les pratiques d'échantillonnage en rosette/bouteille Niskin. Les échantillons de nutriments doivent être prélevés à partir de la rosette de profondeur de conductivité (CTD)/bouteilles Niskin immédiatement après le prélèvement des échantillons de gaz dissous. Cela peut être difficile si des échantillons de propriétés organiques ou de matériaux biologiquement sensibles sont également prélevés. Idéalement, les échantillons sont prélevés dans de nouveaux récipients en plastique stériles [polyéthylène haute densité (PEHD) ou polypropylène (PP)] qui s'adapteront ensuite directement à l'échantillonneur automatique AA, ou seront sous-échantillonnés dans des récipients plus petits. Les conteneurs d'échantillons peuvent être réutilisés si les procédures de nettoyage appropriées sont suivies entre les stations. L'utilisation d'un nouveau conteneur d'échantillons pourrait produire une énorme quantité de déchets plastiques, en particulier lors des longues croisières de recherche hydrographique répétées, et ces impacts environnementaux doivent être pris en compte.

Pour l'analyse des éléments nutritifs à des concentrations micromolaires (μM), le rinçage des conteneurs d'échantillons avec de l'eau ultrapure (eau distillée déminéralisée ou provenant de systèmes disponibles dans le commerce) suivi d'un rinçage avec de l'acide chlorhydrique à 10 % (HCl, 1,2 M) est suffisant. Cela arrête toute croissance biologique dans les flacons d'échantillon. Ceux-ci doivent ensuite être bien rincés avec de l'eau ultra pure avant la collecte de la prochaine série d'échantillons. Les conteneurs d'échantillons en verre ne doivent pas être utilisés pour mesurer le silicate. Si des concentrations de nutriments nanomolaires sont mesurées, d'autres procédures de nettoyage et de prélèvement d'échantillons peuvent être nécessaires (voir Becker et al., 2019).

Lors du prélèvement d'échantillons d'eau de mer dans les flacons CTD/rosaces, rincez trois fois les récipients d'échantillons propres et les bouchons avant de les remplir. Évitez de toucher les robinets d'échantillonnage sur les bouteilles CTD et prenez soin de rincer les robinets ainsi que les contenants d'échantillons de nutriments. Les échantillons peuvent être prélevés à l'aide d'un tube d'échantillonnage en Tygon ou en silicone. Si un tube de prélèvement est utilisé, rincez-le abondamment avant de vous rendre à la rosette pour prélever une série d'échantillons et assurez-vous de le rincer avec chaque échantillon d'eau de mer avant de prélever l'échantillon. Une fois rincé, remplir l'échantillon

récipients remplis aux deux tiers et boucher immédiatement. Les échantillons doivent être analysés après avoir atteint la température ambiante du laboratoire. Si l'analyse est retardée de plus de quelques heures (> 2), stockez les échantillons dans un endroit sombre et frais, par exemple dans un réfrigérateur, cependant, les échantillons doivent être remis à température ambiante avant l'analyse. Entre les événements d'échantillonnage CTD, il est important de nettoyer tous les tubes d'échantillonnage avec de l'eau déminéralisée propre et 10 % de HCl.

NB La fumée de cigarette peut contaminer les échantillons, en particulier pour l'ammonium et le nitrate/nitrite, il est donc impératif d'interdire de fumer à proximité de la zone où les échantillons sont prélevés.

De même, les personnes qui ont fumé récemment doivent rester à l'écart de tout échantillon ouvert.

Filtrage et gants Certains laboratoires

filtrent les échantillons de nutriments, tandis que de nombreux autres laboratoires ne le font pas. En général, le filtrage n'est pas nécessaire pour les échantillons prélevés en haute mer (sub)tropicale, où la charge en particules est faible dans ces environnements oligotrophes. La décision de filtrer ou non dépend de la charge en particules dans l'eau échantillonnée. Par exemple, les échantillons provenant d'environnements proches du rivage ou productifs peuvent nécessiter un filtrage. Dans ces cas, il faut faire très attention à ne pas contaminer les échantillons pendant le processus de manipulation et de filtrage des échantillons. Les tubes de prélèvement d'échantillons, les porte-filtres et les filtres doivent être propres et bien rincés avec du HCl à 10 % et de l'eau ultra pure avant le prélèvement d'échantillons. Les types de filtres utilisés pour filtrer l'eau de mer comprennent l'acétate de cellulose, la membrane Gelman en polypropylène hydrophile et les filtres à seringues Acrodisc (PALL). Les filtres en fibre de verre (GFF) (contamination par les silicates) ou les filtres en nitrate de cellulose (contamination par les nitrates) ne doivent PAS être utilisés. La taille du filtre est une autre considération, un filtre avec une taille de pores de 0,45 μm est couramment utilisé, et dans le passé, cela était considéré comme la taille de filtre idéale pour éliminer la majorité des particules. Cependant, de nouvelles connaissances issues de la microscopie et de la génomique ont déterminé qu'un filtre de 0,45 μm ne capture pas toutes les bactéries et le phytoplancton. Un filtre de 0,2 μm est désormais la taille de filtre recommandée, et une filtration par gravité, basse pression ou faible vide est recommandée pour éviter la rupture de la cellule et la contamination de l'échantillon.

Il est impératif que des tests soient effectués pour vérifier que la méthode de filtrage, le type de filtre et la taille du filtre n'entraînent pas de contamination des échantillons. Une autre technique simple pour minimiser les interférences de particules consiste à centrifuger les échantillons avant l'analyse. Dans ce cas, il est recommandé de placer l'échantillon directement sur l'échantillonneur en veillant à ce que la hauteur de la sonde d'échantillonnage soit telle qu'elle n'aspire aucun des sédiments qui se trouvent maintenant au fond.

Les gants sont une autre source de contamination potentielle. Ni les gants en néoprène ni les gants en nitrile coloré ne doivent jamais être utilisés pour l'échantillonnage des nutriments ; ils sont une source importante de contamination notamment pour le nitrate, le nitrite et l'ammonium. Si des précautions sont prises, un échantillon propre peut être prélevé à mains nues sans utiliser de gants, cependant, des gants en vinyle non poudrés sont fortement recommandés pour une utilisation en laboratoire et pour le prélèvement d'échantillons en mer.

En général, il est préférable de porter des gants lors du prélèvement d'échantillons d'eau et seuls les scientifiques expérimentés qui ont confiance en leurs techniques devraient envisager d'échantillonner sans gants.

De même, il est important que pour toute procédure d'échantillonnage (comme l'échantillonnage de gaz) effectuée avant l'échantillonnage des éléments nutritifs

des flacons CTD, ces scientifiques doivent également porter des gants contaminants non nutritifs (par exemple, du vinyle sans poudre).

Préservation des échantillons La

meilleure pratique consiste à analyser les échantillons de nutriments en mer, peu de temps après leur collecte, cependant, il arrive souvent que l'analyse des nutriments en mer ne soit pas possible ou soit retardée pour un certain nombre de raisons. Si l'analyse est retardée de plus de 24 h, les échantillons doivent être conservés. Il existe de nombreux types de méthodes de conservation, notamment l'empoisonnement, l'acidification, la pasteurisation (Daniel et al., 2012) et la congélation. Nous déconseillons l'acidification (les échantillons devront être neutralisés avant analyse) ou l'empoisonnement des échantillons au chlorure mercurique (risque pour l'environnement). La congélation est la méthode la plus couramment utilisée, et il existe des études qui montrent que la congélation peut être une méthode fiable de conservation des échantillons (Aminot et Kerouel, 1995 ; Dore et al., 1996), et c'est la procédure recommandée.

Si vous congélez des échantillons, il est impératif qu'il y ait suffisamment d'espace libre dans les bouteilles pour permettre l'expansion de l'eau de mer. Congelez les échantillons à la verticale et vérifiez que les bouchons sont bien serrés avant et après la congélation des échantillons. Ne congélez pas les échantillons dans un congélateur dans lequel des matières organiques (échantillons de poisson ou aliments) ont été stockées. Analysez les échantillons congelés dès que possible après leur retour au laboratoire.

Il y a encore un débat au sein de la communauté des nutriments sur les effets de la congélation des échantillons sur l'exactitude et la précision de la concentration en nutriments, en particulier pour le silicate. Il est bien connu que la silice réactive polymérise lorsqu'elle est congelée, en particulier à des concentrations élevées (Burton et al., 1970 ; MacDonald et McLaughlin, 1982 ; MacDonald et al., 1986). Les variables qui affectent la récupération de silice à partir d'échantillons congelés comprennent la salinité, la turbidité, la taille de la bouteille et la concentration de silicate. Une grande partie du débat actuel est centrée sur les techniques de décongélation recommandées pour dépolymériser la silice réactive et obtenir une récupération complète. De nombreux laboratoires ont mené des études sur les techniques de décongélation pour récupérer la silice, mais il n'existe que peu de références publiées. Sakamoto et al. (1990) recommandent que les échantillons soient décongelés pendant la nuit, dans l'obscurité, à température ambiante, ou décongelés dans un bain-marie pendant 30 min (50°C), puis refroidis à température ambiante avant l'analyse proprement dite. Cependant, Zhang et Ortner (1998) ont suggéré que la décongélation des échantillons à température ambiante pouvait prendre jusqu'à 4 jours pour obtenir une récupération complète de la silice. Becker et al., 2019 montrent les résultats expérimentaux d'études récentes réalisées au NIOZ et à la Scripps Institution of Oceanography (SIO). Les tests effectués au SIO confirment la recommandation de 1990 de Sakamoto de décongeler les échantillons congelés dans un bain-marie à 50°C pendant 30 à 45 min, puis de laisser les échantillons revenir à température ambiante avant analyse. D'autres tests systématiques sont nécessaires pour déterminer les effets du stockage à long terme sur les concentrations individuelles de nutriments, ainsi que les meilleures techniques de décongélation pour divers types d'échantillons (côtiers, estuariens, oligotrophes, etc.).

INSTRUMENTATION

Aminot et al. (2009) fournissent une description détaillée des composants spécifiques de l'AA, y compris les problèmes potentiels de

analyse. La plupart des laboratoires en mer utilisent actuellement SEAL, Skalar, Alpkem ou des systèmes analytiques similaires. Les utilisateurs doivent se référer aux manuels du fabricant pour les détails sur les méthodes, le fonctionnement et la maintenance. Un analyseur automatique de nutriments de n'importe quel fabricant comprendra les mêmes composants de base énumérés et décrits ici.

