Machine Translated by Google

GO-SHIP Wiederholungshydrographie: Bestimmung von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) und insgesamt gelöstem Stickstoff (TDN) in Meerwasser mittels Hochtemperatur- Verbrennungsanalyse.

Elisa Halewood[1], Keri Opalk[1], Lillian Custals[2], Maverick Carey[1], Dennis A. Hansell[2], Und Craig A. Carlson[1]

1. Meereswissenschaftliches Institut/Abteilung für Ökologie, Evolution und Meeresbiologie, University of California Santa Barbara, CA, USA
2. Department of Ocean Sciences, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, FL, USA

Danksagungen:

Dieses Handbuch wurde von technischen Teams der University of California Santa Barbara (Craig Carlson Microbial Oceanography Lab) und der University of Miami (Dennis Hansell Organic Biogeochemistry Lab) verfasst. Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (NSF OCE 1436748 für DAH, OCE 2023500 für CAC) und dem Simons Foundation International BIOS-SCOPE-Programm für CAC unterstützt.

Die Autoren danken dem technischen Personal, den Studenten und den Feldteams in den Labors Carlson und Hansell, die im Laufe der Jahre zur Entwicklung dieser Methoden beigetragen haben. Vielen Dank auch an Juliet Hermes vom Global Ocean Observing System (Leiterin des GOOS Task Team on Best Practices) und vom Ocean Best Practices System (OBPS) für die Anleitung zur Entwicklung und Weitergabe von Best Practices für die Meeresgemeinschaft.

Die Autoren möchten außerdem den folgenden wissenschaftlichen Kollegen für die ausführliche Durchsicht des Manuskripts sowie konstruktiven Kommentaren und Verbesserungsvorschlägen danken:

Boris Koch, Rik Wanninkhof, 山下　洋平 (Youhei Yamashita)

Machine Translated by Google

46 **Inhaltsverzeichnis:**

47 48 **1. Einleitung……4** 49 50 **2.**

Probenentnahme und Lagerung……5 51 2.1
Probenflaschen…… ……5 52 2.2
Filter…… .5 53 2.3 Niskin-
Probenahmeverfahren……6 54 2.4
Probenkonservierung und -lagerung…… ……..8 55 56 **3.**

Instrumentierung…… ……9 57 3.1
Modifiziertes Shimadzu HTC-System……10 58 3.2
Trägergas…… ……11 59 3.3
Verbrennungssäule…… ……11 60 3.4
Detektoren……..13 61 3.5
Software…… ……...13 62 63 **4.**

Betriebsabläufe…… ……..…13 64 4.1
Gerätevorbereitung und tägliche Wartung; Systemrohlinge……...13 65 4.2
Standardkurve…… ….14 66 4.3
Referenzmaterial……..15 67 4.4 Laufende
Proben (NPOC-Methode)…… ……...…...15 68 4.5 Datenexport
und -verarbeitung…… ……..16 69 70 **5.**

Normen……..17 71 5.1
Lieferungen……17 72 5.2
Primärstandards…… ……17 73 5.3
Arbeitsnormen…… ……...17 74 75 **6.**

Qualitätskontrolle……18 76 6.1
Methodenvalidierung… ……18 6.1.2
Analytische Qualitätsgrenzen…… ……19 77
78 6.2 Beurteilung der Laborleistung……...20 79 6.3
Qualitätssicherung…… ……20 80 6.3.1
Zusammenstellung und Bewertung von GO SHIP-Daten…… …..20 6.3.2
7. Vergleiche zwischen Labordaten……..21 81 82 83

Dokumentation…… ……22 84 7.1 DOM-
Analyseberichte…… ……..22 85 7.2
Flaschendatendateien……...22 86 87

Referenzen…… ……23 88 89 **Anhang**

A…… ……...26 90 Experimentelle
Ergebnisse: Probenentnahme und -lagerung. Auswirkungen von Flaschentyp, Handhabung und
Lagerungsbedingungen auf DOM-Proben