Échantillonneur

L'échantillonneur doit être robuste et capable de gérer des coupelles d'échantillon de différentes tailles et un nombre "raisonnable" d'échantillons (entre 24 et 36 échantillons, ce qui correspond souvent à une station d'échantillonnage CTD), en plus il doit avoir un lavage à partir duquel l'eau est continuellement rafraîchie. Une sonde non métallique ou en platine doit être utilisée et le diamètre interne de la sonde ne doit normalement pas être supérieur à celui du plus grand tube de pompe à échantillon. Le fait d'avoir un échantillonneur modifié pour accepter les bouteilles qui ont été utilisées pour échantillonner directement à partir de la rosette CTD éliminera les problèmes de contamination possibles lors de la décantation d'un échantillon dans un autre récipient d'échantillonnage.

Pompe La

pompe péristaltique à vitesse continue avec le tube de pompe adapté délivre l'échantillon/l'eau de référence et les réactifs aux collecteurs pour chaque canal/ produit chimique et dans tout le système AA. Pour des mesures précises à de faibles concentrations, un motif de bulles régulier et une ligne de base stable sont absolument essentiels, et c'est un domaine qu'il est extrêmement important d'obtenir correctement pour de bonnes analyses.

La composition et la qualité des tubes de pompe peuvent varier d'un fabricant à l'autre et d'un lot à l'autre. L'usure du tube affectera également le débit et la sensibilité de la méthode, c'est pourquoi un ensemble complet d'étalons doit être exécuté avec chaque station/ensemble d'échantillons. Le remplacement des tubes de pompe d'une méthode peut alors améliorer la sensibilité et les caractéristiques du flux de bulles. En règle générale, les tubes de pompe doivent être changés régulièrement car la livraison correcte de l'échantillon, et en particulier pour certains réactifs pompés à travers certains des tubes de pompe à alésage plus petit (par exemple, orange/vert ou orange/jaune), deviendra beaucoup moins précis à mesure que les tubes s'usent. Pour des performances optimales, le changement des tubes après 50 à 60 h (selon le matériau et le fabricant des tubes de pompe utilisés) garantira que la distribution de liquide reste fiable. Les nouveaux tubes de pompe sans phtalates désormais disponibles dans le commerce ont une durée de vie fiable très réduite par rapport aux tubes Tygon d'origine. Ce n'est pas une bonne pratique de faire fonctionner les tubes de la pompe jusqu'à la fin de leur durée de vie utile. Les résultats analytiques ne seront pas aussi bons ou fiables avec des tubes anciens qu'avec des tubes plus récents, il est donc recommandé de changer fréquemment le tube de la pompe. Certains laboratoires effectuent un changement complet des tubes de pompe et des réactifs en même temps pour coordonner les temps d'arrêt de la machine.

Collecteur Le

collecteur se compose de verrerie et de raccords d'injection et est le siège des réactions chimiques entre les échantillons d'eau de mer et les réactifs. Il est impératif que les pièces en verre, les bobines de réaction et les connecteurs soient tous entretenus régulièrement afin de fournir un mélange constant, des schémas d'écoulement réguliers et de permettre aux réactions d'atteindre un état stable, ce qui garantit un développement complet des couleurs.

L'introduction de bulles d'air ou d'azote minimise le flux laminaire dans les serpentins de verre et permet un mélange complet entre les segments. Les bulles doivent être suffisamment grosses pour empêcher le report et/ou le maculage d'un segment à l'autre, mais si elles sont trop longues, elles auront tendance à se briser dans le collecteur.

La forme des bulles dépend du fait que le tube transportant le flux segmenté est mouillé par le liquide qui le traverse. Des bulles rondes à l'avant et à l'arrière, qu'elles soient mobiles ou fixes, indiquent que le tube ou la verrerie est correctement mouillée. Les bulles qui apparaissent directement sur le bord de fuite lors du déplacement indiquent que la verrerie et les tubes ne sont pas correctement mouillés. Il est très important de maintenir un motif de bulles régulier dans tout le système afin de réduire le bruit et d'optimiser la sensibilité. Certains logiciels d'instruments contiennent un programme de « vérification de l'eau » qui mesure et enregistre la régularité du motif de bulles et exprime le résultat en pourcentage de variation.

Pour des résultats plus cohérents, cette valeur doit être inférieure à 1 %.

Il est toujours fait référence aux bulles de gaz segmentées comme étant des bulles "d'air", mais idéalement ces bulles de segmentation doivent être soit de l'azote, soit un autre gaz inerte afin d'éviter une éventuelle contamination par l'air. Certains laboratoires ont des conduites de gaz connectées directement à partir de bouteilles pour fournir le gaz, mais une solution plus simple consiste à utiliser de petits sacs en plastique Tedlar (ou similaires) contenant jusqu'à 5 L d'azote. Ceux-ci sont particulièrement utiles lorsque vous travaillez en mer car ils peuvent être facilement remplis.

De nombreux facteurs doivent être pris en compte lors de la construction d'un collecteur pour assurer un débit et un modèle de bulles constants. Vous trouverez ci-dessous une liste de considérations :

1. Faites correspondre le diamètre intérieur (ID) du tuyau utilisé de la pompe aux raccords d'injection et dans la verrerie sur le collecteur aussi étroitement que possible.
2. Utilisez la longueur de tube la plus courte possible entre les connexions. Les longs cours d'eau non segmentés causent des problèmes hydrauliques, qui se manifesteront de diverses manières (p. ex., encrassement ou transfert d'échantillons).
3. Assurez-vous qu'il n'y a pas d'écarts/d'espaces morts entre les connexions. Il est important que tous les joints verre-verre soient maintenus rapprochés par des gaines en plastique.
4. Ajouter suffisamment d'agent mouillant dans chaque canal analytique pour maintenir des bords arrondis à l'avant et à l'arrière de chaque bulle tout au long du flux d'écoulement, y compris le drain vers les déchets.
5. Les bulles de segmentation doivent remplir complètement la tubulure qu'elles traversent. La longueur de la bulle en contact avec les parois du tube doit être d'environ 1,5 fois le diamètre du tube.
6. Maintenez la propreté des bobines de verre pour assurer un écoulement régulier de l'échantillon et du flux de réactifs. Le verre sale peut faire coller ou éclater des bulles.
7. Nettoyez périodiquement les collecteurs avec un détergent de laboratoire sans phosphate et consultez les recommandations du fabricant. Une eau de Javel diluée ou une solution acide peut également être utilisée pour les canaux de nitrate, de nitrite et d'ammonium.

Les canaux de silicate et de phosphate peuvent être nettoyés avec de l'hydroxyde de sodium dilué plus de l'éthylènediaminetétracétique

solution acide (EDTA). De nombreux problèmes d'analyse seront évités grâce à un protocole de nettoyage régulier, recommandé après chaque série d'analyses quotidiennes.

Les analystes doivent également consulter le manuel d'utilisation du fabricant pour connaître les procédures de maintenance recommandées.

8. La conduite d'évacuation de la cellule à écoulement segmentée doit s'ouvrir à l'atmosphère à peu près à la hauteur du banc ou de la cellule à écoulement.
9. Remplacez tous les vieux morceaux de verre qui continuent à faire coller ou briser les bulles d'air. Les tubes et serpentins en verre peuvent être gravés à l'acide et provoquer des formes de pic irrégulières.

Détecteurs Les

détecteurs consistent en une source lumineuse [par exemple, une lampe, une diode électroluminescente (DEL)], une cuve à circulation, un photomètre et des tubulures d'entrée et de sortie (en plastique ou en verre). La plupart des fabricants proposent la lampe traditionnelle ainsi que la LED pour la source lumineuse. La LED est recommandée pour les analyses réalisées en mer car les LED sont plus stables sur un navire en mouvement et vibrant. Comme pour le collecteur, il ne doit y avoir aucun espace au niveau des connexions et il doit y avoir un motif de bulles régulier maintenu du collecteur à travers l'unité de détection jusqu'aux déchets. Selon le fabricant, la possibilité de surveiller les changements de puissance lumineuse, de tension et d'autres variables via le logiciel peut être disponible et doit être utilisée. Dans le passé, le flux d'échantillon était toujours débullé immédiatement avant que l'échantillon n'entre dans les cuves à circulation, mais maintenant les développements logiciels de certains fabricants ont permis aux bulles d'air de passer également à travers les cellules, éliminant ainsi le besoin de débuller. La capacité à conserver le motif des bulles à travers la cuve à circulation réduit le report et le maculage d'un échantillon à l'autre. Ceci, associé à la conception optique des nouveaux photomètres et cellules de débit, a presque éliminé le besoin de blancs d'indice de réfraction (RIB) et d'autres effets qui ont interféré avec la détection des pics dans le passé. Pour plus de détails sur ces corrections, voir la section "Corrections post-traitement".

Logiciel L'AA sera

installé avec le logiciel du fabricant pour contrôler l'ensemble du système, programmer l'échantillonneur automatique, acquérir la sortie de données brutes des détecteurs, afficher la sortie en temps réel, effectuer certaines corrections et calculer les valeurs de concentration initiales, etc.

Il existe généralement différentes options pour l'ajustement de l'étalonnage à utiliser dans les logiciels. Si vous utilisez un ajustement linéaire ou un ajustement d'ordre supérieur, la concentration de nutriments dans la matrice et les blancs pour la matrice et les échantillons doivent être soigneusement déterminées et corrigées. La plupart des logiciels corrigent les dérives de report, de ligne de base et de sensibilité, mais peuvent ne pas avoir d'options pour effectuer d'autres corrections telles que les RIB ou les concentrations de matrice non nulles. Veuillez vous référer au manuel du logiciel de votre propre type d'analyseur pour connaître les spécificités de votre instrument.

Les ajustements d'étalonnage et les corrections de blanc sont abordés plus en détail. détail dans Becker et al., 2019.

MESURE ET DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS EN NUTRIMENTS

Les étapes de base de l'analyse des échantillons sont répertoriées ci-dessous et les détails sont fournis dans les sections suivantes :

- (1) un. Établissez une ligne de base stable avec de l'eau ultra pure.
 - b. Établissez une ligne de base stable avec de l'eau ultra pure et des réactifs. c. Vérifier le blanc réactif (différence entre eau ultra pure et eau ultra pure plus réactifs).
- (2) Détermination de la courbe d'étalonnage à partir des concentrations standard et des hauteurs de pic mesurées.
- (3) Mesure des hauteurs de pic d'échantillon.
- (4) Corrections pour le report, la ligne de base et la dérive de sensibilité.
- (5) Détermination des concentrations initiales des échantillons sur la base de la courbe d'étalonnage et des hauteurs des pics d'échantillon.
- (6) Application d'autres corrections dont RIBs, effet sel, etc.

Déterminations de base Une solution de

base commune utilisée dans toute la communauté d'analyse des éléments nutritifs est l'eau douce ultra pure. Cependant, dans certains cas, les analystes utilisent de l'eau de mer à faible teneur en nutriments (LNSW) s'ils disposent d'approvisionnements abondants. Certains laboratoires fabriquent leur propre eau de mer "artificielle" (ASW) en ajoutant des sels à de l'eau ultra pure. Un exemple de recette pour ASW est de 41 g de chlorure de sodium plus 168 mg de bicarbonate de sodium par litre. Nous discutons ici de l'utilisation de l'eau ultra pure comme eau de référence, car il s'agit d'un «zéro» fiable et recommandé pour les nutriments, et peut être obtenu facilement et rapidement dans un laboratoire de recherche. Il est recommandé que ces systèmes d'eau ultrapure soient régulièrement entretenus conformément aux

recommandations des fabricants et que la pureté de l'eau soit vérifiée, en particulier lorsque l'analyse est automatisée.

La détermination de la ligne de base devrait être simple si les procédures correctes sont suivies. L'eau ultra pure doit avoir une résistance d'au moins 18,2 mégohms et être exempte de matières organiques. La stérilisation aux ultraviolets (UV) est préférée mais pas strictement nécessaire. La plupart des systèmes de purification d'eau disponibles dans le commerce fourniront de l'eau ultra pure acceptable pour établir une ligne de base zéro.

Il convient de noter que le pot de lavage sur l'échantillonneur et le récipient qui alimente le pot de lavage peuvent être contaminés.

Il est recommandé de les nettoyer une fois par jour en les rinçant avec une solution HCl à 10 % puis en les rinçant à l'eau ultra pure. Certains fabricants proposent un «pot de lavage mobile», qui est un système scellé et qui reste donc non contaminé et propre pendant les opérations quotidiennes, ce qui pourrait être une option à envisager. Dans de rares cas, il est possible que l'eau ultrapure ne soit pas pure, même si la lecture de résistivité est de 18,2 mégohms, par exemple, le silicate peut passer à travers la cartouche de filtration mais n'affectera pas la lecture en mégohms. Il peut être difficile de déterminer si l'eau ultrapure n'est pas aussi pure que nécessaire et les analystes doivent donc comparer quotidiennement la différence entre la ligne de base ultrapure et la ligne de base ultrapure avec des réactifs. Un autre indicateur possible d'une eau de base de mauvaise qualité est les lectures d'absorbance négatives pour les échantillons à faible concentration en nutriments. Cela pourrait

indiquer que les cartouches de filtration du système d'eau ultrapure doivent être remplacées.

La ligne de base de l'eau est déterminée après que l'instrument a fonctionné assez longtemps avec de l'eau ultrapure fraîche et que les lignes de base sont devenues stables, et il est généralement recommandé d'être d'au moins 15 à 20 min. Cela permet également de vérifier d'éventuelles fuites dans tout le système avant l'ajout des réactifs. Il peut être nécessaire dans de rares cas d'ajouter un agent mouillant à l'eau ultra pure pour établir un bon modèle de bulles et des lignes de base stables. Une fois la ligne de base de l'eau ultrapure stabilisée, les réactifs peuvent être ajoutés et les réactifs plus la ligne de base de l'eau ultrapure déterminés.

Il est souvent utile d'ajouter les réactifs un par un pour voir si l'un d'entre eux provoque un grand blanc de réactif. La ligne de base du réactif est la référence pour le moment où la courbe standard est déterminée et le calcul ultérieur des concentrations de l'échantillon. Il est recommandé de définir une procédure de configuration régulière de l'analyseur qui peut être suivie pour chaque jour et chaque analyse. Pour minimiser le blanc de réactif, des produits chimiques de qualité analytique (ou mieux) et de l'eau ultrapure fraîche doivent être utilisés.

Il est crucial que les concentrations de nutriments pour LNSW ou ASW soient calculées si elles sont utilisées comme référence au lieu de l'eau ultra pure.

Aoyama et al. (2015) ont détaillé une procédure qui comprend l'analyse d'une valeur connue de chaque standard ajouté au LNSW, suivie d'une ligne de base de LNSW avec et sans réactif de couleur, et d'une ligne de base d'eau ultrapure avec et sans réactif. Les différences sont utilisées pour calculer la concentration de chaque nutriment dans le LNSW (Becker et al., 2019).

Il existe différentes manières d'obtenir le LNSW. Une option consiste à collecter de grandes quantités d'eau de mer de surface à partir d'eaux oligotrophes lors d'une campagne de recherche. Il est recommandé que l'eau soit ensuite filtrée et stérilisée pour s'assurer que les niveaux de nutriments restent bas, par exemple, pompée à travers un filtre de 0,45 µm, devant une source de lumière UV, puis à travers un filtre de 0,1 µm, et recirculée pendant environ 16 h. Alternativement, il est possible de collecter de l'eau de mer de surface filtrée à l'aide d'un filtre de 0,1 µm, puis de laisser l'eau dans des récipients (stockée à température ambiante pendant une période de temps (1 à 2 ans)) permettant aux concentrations déjà oligotrophes de nutriments de l'eau de diminuer. Les bonbonnes utilisées pour stocker l'eau de mer doivent laisser pénétrer la lumière (claire ou opaque).

L'eau de mer de surface doit être à nouveau filtrée avant utilisation, et l'eau à utiliser toujours analysée comme un échantillon pour s'assurer qu'elle est bien pauvre en nutriments.

Étalonnage Une

série d'au moins quatre étalons de travail doit être analysée avec chaque ensemble d'échantillons. Les concentrations standard doivent être réparties uniformément sur toute la plage de concentration et non biaisées vers les deux extrémités, la concentration standard supérieure ayant une concentration légèrement supérieure à l'échantillon le plus élevé. Les étalons sont généralement analysés au début d'une analyse avec les protocoles configurés sur le logiciel de l'analyseur. Les étalons de travail doivent être préparés frais au moins une fois par jour, ou toutes les 8 à 12 heures lorsque l'analyseur de nutriments fonctionne 24 heures sur 24, par exemple lors de travaux en mer. Les étalons de travail sont préparés à partir d'étalons secondaires ou primaires concentrés qui sont préfabriqués dans de l'eau ultrapure (voir la section « Préparation et standardisation des étalons » pour les préparations d'étalons). Pour le travail

courbe standard, les standards concentrés sont dilués avec de l'eau qui a une matrice similaire aux échantillons. Par exemple, si vous travaillez dans une région océanique oligotrophe, le LNSW âgé ou l'eau de mer de surface doit être utilisé comme matrice standard. Il n'est pas recommandé d'utiliser de l'ASW ou de l'eau ultra pure comme matrice pour les étalons de travail. La courbe standard doit couvrir toute la gamme des concentrations d'échantillon attendues. Il est important que le LNSW soit utilisé pour les dilutions. Il est fortement recommandé que les étalons et les échantillons soient analysés à des concentrations faibles à élevées afin d'éviter le transfert. Une fois que les hauteurs des pics des étalons ont été mesurées, la courbe d'étalonnage peut être produite. Les logiciels analytiques des fabricants d'analyseurs modernes fourniront la courbe d'étalonnage, mais lisez leurs notes d'orientation pour plus de détails. De nombreux facteurs affectent l'étalonnage (voir Becker et al., 2019) pour plus de détails sur la façon de déterminer le meilleur ajustement d'étalonnage.

Mesure des hauteurs de pic d'échantillon La plupart des logiciels utilisent un algorithme pour déterminer la hauteur de pic et placent automatiquement un marqueur de pic là où ils considèrent que la hauteur de pic correcte se trouve. Cependant, les marqueurs de pic doivent toujours être vérifiés par l'analyste à l'aide du logiciel système pour s'assurer que le logiciel lit les pics avec précision, et également pour corriger les pics et autres anomalies susceptibles d'affecter la validité de la hauteur de pic initiale. Reportez-vous au manuel du logiciel pour plus de détails sur la façon dont les pics sont mesurés et comment ajuster et enregistrer les lectures si nécessaire.

Corrections pour toute dérive de ligne de base, dérive de sensibilité et report Les calculs de dérive de ligne de base corrigeront toute dérive linéaire entre les mesures de ligne de base successives, et celles-ci doivent être placées régulièrement tout au long de l'analyse. La dérive de sensibilité est mesurée par tout changement entre les échantillons de « dérive », qui sont généralement analysés vers le début et la fin de l'analyse, sinon plus fréquemment. L'échantillon de dérive doit se situer entre 50 et 75 % de la norme la plus élevée. Le report est basé sur les différences de hauteur de pic entre deux pics bas successifs mesurés directement après un pic haut.

Détermination des concentrations initiales des échantillons Lors de la détermination des concentrations initiales des échantillons, la plupart des logiciels d'instrument auront la possibilité d'appliquer des corrections de ligne de base, de report et de dérive, et peuvent donner des concentrations d'échantillon corrigées et non corrigées. Il est recommandé que les utilisateurs examinent la manière dont les calculs sont appliqués pour garantir la validité de toute correction post-exécution.

Il peut être nécessaire de sortir les données brutes pour appliquer des corrections et calculer les concentrations dans un progiciel différent, par exemple, Excel.

Corrections post-traitement

Les blancs d'indice de réfraction (RIB) doivent être déterminés séparément pour chaque canal et, si nécessaire, soustraits ou ajoutés au

concentration des échantillons. La procédure de détermination de ces valeurs pour chaque canal consiste à analyser des échantillons en éliminant l'un des réactifs chimiques chromogènes (Aminot et al., 2009).

Pour de nombreux systèmes, ces valeurs sont généralement positives, bien que très faibles, et doivent être déterminées, puis toutes les corrections appliquées aux résultats avant que les concentrations des échantillons ne soient finalisées. Dans les méthodes fluorométriques, comme pour l'ammoniac, aucun RIB n'est produit.

Les détecteurs et les cellules d'écoulement modernes minimisent les effets de la salinité sur l'analyse des échantillons d'eau de mer avec un lavage à l'eau ultrapure, et une correction peut ne pas être nécessaire, cependant, elle doit être vérifiée. L'effet optique provoqué par le mélange de deux solutions de densités différentes, comme de l'eau de lavage ultra pure avec un échantillon d'eau de mer, est appelé effet Schlieren. Cet effet est considérablement réduit dans les analyseurs modernes par des cuves à circulation et des détecteurs qui permettent à la bulle inter-échantillon de les traverser. L'utilisation d'un débulleur, tel qu'installé avant la cuve à circulation sur les analyseurs plus anciens, augmentera l'effet Schlieren conduisant à des queues sur les pics.

MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE

Les méthodes analytiques, y compris les recettes de réactifs et les configurations de bobines, sont fournies par les fabricants de tous les instruments AA. Certains laboratoires ont optimisé des méthodes d'analyse pour leur propre usage et leurs besoins spécifiques et celles-ci sont souvent transmises sur de nombreuses années par différents analystes. L'une des raisons d'optimiser ou de modifier les méthodes est par exemple de permettre une plus grande sensibilité à des concentrations de nutriments plus faibles si l'on travaille principalement dans des eaux oligotrophes. Voir Becker et al. (2019) Annexes F et G pour des méthodes détaillées utilisées par quelques laboratoires de référence. Ceux-ci ne sont fournis qu'à titre d'exemples pour permettre une comparaison avec les propres méthodes et recettes de réactifs d'un analyste, mais ne sont pas spécifiquement recommandés.