Machine Translated by Google

92 **Anhang B……..…33** 93 Empfohlene Probenahmeausrüstung und Verbrauchsmaterialien; Verbrauchsmaterialien und Verbrauchsmaterialien für die

Analyse 94 95 **Anhang C……...35** 96 Shimadzu HTC-Systemeinrichtung und Wartung 97 98 **Anhang**

D……...42 99 Shimadzu HTC-System: empfohlene Wartung für Meerwasserprobenanalyse 100 101 **Anhang**

E……...46 102 Beispiel eines täglichen DOC-Laufs 103 104 **Anhang**

F……...47 105 Methodenvalidierungsdaten 106 107 **Anhang G……**

……...49 108 Analytische Qualitätsgrenzen 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137

Machine Translated by Google

1. Einleitung

Gelöste organische Substanz (DOM), operativ definiert als organische Substanz, die einen 141-Submikron-Filter passiert, ist eine komplexe Mischung organischer Moleküle, bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sowie Stickstoff, Phosphor und Schwefel. Die Aufklärung der Dynamik jeder DOM 143-Fraktion hilft, die größeren Fragen des biogeochemischen DOM-Kreislaufs zu klären. Bei ~662 ±32 Pg (1015 144 g) C ist ozeanischer gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) einer der größten bioreaktiven Pools von 145 Kohlenstoff im Ozean (Williams und Druffel, 1987; Hansell und Carlson, 1998a; Hansell et al . , 146 2009) und ist vergleichbar mit der Masse an anorganischem C in der Atmosphäre (MacKenzie, 1981; 147 Eppley *et al.,* 1987; Fasham *et al.,* 2001). Störungen in den Quellen oder Senken des ozeanischen 148 DOC-Pools wirken sich auf das Gleichgewicht zwischen ozeanischem und atmosphärischem CO2 aus und machen es möglicherweise klimatisch bedeutsam (Ridgwell und Arnt, 2014). Darüber hinaus liegt der größte Teil des Bestands an 150 gebundenem Stickstoff im Oberflächenozean (<200 m) in Form von gelöstem organischem Stickstoff (DON) vor.
151 (Bronk, 2002; Aluwihare und Meador, 2008; Letscher *et* al., 2013). Daher ist es wichtig, die Prozesse zu verstehen, die die Verteilung, Bestände und Flüsse von DOC und DON im globalen Ozean steuern.

Vor den 2000er Jahren mangelte es an qualitativ hochwertigen Daten, um 156 DOM im Ozean angemessen zu beschreiben und zu quantifizieren. In den 1980er Jahren führten Kontroversen über die Methoden der DOC-Analyse und der Analyse des gesamten gelösten Stickstoffs (TDN) im Meerwasser (Williams und Druffel, 1988) dazu, dass sich die Gemeinschaft der Meeresgeochemiker bemühte, die Genauigkeit der Messung zu verbessern und eine Vergleichbarkeit der Datensätze zwischen 159 Ländern herzustellen (Sharp et al. 1995; Sharp et al., 2002a, Sharp et al. 2002b), geeignete 160-Blank-Verfahren (Benner und Strom, 1993) und Methoden unter Verwendung von Referenzmaterialien (Hansell, 161 2005). Die Hochtemperaturverbrennungsmethode (HTC) unter Verwendung kommerzieller Instrumente wie dem Shimadzu Total Organic Carbon (TOC)-Analysator ist heute zur Messung von DOC und 163 TDN in Meerwasser üblich. Fortschritte in der Analysefähigkeit und eine erhöhte Häufigkeit globaler Meeresprobenentnahmen 164 (anhand von Zeitreihenstandorten und in Verbindung mit Programmen auf Beckenebene wie dem US Global 165 Ocean Ship-Based Hydrographic Investigation Program (US GO-SHIP)) haben zu erheblichen zeitlichen Verbesserungen 166 geführt und räumliche Auflösung der DOC-Variabilität (Hansell et al., 2009; Carlson et al. 2010) 167 Darüber hinaus wurden die Beiträge von DOM zur Ökologie und Biogeochemie der Wassersäule des Ozeans 168 beleuchtet.