Les chimies de méthode sont à la charge des analystes individuels de décider.

Analyse des nitrates et des nitrites La plupart des laboratoires utilisent actuellement une méthode analytique dans laquelle le N-1-N (NEDD) et le sulfanilamide réagissent avec l'échantillon pour former un colorant rouge, qui est mesuré à une absorbance de 520–540 nm.

Pour l'analyse des nitrates, le nitrate est d'abord réduit en nitrite en mélangeant l'échantillon avec une solution tampon (par exemple, du chlorure d'ammonium ou de l'imidazole) et en le faisant passer sur une colonne de cadmium qui a été traitée avec du sulfate de cuivre, qui catalyse la réaction de réduction. Le nitrite résultant est ensuite analysé et la sortie finale pour le canal "nitrate" est une somme de nitrate et de nitrite. Il est donc important d'analyser le nitrite séparément afin que le nitrate puisse être déterminé en soustrayant de la concentration totale de nitrate plus nitrite.

L'efficacité de réduction de la colonne de cadmium doit également être déterminée et surveillée dans le temps. Cette efficacité est mesurée en analysant deux échantillons séparés, l'un pour le nitrate et l'autre pour le nitrite, chacun avec la même concentration élevée (par exemple, 25 µM). La différence dans les concentrations mesurées permettra à l'analyste de calculer l'efficacité de réduction de la colonne. Si l'efficacité de réduction de la colonne est inférieure à 95 %, la colonne de cadmium doit être reconditionnée ou remplacée.

Analyse du phosphate II

Il existe deux méthodes couramment utilisées pour la détermination du phosphate. Dans les deux méthodes, une solution acide de molybdate est ajoutée, suivie de l'ajout d'un composé réducteur (sulfate de dihydrazine ou acide ascorbique) pour former un complexe phospho bleu de molybdène avec l'absorbance mesurée à environ 820 ou 880 nm, selon la méthode et disponibilité des filtres.

Il est fortement recommandé aux analystes de vérifier leur méthode de phosphate pour toute interférence de silicate. Cela peut être vérifié en dopant un échantillon de LNSW avec un standard de silicate pour obtenir une concentration élevée (par exemple, 100 µM), et en analysant la sortie sur le canal de phosphate pour s'assurer que la concentration de phosphate ne change pas en raison de l'ajout du silicate. S'il y a une influence sur la sortie, la chimie de la méthode doit être vérifiée et modifiée pour s'assurer que le silicate ne l'affecte pas.

Analyse des silicates

Comme pour le phosphate, il existe deux méthodes couramment utilisées pour la détermination des silicates. Le molybdate d'ammonium acidifié est ajouté à un échantillon d'eau de mer pour produire de l'acide silicomolybdique, qui est ensuite réduit en un complexe silico-bleu de molybdène après l'ajout de chlorure stanneux ou d'acide ascorbique, et mesuré à 660 nm pour le chlorure stanneux ou 820 nm pour l'acide ascorbique.

NB : Il est important de s'assurer que les réactifs analytiques silicate et phosphate sont correctement constitués. La réaction de phosphate doit avoir lieu à un pH < 1,0, pour s'assurer qu'il n'y a pas de réaction compétitive des ions silicate. L'acide oxalique ou tartrique est utilisé pour éviter les interférences de phosphate dans les différentes méthodes de silicate. Les méthodes avec des réactifs incorrects peuvent provoquer des interférences croisées et donc des concentrations incorrectes de phosphate et de silicate signalées. Voir Aoyama et al. (2015) pour plus de détails sur les interférences de phosphate et de silicate.

Analyse de l'ammonium

Les deux méthodes courantes pour déterminer les concentrations d'ammonium sont la détermination colorimétrique basée sur le phénol et une méthode fluorimétrique.

Méthode colorimétrique

L'ammonium est analysé via la réaction de Berthelot dans laquelle l'hypochlorite de sodium et le phénol réagissent avec l'ammonium dans une solution alcaline pour former un complexe de bleu d'indophénol avec chauffage à 55°C. L'absorbance de l'échantillon est mesurée à 640 nm. La méthode est une modification de la procédure décrite dans Grasshoff et al. (1983).

Méthode fluorométrique

Dans la méthode fluorométrique, sans utiliser de diffusion sur membrane, l'échantillon est combiné avec un réactif de travail composé d'OPA, de sulfite de sodium, d'un tampon borate, puis chauffé à 75°C.

La fluorescence proportionnelle à la concentration en ammonium est mesurée à 460 nm après excitation à 370 nm. Pour les ions dans l'échantillon, le NH₄ est converti en gaz NH₃ avec la méthode de diffusion sur membrane, le NH₄ est converti en gaz NH₃ avec la méthode de diffusion ultérieure à travers une membrane en téflon dans un flux d'OPA. Le produit est

mesuré par fluorimétrie à 460 nm après excitation à 370 nm. Cette méthode est destinée à l'analyse nanomolaire (Jones, 1991).

PRÉPARATION STANDARD ET STANDARDISATION

Il n'est pas possible d'obtenir des données de haute qualité sans un soin et une attention aux détails appropriés lors de la préparation des solutions standard en laboratoire, à la fois en mer et à terre.

Les fioles jaugées en verre doivent être de classe A car leurs tolérances nominales sont de 0,05 % ou plus. Les flacons de classe A sont en verre borosilicaté et les solutions étalons doivent être transférées dans des flacons en plastique le plus rapidement possible après avoir été complétées au volume et mélangées. Ceci est fait pour empêcher une dissolution excessive du silicate du verre. Le calcul du volume contenu par des flacons en verre à différentes températures, différentes des températures d'étalonnage, est effectué en utilisant le coefficient de dilatation linéaire du verre borosilicaté.

En raison de leurs coefficients de dilatation thermique plus élevés, les fioles jaugées en plastique utilisées doivent également être étalonnées par gravimétrie sur la plage de température d'utilisation prévue, par exemple, si des fioles en polyméthylpentène (PMP) sont utilisées pour préparer des solutions étalons, elles doivent être utilisées à moins de 4°C de la température de la pièce lors de leur étalonnage. L'eau ultra pure utilisée pour l'étalonnage doit également être à température ambiante.

Il est important de déterminer la concentration exacte des solutions étalons en tenant compte des corrections de flottabilité, des étalonnages de verrerie, des étalonnages de pipette et des corrections de température. Voir Becker et al. (2019) Annexes A et B pour plus de détails.

Toutes les pipettes, qu'elles soient manuelles ou électroniques, doivent être régulièrement calibrées selon les recommandations des fabricants et doivent respecter ces tolérances.

L'étalonnage peut être effectué par l'analyste ou par des sociétés commerciales qui fourniront des certificats. Certes, avant de partir en croisière de recherche, les pipettes doivent faire vérifier leurs étalonnages et également à des moments réguliers de l'année. En cas de chute des pipettes, elles doivent être retirées de l'utilisation régulière jusqu'à ce que leur étalonnage soit vérifié. Les pipettes ont normalement des tolérances d'étalonnage de 0,1 % ou plus. Ces tolérances doivent être vérifiées avec un étalonnage gravimétrique.

Si vous utilisez des pipettes pour préparer des solutions de travail dans LNSW ou ASW, pré-rincez d'abord la pointe de la pipette à son réglage maximum avant utilisation.

Étalons primaires

Les étalons primaires doivent être préparés au moins une fois tous les 3 mois, bien que certains laboratoires préparent des étalons primaires moins fréquemment s'ils sont sûrs de leur stabilité.

Des précautions particulières doivent être prises pour s'assurer que les normes conservées pendant ces périodes plus longues ne sont pas compromises et doivent être vérifiées régulièrement. Il est préférable de conserver les solutions étalons primaires dans l'obscurité et à température ambiante. S'ils sont conservés au réfrigérateur, ils doivent être ramenés à température ambiante avant utilisation. Certains laboratoires utilisent le chloroforme comme conservateur (200 µl par litre), mais le

La communauté recommande une réduction de l'utilisation de matériaux toxiques et/ou vénéreux.

Les sels primaires de qualité standard pour le phosphate (phosphate monopotassique anhydre, KH_2PO_4), le nitrate (nitrate de potassium, KNO_3) et le nitrite (nitrite de sodium, NaNO_2) sont disponibles avec des puretés de 99,995 % ou mieux. Aucune correction de pureté n'est nécessaire si des sels de cette qualité sont utilisés lors de la préparation des étalons primaires. Les étalons de silicate sont fabriqués avec de l'hexafluorosilicate de sodium de qualité analytique ou à partir d'une solution étalon de silicate (SiO_2). Les étalons d'ammonium sont fabriqués avec du sulfate d'ammonium de qualité analytique [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$], qui est disponible avec une pureté > 99,0 %. La pureté du sel ou de la solution utilisée pour les étalons primaires dans ces cas doit être ajustée de manière appropriée et clairement indiquée dans la documentation. Il faut prendre soin de neutraliser la solution étalon de silice si elle est fournie par le fabricant dans de l'hydroxyde de sodium dilué.

Les sels étalons doivent être séchés pendant 2 à 4 h à 105°C et refroidis à température ambiante dans un dessiccateur avant la pesée. Les sels étalons primaires doivent être pesés avec une précision de 0,1 mg puis dissous dans de l'eau ultra pure. La température de la solution doit être enregistrée et des fioles jaugées en verre de classe A étalonnées doivent être utilisées.

Ajustez le poids du sel pour la flottabilité de l'air lors de la détermination de la concentration finale exacte des solutions standard primaires (voir Becker et al., 2019 pour plus de détails).

Les exemples suivants de préparations d'étalons primaires sont fournis ici uniquement à titre indicatif. Vous devez enregistrer la température des solutions finales et calculer la concentration de l'étalon primaire à l'aide du volume de la fiole jaugée, de la température et de la masse réelle de sel. Chaque solution doit être transférée dans un flacon en PEHD propre et sec et stockée prête à l'emploi.

Les étalons de silicate ne doivent jamais être conservés dans du verre.

Étalon de nitrate (environ 15 000 $\mu\text{mole/L}$) : Dans une fiole jaugée de classe A calibrée de 1 L, dissoudre 1,5xx g de nitrate de potassium séché de haute pureté dans de l'eau ultrapure pour obtenir une solution de volume final de 1 L.

Étalon de nitrite (environ 5 000 $\mu\text{mole/L}$) : Dans une fiole jaugée de classe A étalonnée de 1 L, dissoudre 0,34xx g de nitrite de sodium séché de haute pureté dans de l'eau ultrapure pour obtenir une solution de volume final de 1 L.

Étalon de phosphate (environ 6 000 $\mu\text{mole/L}$) : Dans une fiole jaugée de classe A étalonnée de 1 L, dissoudre 0,81xx g de phosphate de potassium séché de haute pureté dans de l'eau ultrapure pour obtenir une solution de volume final de 1 L.

Étalon d'ammonium (environ 4 000 $\mu\text{mole/L}$) : Dans une fiole jaugée de classe A calibrée de 1 L, dissoudre 0,26xx g de sulfate d'ammonium séché de haute pureté dans de l'eau ultrapure pour obtenir une solution de volume final de 1 L.

Étalon de silicate (10 000 $\mu\text{mole/L}$) : Dans une fiole jaugée en plastique HDPE de 1 L, dissoudre 1,88xx g de fluorosilicate de sodium dans environ 400 ml d'eau ultrapure. Cela prendra un minimum de 5 h pour se dissoudre à l'aide d'ultrasons,

ou en remuant. Faire la solution dissoute jusqu'à 1 L avec de l'eau ultra pure.

Un autre étalon de silicate liquide est disponible dans le commerce auprès du National Institute of Standards and Technology (NIST) : Ajouter 40 ml d'une solution de

1 g Si/kg à 500 ml d'eau ultrapure pour une concentration de 2 860 $\mu\text{mol/L}$. Pour neutraliser la solution, ajouter 2,9979 ml de HCl 1N avant de diluer la solution à 500 ml.

Étalons secondaires (sous-primaires) Selon les concentrations souhaitées pour les étalons de travail finaux, soit des étalons de nutriments séparés, soit un étalon secondaire mixte peuvent être préparés en diluant les étalons primaires avec de l'eau ultrapure. Les solutions étalons secondaires peuvent être préparées quotidiennement ou à la même fréquence que les étalons primaires. L'étalon secondaire pour le nitrite et l'ammonium doit être préparé chaque fois qu'il est nécessaire d'avoir un ensemble d'étalons de travail, c'est-à-dire à chaque analyse.

La concentration finale des étalons secondaires doit tenir compte des étalonnages de la verrerie et des pipettes (voir Becker et al., 2019).

Étalons de travail Les étalons de travail sont préparés dans la même eau de salinité que les échantillons. LNSW est la matrice recommandée pour l'élaboration de solutions standard de travail. Ceux-ci sont préparés à partir des solutions secondaires ou primaires, en fonction des concentrations finales souhaitées. Au moins quatre concentrations différentes d'étalons de travail doivent être analysées avec chaque ensemble d'échantillons.

CONTRÔLE QUALITÉ ET QUALITÉ ÉVALUATION (CQ/AQ)

Définitions et détermination Les procédures de contrôle de la qualité et l'évaluation de la qualité des données fournissent un moyen de déterminer l'exactitude et la précision des mesures.

Des définitions sont fournies car il est important que l'analyste comprenne la différence entre le contrôle de la qualité, l'évaluation de la qualité, l'exactitude et la précision. Celles-ci sont extraites du chapitre 3 du « Guide des meilleures pratiques pour la mesure du CO_2 océanique » (Dickson et al., 2007) :

Contrôle de la qualité — Le système global d'activités dont le but est de contrôler la qualité d'une mesure afin qu'elle réponde aux besoins des utilisateurs. L'objectif est de s'assurer que les données générées sont d'une précision connue à un certain degré de probabilité quantitatif, et fournissent ainsi une qualité satisfaisante, fiable et économique.

Évaluation de la qualité—Le système global d'activités dont le but est de fournir l'assurance que le contrôle de la qualité est effectué de manière efficace. Il fournit une évaluation continue de la qualité des analyses et des performances du système analytique.

La précision est une mesure de la reproductibilité d'une procédure expérimentale particulière. Il peut se référer soit à un particulier

étape de la procédure, par exemple l'analyse finale, ou à l'ensemble de la procédure, y compris l'échantillonnage et la manipulation des échantillons. Il est estimé en effectuant des mesures répétées et en estimant une moyenne et un écart type à partir des résultats obtenus.

La précision, cependant, est une mesure du degré de concordance d'une valeur mesurée avec la « vraie » valeur. Une méthode précise fournit des résultats impartiaux. Il s'agit d'une quantité beaucoup plus difficile à estimer et ne peut être déduite qu'en portant une attention particulière aux sources possibles d'erreur systématique.

Procédures opératoires normalisées (SOP)

Le contrôle de la qualité commence par la configuration de l'instrument et l'attention portée aux détails décrits dans les sections « Collecteur » relatives à l'assemblage des collecteurs et aux procédures de maintenance. Une fois l'instrument configuré et en marche, un ensemble de SOP doit être mis en place et toujours suivi pour l'analyse des échantillons.

Les SOP doivent inclure :

- Étalonnage de la verrerie et des pipettes. • Détermination soignée des normes et des ajustements d'étalonnage.
- Vérifications quotidiennes du système, y compris l'inspection visuelle des modèles de bulles, le suivi de la ligne de base avec et sans réactifs, et un échantillon de test (généralement un standard élevé) pour s'assurer que tout fonctionne correctement et avec les mêmes paramètres et sensibilités que précédemment obtenus pour cet échantillon de test. Il s'agit d'une bonne mesure standard de contrôle de la qualité. Lors de l'utilisation de la même concentration d'échantillon de test, les paramètres de sensibilité (gain) de l'analyseur doivent rester les mêmes, même après avoir changé les réactifs ou les tubes de la pompe. Si la sensibilité change, c'est une indication précoce qu'il y a un problème qui doit être étudié, probablement associé à tout changement effectué (par exemple, un réactif a été mal préparé ou des tubes de pompe incorrects ont été remplacés, etc.).
- Un protocole de plateau établi dans le logiciel doit être utilisé, voir l'exemple dans la Figure 1 ci-dessous. Cela permet de s'assurer que les étalons, les échantillons et les autres pics sont inclus et exécutés dans le même ordre pour chaque analyse et pour chaque analyse. Il peut inclure le report, la dérive, la ligne de base et d'autres corrections.

Vérifications internes

Des vérifications internes doivent être utilisées pour garantir la qualité des données tout au long d'une croisière. Les différents types de contrôles internes comprennent l'analyse d'échantillons en double, l'utilisation d'un échantillon de contrôle (voir ci-dessous) et l'analyse d'un étalon interne à chaque analyse.

L'analyse d'échantillons en double doit être effectuée sur des cycles d'analyse d'échantillons distincts. L'écart de l'analyse d'échantillons en double entre les exécutions sera généralement plus élevé et produira une mesure plus précise de la qualité des données entre les exécutions et au cours d'une campagne. L'écart entre les analyses peut être réduit en utilisant un « échantillon de contrôle » ou un « étalon de suivi » et en normalisant les données d'analyse et les échantillons à ces valeurs.

Échantillon de contrôle (suivi)

Une option pour obtenir un échantillon de contrôle consiste à prélever de l'eau profonde (environ 1 000 m) à partir de l'un des premiers mouillages CTD de croisière.

L'eau doit avoir des valeurs raisonnablement élevées (mais à l'échelle) pour tous les nutriments. Celui-ci doit ensuite être empoisonné avec une solution saturée de chlorure mercurique (1 mL pour 10 L), puis des aliquotes de cet échantillon analysées à chaque analyse. Dans ce cas, le chlorure mercurique est le moyen le plus efficace pour conserver l'échantillon et est recommandé malgré les efforts pour rechercher des alternatives au poison. L'analyse d'un échantillon empoisonné à chaque analyse n'affectera pas l'efficacité de la colonne de réduction du cadmium ni n'interférera avec les autres produits chimiques. Le suivi de la valeur de cet échantillon au fil du temps peut aider à alerter l'opérateur de tout problème lié aux chimies et aux performances de l'analyseur. Un tableau doit être compilé pour le rapport de campagne, indiquant la valeur moyenne et l'écart type pour chaque canal analytique. Comme mentionné, les données d'échantillon pour une exécution particulière peuvent être normalisées si la valeur de cet échantillon tombe en dehors de la précision souhaitée. Les valeurs de course individuelles doivent se situer à moins de 1 % de la valeur moyenne globale de la croisière.

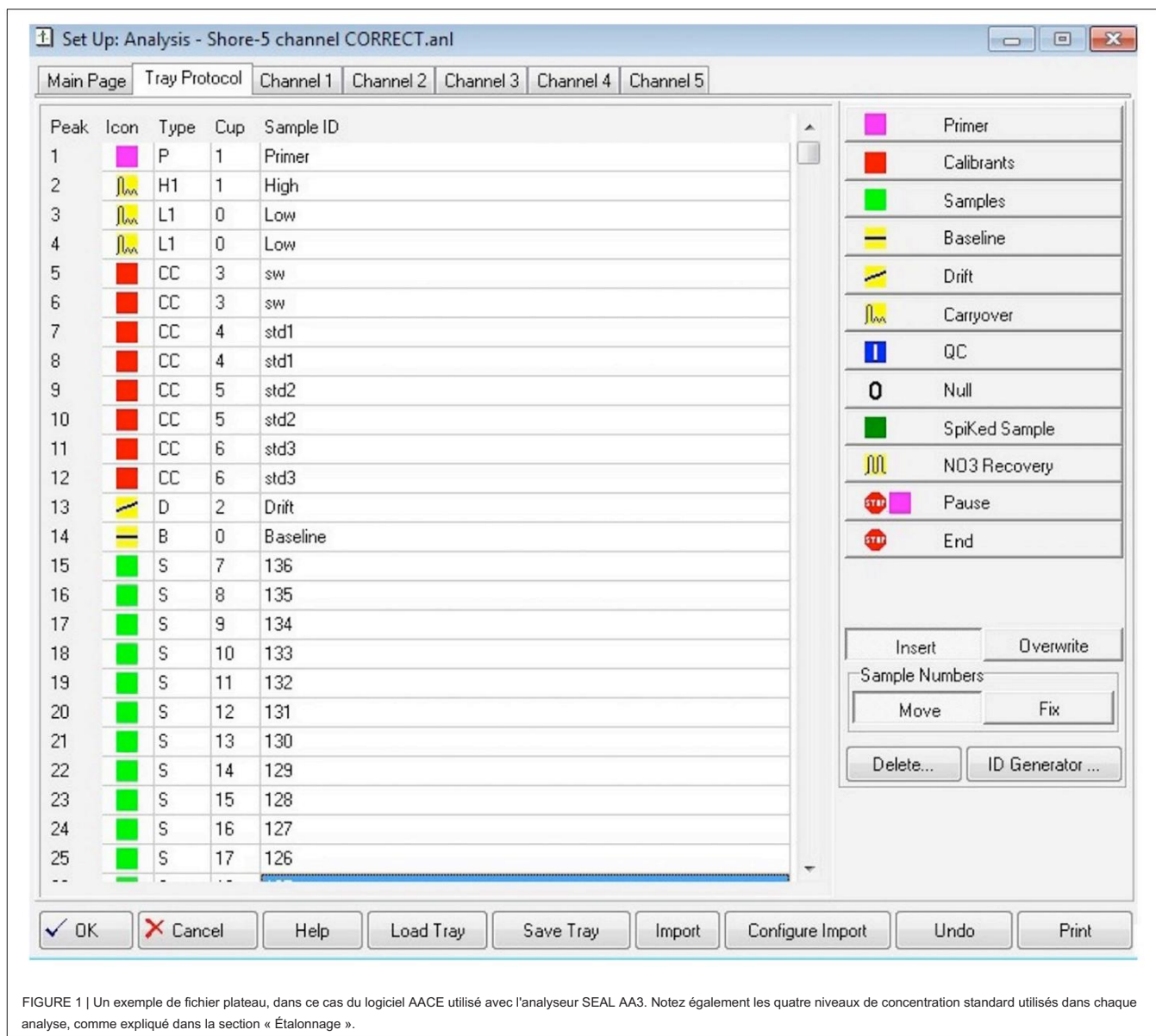
L'utilisation d'un étalon interne a été développée au NIOZ. Leur procédure nécessite la préparation d'une quantité suffisante d'étalon nutritif concentré mélangé dans de l'eau ultra pure, qui est ensuite conservée par l'ajout de chlorure mercurique. Il est préparé indépendamment des étalons primaires et de travail utilisés pour étalonner les analyses individuelles. Cette solution de suivi est ensuite diluée dans LNSW et mesurée dans le cadre de chaque cycle d'analyse. La solution de suivi est préparée par une dilution en une étape, ce qui signifie que la reproductibilité doit être d'environ 0,1 %, et les variations uniquement dues aux erreurs de pipetage inhérentes. À la fin de la campagne, une valeur moyenne pour la solution de suivi ou l'échantillon de contrôle est calculée et les données de chaque cycle d'analyse peuvent être normalisées à cette valeur moyenne en calculant et en appliquant un facteur d'un cycle à l'autre. Le NIOZ utilise avec succès ces protocoles standards internes depuis plus de 20 ans (Hoppema et al., 2015). Notez que l'utilisation de cette solution de suivi n'est valable que si sa valeur est dans la même plage que les échantillons analysés, et dans une plage d'environ 60 à 80 % des valeurs à pleine échelle.