Dieses Papier beschreibt Verfahren zur Sammlung und Messung von DOC und TDN (letzteres 171 wird zur Ableitung der Konzentration gelösten organischen Stickstoffs verwendet) in einzelnen Meerwasserproben und 172) und insgesamt für die Stickstoff (<20 µmol kg-1) DOC-Werte (typischerweise <80 µmol C kg-1) .). Es stellt Best Practices für eine verbesserte Bestimmung 173 174 unter Verwendung der HTC-Methode nach dem Ansatz von Carlson et al. vor. (2010), das seit 2003 auf 175 GO-SHIP-Kreuzfahrten in den USA eingesetzt wurde. Der grundlegende Ansatz bleibt derselbe, aber die Analysatoren wurden im Laufe der Jahre optimiert. Bei den besprochenen Instrumenten und beschriebenen Verfahren handelt es sich um diejenigen 177, die speziell für die Methoden gelten, die im Hansell Lab an der Rosenstiel 178 School of Marine and Atmospheric Science der University of Miami und im Carlson Lab an der University of California 179 Santa Barbara eingesetzt werden. Dieses Dokument baut auf bestehenden Richtlinien für die Analyse von DOC in Meerwasser 180 auf (Tappin und Nimmo, 2019) und zielt darauf ab, detaillierte Aktualisierungen und Schritt-für-Schritt-Protokolle zur 181 Probenentnahme und -lagerung bereitzustellen und Shimadzu TOC-Systeme für einen hohen Durchsatz von Meerwasserproben 182 zu optimieren und Qualitätsbewertungs-/Qualitätskontrollpraktiken (QA/QC) unter Verwendung von Kalibrierung und 183 Referenzmaterialien. Darüber hinaus stellen wir methodische Vorgehensweisen für gekoppeltes TDN

Machine Translated by Google

184-Analyse mit Shimadzu TOC-Systemen. Wir haben uns dafür entschieden, Shimadzu Scientific 185 Instruments hervorzuheben, da die handelsüblichen TOC-Instrumente einfach zu bedienen sind und eine hervorragende Nachweisgrenze von 186 aufweisen. Es gibt aber auch andere Hersteller mit gleichwertigen Nachweisfähigkeiten oder Sonderanfertigungen 187-Maschinen können ebenfalls geeignet sein. 188

189 **2. Probenentnahme und -lagerung**

190

191 Richtige Probenahmetechniken und -handhabung sind für die Bereitstellung qualitativ hochwertiger Daten von wesentlicher Bedeutung.
192 Hansell et al. 2009) im Vergleich zu gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC) 80–1900–2201 µmol kg-1).
193) und können leicht durch schlechte Handhabung, unzureichend gereinigte Geräte, versehentliche atmosphärische
195 Einwirkung flüchtiger Verunreinigungen oder unsachgemäße Lagerbedingungen kontaminiert werden. Die hier beschriebenen Methoden 196 zielen darauf ab, diese Fehlerquellen zu minimieren.