La solution de suivi ou l'échantillon de contrôle doit être analysé au moins trois fois au cours d'une analyse pour surveiller les performances au sein de chaque analyse ainsi qu'entre les analyses et au cours de la croisière. Ces vérifications internes peuvent être utilisées pour normaliser les données de chaque ensemble d'échantillons. A la fin de la croisière, une valeur moyenne pour le contrôle interne est calculée. Les données pour chaque cycle sont ensuite normalisées par le rapport de la valeur de l'échantillon de contrôle interne pour ce cycle par rapport à la valeur moyenne pour l'ensemble de la croisière. Il convient de noter qu'il s'agit d'un contrôle de qualité interne et ne remplace pas l'utilisation de CRM.

Contrôles de qualité externes

Les contrôles externes permettent d'évaluer la comparabilité des données de différentes croisières et de différents laboratoires. La participation à des exercices nationaux ou internationaux d'intercomparaison (interétalonnage) est un exemple de contrôle externe et est fortement recommandée. Une autre vérification externe recommandée consiste à inclure l'analyse des CRM ou des MR dans un cycle d'analyse.

Les matériaux de référence sont des échantillons d'eau de mer conservés avec des concentrations de nutriments bien définies. Les matériaux de référence certifiés ont également des concentrations bien définies, mais les valeurs ont été vérifiées par comparaison avec une solution étalon connue qui



est traçable au Système international d'unités (SI) ou a été déterminé par une méthode d'analyse indépendante. Les valeurs certifiées pour la plupart des MRC de nutriments sont établies à l'aide de solutions étalons traçables. Il est recommandé d'utiliser les CRM plutôt que les RM s'ils sont disponibles.

L'analyste doit savoir comment les valeurs des matériaux ont été déterminées et vérifiées. Les RM et les CRM sont utilisés pour assurer la cohérence des mesures au cours d'une campagne (c'est-à-dire, de station à station ; après la préparation d'un nouveau lot de réactifs ou d'étalons, etc.) et entre différentes campagnes, très probablement exécutées par différents groupes de laboratoires. Les MRC peuvent être obtenus à diverses concentrations et avec diverses matrices d'eau de mer, représentant différentes conditions/salinités océaniques. Il est fortement recommandé d'utiliser des MRC de nutriments pour toutes les croisières de recherche et pour les analyses en laboratoire, en particulier pour les croisières où des données précises et de haute qualité sont requises, comme pour les programmes hydrographiques répétés GO-SHIP (CLIVAR) et GEOTRACES.

KANSO Technos a initialement développé des matériaux de référence pour les nutriments et, ces dernières années, a produit les matériaux de référence pour les nutriments certifiés. Le groupe de travail SCOR Nutrient #147 (voir note de bas de page) en association avec JAMSTEC, a récemment produit une série de 5 ensembles de MRC de nutriments, avec 2 solutions de plage de concentration pour le Pacifique et 3 pour l'Atlantique. Ceux-ci sont vendus à but non lucratif au profit de la communauté mondiale des nutriments et pour encourager une utilisation plus large des MRC de nutriments. Ils sont disponibles à l'achat via JAMSTEC3 et ont été produits afin de rendre l'utilisation des CRM moins chère et donc plus accessible à un plus grand nombre de laboratoires mondiaux. Ceux-ci sont présentés dans des récipients en PP de 100 ml et scellés dans un sac en aluminium hermétique. Les MRC doivent être ouverts et transférés dans des tubes d'échantillons propres et analysés à chaque analyse, ou au moins une fois par jour. Le

[3https://www.jamstec.go.jp/scor/](https://www.jamstec.go.jp/scor/)

les valeurs analytiques des éléments nutritifs doivent faire l'objet d'un suivi afin que toute valeur qui s'écarte des concentrations certifiées indiquées soit notée et étudiée.

D'autres matériaux de référence sont disponibles, par exemple auprès de l'Institut coréen des sciences et technologies océaniques (KIOST), MOOS-3 (NRC Canada) et Eurofins Scientifc.

Les valeurs certifiées des CRM SCOR-JAMSTEC et des CRM KANSO sont traçables au Système International d'Unités (SI).

Des solutions étalons avec des incertitudes déclarées du Japan Calibration Service System (JCSS) du Chemicals Evaluation and Research Institute (CERI) et du National Metrology Institute of Japan (NMIJ) sont utilisées pour certifier les valeurs de nitrate, de nitrite et de phosphate. Une solution standard de silicium produite par Merck KGaA et une solution standard de silicium (SRM3150) du National Institute of Standards and Technology (NIST) sont utilisées pour certifier les valeurs de silicate. Chaque solution a une valeur d'incertitude définie.

Comment utiliser les CRM/MR Les CRM

doivent être exécutés comme un échantillon dans chaque cycle d'analyse, similaire à l'échantillon de contrôle interne ou à la norme de suivi décrite ci-dessus. Un CRM ou RM doit être exécuté au moins une fois par jour et idéalement, une nouvelle bouteille de (C)RM doit être ouverte pour chaque nouvelle exécution. Une utilisation moins souhaitable des CRM consiste à utiliser

plusieurs lots comme étalons de travail pour chaque analyse.

De nouvelles bouteilles doivent être ouvertes pour chaque analyse, mais cela coûterait trop cher pour la plupart des laboratoires. Les laboratoires du SIO et du NIOZ ont découvert qu'un flacon (C)RM préalablement ouvert peut être utilisé pendant 1 à 2 jours. Il faut veiller à ce que les flacons (C)RM ouverts ne soient pas contaminés et doivent être conservés hermétiquement fermés à température ambiante pour garantir que la concentration en nutriments reste inchangée.

Un tableau doit être inclus avec le rapport de campagne indiquant les valeurs réelles ou attribuées des CRM, la valeur moyenne des CRM déterminée au cours de la campagne et les écarts types pour chaque canal analytique. Idéalement, les valeurs obtenues pour les MRC concordent avec la valeur assignée et ainsi les données n'auraient pas besoin d'être normalisées.

Si la ou les valeurs des matériaux de référence obtenues lors des cycles d'analyse ne concordent pas avec la valeur attribuée, cela doit être noté. Il y a encore débat sur la meilleure méthode de normalisation des données à la valeur CRM. Si l'utilisation recommandée du CRM (analysé comme une inconnue à chaque exécution) est suivie, alors l'ensemble de données devra être normalisé à la valeur réelle ou attribuée du matériau. Les analystes exécutant les échantillons sont les mieux informés des conditions d'analyse et toute normalisation effectuée sur le ou les ensembles de données, basée sur l'utilisation de MRC, doit être effectuée par cet analyste. Il est impératif que toute normalisation effectuée soit bien documentée. Les valeurs originales des CRM doivent être rapportées ainsi que les valeurs normalisées obtenues. Les détails sur la façon dont les ajustements ont été effectués doivent être inclus dans le rapport sur les métadonnées de la croisière.

Si les CRM ou les RM sont utilisés pour la normalisation, l'effet est que l'ensemble de données est normalisé aux valeurs du matériau utilisé. Cela doit être spécifiquement et clairement décrit dans les métadonnées et le rapport de croisière.

Les analystes doivent savoir que certaines valeurs attribuées au CRM sont exprimées en $\mu\text{mol}/\text{kg}$ et que les concentrations initiales d'échantillons de nutriments provenant des AA sont calculées en $\mu\text{mol}/\text{L}$. C'est

Il est important de s'assurer que toutes les normalisations effectuées sur les données sont basées sur les valeurs attribuées par CRM et sont dans les mêmes unités que les données obtenues à partir de l'exécution analytique.

Évaluation de la qualité des données Une fois

les vérifications et les corrections initiales terminées, des vérifications primaires et secondaires de l'évaluation de la qualité (AQ) doivent être effectuées. L'AQ primaire est un processus dans lequel les données sont examinées afin d'identifier les valeurs aberrantes et les erreurs évidentes. Les valeurs aberrantes sont soit signalées, soit les données mises à jour si une erreur corrigible peut être identifiée, par exemple, si un pic d'échantillon a été mal lu et non identifié, ou ajusté lors du traitement de l'analyse. L'AQ secondaire est un processus dans lequel les données sont examinées objectivement par l'analyste afin de quantifier les biais systématiques dans les valeurs rapportées (par exemple, Tanhua et al., 2010). La plupart des laboratoires en mer ont développé leurs propres méthodes et outils pour effectuer des contrôles de CQ primaires et secondaires. Cependant, il existe quelques outils logiciels différents qui peuvent être téléchargés pour faciliter les comparaisons de CQ primaires et secondaires, notamment : Ocean Data View (Schlitzer, 2020), JavaOcean Atlas (Osborne et al., 2020) et la boîte à outils décrite par Lauvset et Tanhua (2015).