197

198 2.1 Probenflaschen

199

200 Es wird empfohlen, die Proben direkt aus der Sammelflasche (z. B. Niskin-Flasche) 201 durch einen Inline-Filter (siehe unten) und in eine vorgereinigte Probenflasche zu filtrieren. Um die Handhabung zu minimieren,
202 empfehlen wir vorgebrannte 40-ml-Glasfläschchen, die zum Shimadzu TOC-Autosampler passen. Diese
203-Fläschchen bestehen aus chemisch inertem Borosilikatglas vom Typ I. Obwohl diese 204 zertifiziert sauber erworben werden können (entsprechend den Anforderungen der US-Umweltschutzbehörde (EPA) für die Prüfung potenziell schädlicher Umweltschadstoffe in Wasser- oder Bodenproben und die TOC-206-Analyse), haben wir festgestellt, dass diese für niedrige Konzentrationen nicht ausreichend sauber sind ozeanische DOC 207-Messungen. Wir bereiten die Fläschchen in unserem Haus wie folgt vor, damit sie sauber und frei von Substanzen sind, die die Analyse beeinflussen könnten. Wenn Glas eine logistische Herausforderung darstellt, können die Proben auch in mit Säure gewaschenen Flaschen aus hochdichtem Polyethylen (HDPE) oder Polycarbonat (PC) gesammelt werden. Tests haben gezeigt, dass die in
210 Glas-, PC- und HDPE-Flaschen gemessenen DOC-Konzentrationen bei µmol L-1 vergleichbar sind
211-Entschließung (Anhang A). Sowohl Glas- als auch Kunststoffprobenbehälter sind nach ordnungsgemäßer Reinigung wiederverwendbar. Vor dem ersten Gebrauch oder zwischen den Anwendungen sollten HDPE- oder PC-Flaschen in 1 M eingeweicht werden
213-Salzsäure (HCl-zertifizierter ACS-Plus-Typ, siehe Anhang B), gespült mit Wasser mit niedrigem Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC) 214 (UV-Nanopure™ oder UV-MilliQ® erzeugt und im Folgenden als 215 „ultrareines Wasser/UW“ bezeichnet) , und vor dem Verschließen vollständig an der Luft getrocknet. Glasfläschchen lassen sich am einfachsten vorbereiten und sicherstellen, dass sie sauber sind. Diese werden entleert, 3x mit UW gespült, getrocknet und erhitzt
217 bei 450 °C für ÿ4 Stunden, um organische Stoffe zu entfernen (die vom Hersteller empfohlene maximale Betriebstemperatur 218 für diese Art von Borosilikatglas beträgt 500 °C). Die Verwendung von Polytetrafluorethylen Für die Glasfläschchen werden mit 219 (PTFE) ausgekleidete Silikonsepten oder -kappen empfohlen, und es wird empfohlen, diese zwischen den Anwendungen in 1 M HCl einzuweichen, mit Reinstwasser zu spülen und zu trocknen. Ausführliche Reinigungsverfahren finden Sie im 221-stufigen Standardbetriebsverfahren (SOP1) und in Anhang B für 222 empfohlene Geräte.

223

224 2.2 Filter

225

226 DOM wird operativ als der Anteil der gesamten organischen Substanz definiert, der durch einen Submikron-227-Filter (d. h. 0,22–0,7 ÿm) gelangt. In der Praxis verwenden Ozeanographen üblicherweise Whatman® GF/F-Filter 228 (nominale Porengröße 0,7 ÿm) als Trennlinie zwischen Partikel- und gelösten organischen Stofffraktionen 229 (Knap et al. 1996). Diese Borosilikatglasfaserfilter werden am häufigsten für verwendet

Machine Translated by Google

230 Massenmengen an DOC und TDN (Carlson et al. 1998), da sie durch Vorverbrennung leicht hergestellt werden können und die Durchflussrate durch die Filter ideal für eine schnelle Inline-Probenahme ist. GF75-Filter 232 (Nennporengröße 0,3 ÿm) sind ebenfalls geeignet, da sie verbrannt werden können, und können bevorzugt werden 233, wenn gleichzeitig Subfraktionen von DOM (z. B. Aminosäuren) gemessen werden, wenn diese maximal sind
Der Ausschluss von 234 Partikeln aus dem gelösten Pool ist erwünscht. Für gelöste organische Massen in großen Mengen 235-Konzentrationen lösen wir keine Unterschiede zwischen der Verwendung von GF75 und GF/F auf. Die GF75- und/oder 236 GF/F-Filter werden durch 4-stündiges Verbrennen bei 450 °C in Folienpaketen hergestellt. Wir überschreiten 237ÿ450 °C nicht, da es bei höheren Temperaturen zu einer Veränderung der Filtermatrix kommen kann. Nachdem die Filterpakete 238 abgekühlt sind, wird die Folienpackung mit den Filtern bis zur Verwendung in sekundären Plastiktüten versiegelt.
239 Es wird empfohlen, in jedes Folienpaket nur so viele Filter zu packen, wie für einen einzelnen Guss benötigt werden, um zu vermeiden, dass verbrannte Filter über einen längeren Zeitraum flüchtigen organischen Verunreinigungen in der Luft ausgesetzt werden
241