Vérifications d'assurance

qualité primaires Les données de chaque canal/chimie doivent être tracées en fonction de la pression ou de la profondeur afin d'éclaircir toute anomalie susceptible de se produire en raison d'un déclenchement incorrect de la bouteille CTD, d'une fuite ou de problèmes de contamination. Ces données peuvent ensuite être tracées et comparées à d'autres propriétés physiques et chimiques des échantillons analysés à bord. Il est recommandé de comparer les profils nutritionnels aux profils de salinité, de température, d'oxygène et de carbone inorganique dissous, pour voir si des caractéristiques ou des valeurs aberrantes sont également observées dans ces paramètres.

Les graphiques de nitrate plus nitrite (et d'ammonium si analysé) par rapport au phosphate, et les graphiques de silicate par rapport aux valeurs d'oxygène, permettent également d'identifier les valeurs problématiques. Cela peut être fait pour chaque station une fois que toutes les données pour les autres paramètres mesurés sont disponibles. Les valeurs des stations concurrentes doivent également être examinées pour s'assurer que tout changement de valeur est réel et n'indique pas un problème de sensibilité, d'analyse ou de contamination.

Contrôles d'assurance qualité

secondaires La comparaison des données actuelles avec les données océanographiques historiques pour les profils verticaux et les relations entre les éléments nutritifs peut être effectuée pour détecter les biais systématiques. Les enregistrements des transects GO-SHIP (anciennement CLIVAR) et WOCE couvrant tous les océans mondiaux sont dans les archives publiques et peuvent être consultés via des bases de données telles que CCHDO4, bien qu'il soit recommandé d'utiliser le produit de données corrigé du biais de ~~GLODAP~~ potentiel dans les données est détecté pendant la croisière, des efforts doivent être déployés pour identifier tout problème éventuel dans la procédure analytique. GLODAP recommande fortement qu'aucune correction de biais ne soit appliquée aux données rapportées d'une croisière, à la place une note doit être faite dans les métadonnées pour tout problème de biais possible.

⁴ cchdo.ucsd.edu

⁵ <https://www.glodap.info/>

DOCUMENTATION

Rapports de croisière

Les éléments suivants doivent être inclus dans la section sur les éléments nutritifs des rapports de croisière :

(i) Désignation de la croisière (ID) et enquêteur(s) principal(aux). (ii) Si elles ne figurent pas ailleurs dans le rapport de campagne, les informations de la station CTD, y compris la position de la station, l'heure, les profondeurs d'échantillonnage, les numéros de bouteilles, etc. (iii)

Les noms et affiliations des analystes. (iv) Nombre d'échantillons analysés, lots d'étalons utilisés, changement de tube de pompe et de

colonne. (v) Matériel, méthodologie et réactifs utilisés. (vi)

Procédures d'échantillonnage et de stockage. (vii)

Informations, méthodes et valeurs standard d'étalonnage. (viii) Modalités de collecte et de traitement des données. (ix) Détails de tout problème et

dépannage qui s'est produit.

(x) CQ/AQ :

- l'exactitude déclarée et la précision analytique ; • limites de détection ; • les valeurs des échantillons de contrôle et/ou des étalons de suivi ; • valeurs mesurées des matériaux de référence (y compris le lot utilisé et les valeurs attribuées ou certifiées) ;
- si et comment des normalisations ont été apportées aux données, sur la base des échantillons de contrôle/suivi internes ou du CRM.

(xi) Références scientifiques.

Fichiers de données des

bouteilles Les données des analyses de nutriments doivent être fusionnées dans des fichiers avec les valeurs de voyage des bouteilles CTD, y compris la profondeur et le numéro de bouteille CTD, les données du capteur CTD et d'autres paramètres chimiques qui sont mesurés pendant la croisière/l'expédition de recherche. Chaque paramètre doit inclure un champ pour les indicateurs de contrôle qualité associés.

Les nutriments seront mesurés et les résultats initiaux rapportés de l'AA seront en $\mu\text{mol/L}$, il est donc impératif de mesurer et d'enregistrer également la température analytique du laboratoire afin qu'elle puisse être utilisée avec la salinité pour le calcul et le rapport final des résultats dans $\mu\text{mol/kg}$.

La conversion des volumes (litres) en unités de masse (kg) doit être calculée sur la base de la densité de l'eau de mer et de l'équation d'état (Millero et al., 1980). L'équation d'état a été mise à jour dans Roquet et al. (2015). L'une ou l'autre de ces deux équations peut être utilisée, mais celle qui a été mise en œuvre doit être clairement indiquée et référencée dans les métadonnées.

Si des matériaux de référence ont été analysés, le fabricant, le numéro de lot et les valeurs données doivent être inclus dans le dossier du flacon.

CONCLUSION

Des données nutritionnelles de haute qualité peuvent être obtenues en suivant les procédures décrites dans ce manuel. Si l'attention aux détails de

configuration de l'analyseur automatique de nutriments au CQ final des données, il est possible d'obtenir les données de macro-nutriments inorganiques de haute qualité (exactes et précises) requises par les programmes internationaux à l'échelle mondiale, notamment GO-SHIP et GEOTRACES, ainsi que les programmes qui étudient des zones et des processus spécifiques dans les océans du monde, tels que les stations de séries chronologiques océaniques et les transects.

DÉCLARATION DE DISPONIBILITÉ DES DONNÉES

Les données brutes soutenant les conclusions de cet article seront mises à disposition par les auteurs, sans réserve induite, à tout chercheur qualifié.

CONTRIBUTIONS D'AUTEUR

SB, EMSW, KB et MA ont coordonné et réalisé l'examen final et l'achèvement du manuscrit lors d'un atelier tenu à l'institution SCRIPPS en 2019. SB, EMSW, MA, KB, CM et TT étaient tous membres du groupe de travail international SCOR #147 dont ce manuel est l'une des réalisations finales. Tous les auteurs ont contribué à la rédaction du manuscrit initial et ont fourni des critiques et des contributions aux versions révisées.

FINANCEMENT

Le travail du WG #147 présenté dans cet article résulte, en partie, du financement fourni par les comités nationaux du Comité scientifique pour la recherche océanique (SCOR) et d'une subvention au SCOR de la US National Science Foundation (OCE-1840868), plus soutien de la US National Science Foundation (Grant OCE 1546580). Ce manuel a été approuvé par le groupe d'experts en biogéochimie de l'IOCCP/GOOS en tant que meilleure pratique pour la conduite de tous les aspects de l'analyse des éléments nutritifs spécifiquement pour l'analyse en flux continu à l'aide d'un analyseur automatique à flux segmenté.

REMERCIEMENTS

Ce manuel sur les éléments nutritifs a été rédigé et révisé par les membres du groupe de travail n° 147 : Vers une comparabilité des données mondiales sur les éléments nutritifs océaniques (COMONUT) du Comité scientifique pour la recherche océanique (SCOR). Nous remercions les contributions des autres membres du GT #147 : Andrew Dickson, Bernadette Sloyan, Karin Bjorkman, Anne Daniel, Hema Naik et Raymond Roman.

Afin de rendre ce nouveau manuel aussi global que possible, il y a eu une phase de 4 mois de mise à disposition du public pour commentaires jusqu'au printemps 2019 où le projet de manuscrit était disponible en téléchargement sur les sites Web de l'IOCCP et de GO-SHIP, ainsi que sur l'Ocean Site des meilleures pratiques (OBP). Nous remercions tous les collègues qui ont révisé le manuscrit et fourni des commentaires utiles et des suggestions d'améliorations à la version finale.