242 Zur Vorbereitung der Probenahme wird ein Filter in eine vorgereinigte 47-mm-Polycarbonat-Filterkartusche 243 eingesetzt (siehe SOP2). Es wird immer eine Schwerkraftfiltration empfohlen, um ein Aufbrechen der Zellen und ein Zerreißen der Filter zu vermeiden. Einzelheiten zur Filtervorbereitung und Inline-Kartuschenreinigung finden Sie in SOP1 und relevante Produktinformationen im 245-Anhang B. 246

247 2.3 Niskin-Probenahmeverfahren 248

249 Es ist wichtig, einen DOM-sauberen Arbeitsplatz im Bordlabor auszuwählen (d. h. gut belüftet 250 und frei von flüchtigen organischen Stoffen, organischen Fixiermitteln, frischer Farbe, Permanentmarkern, Rauch usw.) und 251 diesen Bereich sauber zu halten Mode zum täglichen Aufbewahren, Reinigen und Vorbereiten von Probenahmegeräten. Decken Sie die Arbeitsplatte mit einer saugfähigen Unterlage ab und ersetzen Sie sie regelmäßig. Die Probenahmeausrüstung (z. B. Filterhalter, Silikonschläuche) sollte in einer verdünnten Säurelösung (1M) gereinigt werden
254 HCl) vor jedem Gebrauch (SOP1). Es wird empfohlen, vorgedruckte Etiketten zu verwenden; Alternative,
255 Die Etikettierung mit Markern sollte nur erfolgen, wenn die Fläschchen fest verschlossen sind, da Permanentmarker 256 Lösungsmittel enthalten, die die Proben kontaminieren können.
257

258 Bei der Sammlung und Handhabung von DOM sollten Handschuhe getragen werden, um eine Kontamination zu minimieren.
259 Puderfreie Nitril-, Polyethylen- und latexfreie Vinylhandschuhe sind sichere Optionen, da sie bei Kontakt mit Meerwasser nur eine geringe Auswaschung organischer Stoffe aufweisen. Da DOM-Proben leicht kontaminiert sein können 261, wird empfohlen, dass die Entnahme aus der CTD-Rosette so bald wie möglich nach der Gasprobenahme 262 erfolgt. Es wird außerdem empfohlen, dass jeder, der vor der Entnahme von 263 DOM-Proben Proben aus der Rosette entnimmt, Handschuhe trägt. Wenn dies nicht möglich ist, müssen alle Anstrengungen unternommen werden, um den Zapfhahn der Niskin-Flasche nicht zu berühren (dh der Weg des Wasserstroms von Niskin zur Probenflasche muss sehr sauber gehalten werden). Am wichtigsten ist, dass bei jeder Probenahme vor DOM die Verwendung von Fett oder 266 Tygon®-Schläuchen vermieden werden muss, da diese bekanntermaßen DOM auf µmolarer Ebene verunreinigen. Wenn Tygon® 267 für andere Probenehmer unvermeidlich ist, wird empfohlen, einen kleinen Silikonschlauchabschnitt als Adapter zwischen 268 Niskin und Tygon® bereitzustellen. Mechanisches Fett aus dem Schiffsbetrieb (z. B. CTD-Draht-269-Schmiermittel) sollte niemals mit dem Probenahmeventil oder -zapfen der Niskin-Flasche in Berührung kommen.