LES RÉFÉRENCES

- Aminot, A., et Kirkwood, DS (1995). Rapport sur les résultats de la cinquième étude comparative du CIEM sur les éléments nutritifs dans l'eau de mer. CIEM Coopérat. Rés. Rép. 213:79.
- Aminot, A., et Kerouel, R. (1995). Matériau de référence pour les nutriments dans l'eau de mer : stabilité des nitrates, nitrites, ammonium et phosphate dans des échantillons autoclavés. *Mar. Chem.* 49, 221–232. doi : 10.1016/0304-4203(95)00004-b
- Aminot, A., Kerouel, R. et Coverly, S. (2009). « Nutrients in seawater using segmented flow analysis », dans Lignes directrices pratiques pour l'analyse de l'eau de mer, éd. W. Oliver (Floride : CRC Press), 143–178.
- En ligne Aoyama, M. (2006). 2003. Exercice d'intercomparaison pour le matériel de référence pour les éléments nutritifs dans l'eau de mer dans une matrice d'eau de mer. *Technologie. Rép. Météorol. Rés. Inst.* 50:91.
- En ligne Aoyama, M. (2010). 2008 Étude de comparaison inter-laboratoires d'un matériau de référence pour les nutriments dans l'eau de mer. *Technologie. Rép. Météorol. Rés. Inst.* 60:134.
- Aoyama, M., Abad, M., Anstey, C., Ashraf, MP, Bakir, A., Becker, S., et al. (2016). IOCCP-JAMSTEC 2015 Exercice d'étalonnage inter-laboratoires d'un matériau de référence certifié pour les nutriments dans l'eau de mer. Yokosuka : Agence japonaise pour les sciences et technologies marines et terrestres.
- Aoyama, M., Bakker, K., van Ooijen, J., Ossebaer, S. et Woodward, EMS (2015). Rapport d'un atelier international sur les nutriments axé sur l'analyse des phosphates. Japon : catastrophe nucléaire de Fukushima Daiichi.
- Aoyama, M., Barwell-Clarke, J., Becker, S., Blum, M., Braga, ES, Coverly, SC, et al. (2008). 2006 Exercice d'intercomparaison pour le matériel de référence pour les éléments nutritifs dans l'eau de mer dans une matrice d'eau de mer. *Technologie. Rép. Météorol. Rés. Inst.* 58:104.
- Aoyama, M., Becker, S., Minhan, D., Hideshi, D., Louis, IG, Kasai, H., et al. (2007). Comparabilité récente des données océanographiques sur les éléments nutritifs : résultats d'un exercice d'intercomparaison de 2003 à l'aide de matériaux de référence. *Analyse. Sci.* 23, 1151–1154. doi : 10.2116/analsci.23.1151
- Armstrong, FAJ, Stearns, CA et Strickland, JDH (1967). La mesure de l'upwelling et des processus biologiques ultérieurs au moyen de l'analyseur automatique Technicon et de l'équipement associé. *Deep Sea Res.* 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 repeat hydrography nutrition manual : la détermination précise et précise des nutriments inorganiques dissous dans l'eau de mer, à l'aide de méthodes d'analyse en flux continu, dans The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual : A Collection of Expert Reports and Guidelines, disponible en ligne sur : <https://www.oceanbestpractices.net/handle/11329/1023> (consulté le 5 décembre 2019).
- Bernhardt, H., et Wilhelms, A. (1967). La détermination continue du fer à faible teneur, du phosphate soluble et du phosphate total avec l'AutoAnalyzer. *Technologie. Symp.* 1, 385–389.
- Burton, JD, Leatherland, TM et Liss, PS (1970). La réactivité du silicium dissous dans certaines eaux naturelles. *Limnol. Océanogr.* 15, 472–476.
- Daniel, A., Kerouel, R. et Aminot, A. (2012). Pasteurisation : Une méthode fiable pour la conservation des éléments nutritifs dans les échantillons d'eau de mer pour des applications inter-laboratoires et sur le terrain. *Mar. Chem.* 128–129, 57–63. doi : 10.1016/j.marchem.2011.10.002 Dickson, AG, Sabine, CL et Christian, JR (eds) (2007). Guide des bonnes pratiques pour la mesure du CO₂ océanique. *PICES Spéc. Publ.* 3:191.
- Dore, JE, Houlihan, T., Hebel, DV, Tien, G., Tupas, L. et Karl, DM (1996). La congélation comme méthode de conservation des échantillons pour l'analyse des nutriments inorganiques dissous dans l'eau de mer. *Mar. Chem.* 53, 173–185. doi : 10.1016/0304-4203
- (96)00004-7 Grasshoff, K., Kremling, K. et Ehrhardt, M. (eds) (1983). Détermination des nutriments. Dans *Méthodes d'analyse de l'eau de mer*, Allemagne : Wiley-VCH.
- Holmes, RM, Aminot, A., Kerouel, R., Hooker, BA et Peterson, BJ (1999). Une méthode simple et précise pour mesurer l'ammonium dans les écosystèmes marins et d'eau douce. *Peut. J. Fisher. Aqua. Sci.* 56, 1801–1808. doi : 10.1139/199-128 Hoppema, M., Bakker, K., v. Heuven, SMAC, v. Ooijen, JC et de Baar, H. (2015). Distributions, tendances et variabilité interannuelle des nutriments le long d'une section répétée à travers la mer de Weddell (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). Détermination des nutriments dissous (N, P, Si) dans l'eau de mer avec une grande précision et intercomparabilité à l'aide d'analyseurs à flux continu à segments de gaz. GO-SHIP Repeat Hydrography Manual : Une collection de rapports d'experts et de lignes directrices. IOCCP report #14, ICPO publications series no.134, Version 1.
- Conseil international pour l'exploration de la mer [CIEM] (1967). Rapport sur l'analyse du phosphate lors des essais d'interétalonnage des méthodes chimiques du CIEM tenus à Copenhague en 1966. *CIEM CM 1967/C* : 20. Danemark : CIEM.
- Conseil international pour l'exploration de la mer [CIEM] (1977). L'exercice international d'interétalonnage pour les méthodes nutritionnelles. *ICES Cooperative Research Report No. 67*, 44 pp. Danemark : ICES.
- En ligne Jones, R. (1991). Une méthode de fluorescence améliorée pour la détermination des concentrations nanomolaires d'ammonium dans les eaux naturelles. *Limnol. Océanogr.* 36, 814–819. doi : 10.4319/lo.1991.36.4.0814
- Kerouel, R., et Aminot, A. (1997). Détermination fluorimétrique de l'ammoniac dans les eaux marines et estuariennes par analyse directe en flux segmenté. *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). Une climatologie mondiale du carbone océanique : résultats du Global Data Analysis Project (GLODAP). *Glob. Biogéochimie. Cycl.* 18 : GB4031.
- Key, RM, Tanhua, T., Olsen, A., Hoppema, M., Jutterström, S., Schirnick, C., et al. (2010). Le projet de synthèse de données CARINA : introduction et aperçu. *Terre Sys. Sci. Données* 2, 105–121. doi : 10.5194/essd-2-105-2010
- Kirkwood, DS, Aminot, A. et Perttilä, M. (1991). Rapport sur les résultats du quatrième exercice d'intercomparaison du CIEM pour les éléments nutritifs dans l'eau de mer. *CIEM Coopérat. Rés. Rep.* 174:83.
- Lauvset, SK, et Tanhua, T. (2015). Une boîte à outils pour le contrôle secondaire de la qualité sur la chimie des océans et les données hydrographiques. *Limnol. Océanogr. Méthodes* 13, 601–608. doi : 10.1002/lom3.10050 MacDonald,
- RW, et McLaughlin, FA (1982). Effet du stockage par congélation sur les phosphates inorganiques dissous, les nitrates et les silicates réactifs pour des échantillons provenant d'eaux côtières et estuariennes. *Eau Rés.* 1, 95–104. doi : 10.1016/0043-1354(82)90058-6
- MacDonald, RW, McLaughlin, FA et Wong, CS (1986). Conservation des échantillons réactifs de silicate par congélation. *Limnol. Océanogr.* 31, 1139–1142. doi : 10.4319/lo.1986.31.5.1139
- Millero, FJ, Chen, C.-T., Bradshaw, A. et Schleicher, K. (1980). Une nouvelle équation d'état à haute pression pour l'eau de mer. *Deep Sea Res. Partie A* 27, 255–264.
- Moore, CM (2016). Diagnostiquer une carence en nutriments océaniques. *Philos. Trans. Une mathématique. Phys. Ing. Sci.* 374:20150290. doi : 10.1098/rsta.2015.0290
- Murphy, J. et Riley, JP (1962). Une méthode de solution unique modifiée pour la détermination du phosphate dans les eaux naturelles. *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). Un produit de données cohérent en interne pour l'océan mondial : le Global Ocean Data Analysis Project, version 2 (GLODAPv2). *Terre Syst. Sci. Discutez des données.* 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 – une mise à jour de GLODAPv2. *Terre Syst. Sci. Données* 11, 1437–1461.
- Osborne, J., Swift, J. et Osborne, M. (2020). Java OceanAtlas 5.5 [Logiciel informatique]. Disponible en ligne sur : <https://joa.ucsd.edu> (consulté en juin 2020).
- Roquet, F., Madec, G., McDougall, TJ et Barker, PM (2015). Expressions polynomiales précises de la densité et du volume spécifique d'eau de mer à l'aide de la norme TEOS-10. *Modèle océanique.* 90, 29–43. doi : 10.1016/j.ocemod.2015.04.002
- Sakamoto, CM, Friederich, GE et Codispoti, LA (1990). Procédures MBARI pour les analyses automatisées des nutriments à l'aide d'un analyseur de débit rapide Alpkem série 300 modifié. *Monter. Baie d'Aquar. Rés. Inst. Technologie. Rép.* 9:84.
- Strickland, JDH et Parsons, TR (1972). Un manuel pratique d'analyse de l'eau de mer (2e édition). *J. Poisson. Rés. bd. Peut.* 167:311.
- Schlitzer, Reiner (2020). Vue des données océaniques. Disponible en ligne sur : odv.awi.de.
- Sloyan, BM, Wanninkhof, R., Kramp, M., Johnson, GC, Talley, LD, Tanhua, T., et al. (2019). Le programme mondial d'investigations hydrographiques embarquées sur des navires océaniques (GO-SHIP) : une plate-forme pour les sciences océaniques multidisciplinaires intégrées. *Devant. Mars Sci.* 6:445. doi : 10.3389/fmars.2019.00445
- Suzuki, T., Ishii, M., Aoyama, A., Christian, JR, Enyo, K., Kawano, T., et al. (2013). Projet de synthèse de données PACIFICA, ORNL/CDIAC-159, NDP-092, Centre d'analyse des informations sur le dioxyde de carbone, Oak Ridge : Laboratoire national d'Oak Ridge.

- Swift, JH (2010). Données d'échantillon d'eau de qualité de référence : notes sur l'acquisition, la tenue de registres et l'évaluation. GO-SHIP Repeat Hydrography Manual : Une collection de rapports d'experts et de lignes directrices. IOCCP report #14, ICPO publications series no.134, Version 1.
- Talley, LD, Feely, RA, Sloyan, BM, Wanninkhof, R., Baringer, MO, Bullister, JL, et al. (2016). Changements dans la chaleur, la teneur en carbone et la ventilation des océans : un examen de la première décennie de l'hydrographie de répétition mondiale GO-SHIP. *Annu. Rév. Mar. Sci.* 8, 185-215. doi : 10.1146/annurev-marine-052915-100829
- Tanhua, T., van Heuven, S., Key, RM, Velo, A., Olsen, A. et Schirnick, C. (2010). Procédures et méthodes de contrôle de la qualité de la base de données CARINA. *Terre Syst. Sci. Données* 2, 35-49. doi : 10.5194/essd-2-35-2010
- Topping, G. (1997). QUASIMEME : mesures de qualité pour la surveillance marine. Examen du projet de l'UE 1993-1996. *Mar. Pollut. Taureau.* 35, 1-201.
- Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture UNESCO (1965). « Rapport sur les mesures d'interétalonnage », Documents techniques de l'UNESCO en sciences marines, (Paris : UNESCO).
- Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture UNESCO (1967). « Rapport sur les mesures d'interétalonnage », Documents techniques de l'UNESCO sur les sciences marines, (Paris : UNESCO).
- Zhang, JZ, Fischer, CJ et Ortner, PB (1999). Optimisation des performances et minimisation des interférences de silicate dans l'analyse de phosphate en flux continu. *Talante* 49, 293-304. doi : 10.1016/S0039-9140(98)00377-4 Zhang, JZ et Ortner, PB (1998). Effet des conditions de dégel sur la récupération de l'acide silicique réactif à partir d'échantillons d'eau naturelle gelée. *Eau Rés.* 32, 2553-2555. doi : 10.1016/S0043-1354(98)00005-0
- Conflit d'intérêts : SC était employé par la société BLTEC Korea Limited.
- Les autres auteurs déclarent que la recherche a été menée en l'absence de toute relation commerciale ou financière pouvant être interprétée comme un conflit d'intérêts potentiel.
- Copyright © 2020 Becker, Aoyama, Woodward, Bakker, Coverly, Mahaffey et Tanhua. Il s'agit d'un article en libre accès distribué sous les termes de la licence Creative Commons Attribution (CC BY). L'utilisation, la distribution ou la reproduction dans d'autres forums est autorisée, à condition que le ou les auteurs originaux et le ou les titulaires des droits d'auteur soient crédités et que la publication originale dans cette revue soit citée, conformément à la pratique académique acceptée. Aucune utilisation, distribution ou reproduction non conforme à ces conditions n'est autorisée.