270

271 Ob eine Probe vor der Analyse gefiltert wird oder nicht, hängt vom Ziel der Messung ab. Wenn 272 DOC und TDN die interessierenden Variablen sind, sollten alle Proben gefiltert werden. Allerdings kann der Umgang mit Filtern und Geräten das Risiko einer Kontamination erhöhen, sodass in manchen Fällen die Filtration umgangen werden kann. In den meisten oligotrophen Gewässern oder Tiefen > 250 m von den Meeresrändern entfernt ist DOC der dominierende Bestandteil von TOC und übersteigt den Kohlenstoffbestand organischer Stoffe

Machine Translated by Google

276 Teilchen um mehrere Größenordnungen (Cauwet 1979; Hansell et al. 2012). In Gebieten mit hoher Produktivität kann ein erheblicher Anteil des organischen Kohlenstoffs in der euphotischen Zone in Partikelform vorliegen, und viele dieser Partikel können groß und heterogen in einer Probe verteilt sein, sodass diese Probentypen gefiltert werden sollten. Abbildung A2 zeigt als Beispiel vertikale Profile von 280 TOC und DOC in kontrastierenden Regionen. Als wichtige Komponenten der globalen Kohlenstoff-281-Kreisläufe ist die genaue Messung jedes einzelnen Anteils von entscheidender Bedeutung, um die Massenbilanz von Kohlenstoff 282 in Ozeanmodellen einzuschränken. Aus Gründen der Konsistenz bei der Probenahme sowohl in oligotrophen als auch eutrophen 283 Umgebungen wird eine Filterung mindestens für alle ÿ250 m-Proben empfohlen. In oligotrophen Umgebungen kann ein Filter für mehrere aufeinanderfolgende Proben rund um die Rosette wiederverwendet werden, um Ressourcen zu schonen. Es wird empfohlen, Proben von der größten Tiefe bis zur geringsten Tiefe zu filtern. 286-Partikelkonzentrationen nehmen in der Regel näher an der Meeresoberfläche zu, was dazu führen kann, dass der 287-Filter verstopft oder die Partikel zerstört werden, sodass für eine Station mehr Filter verwendet werden müssen. Studien 288 haben gezeigt, dass DOC an aktiven Stellen auf GF/F-Filtern sorbieren kann, was die Frage aufwirft, ob

Die 289-Filtration durch GF/F entfernt organische Stoffe aus dem DOC-Filtrat. Ungefähr 60 ml der 290-Probe werden während des Spül- und Fläschchenspülvorgangs durch einen neuen Filter geleitet. Tests nach 291 dem Filter- und Flaschenspülschritt zeigen keine weitere Entfernung von organischem Kohlenstoff aus dem DOC-Filtrat 292 293 gelöstes organisches Material in verbrannten GF/F-Filtern sättigt die kann im µmol kg-1 aufgelöst werden Ebene (Abbildung A3). Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Sorption von aktiven Stellen auf einem verbrannten Filter 294 schnell (innerhalb von ~ 60 ml) und ist nicht a Bedenken hinsichtlich der DOC-Entfernung beim Filtern von Proben für die 295-DOM-Massenanalyse. 296

297-Proben sollten an der Rosette über eine Inline-Filterkartusche, die einen 298-GF/F-Filter enthält, durch Schwerkraft gefiltert und über einen säurereinen, platinierten 299-Silikonschlauch (Cole-Parmer, Anhang B) direkt am Niskin-Zapfen befestigt werden. Diese Art von platingehärtetem Silikonschlauch bietet eine Haltbarkeit von 300 und minimiert im Vergleich zu Tygon® die Auswaschung organischer Verbindungen. Spülen Sie den Probenbehälter und den Deckel dreimal mit Probenwasser aus, bevor Sie ihn zu drei Vierteln füllen (siehe SOP2 für eine Schritt-für-Schritt-Anleitung).
302 Anleitung). Es ist wichtig, ausreichend Volumen für die Analyse zu sammeln und das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Behälters zu minimieren (mindestens 15 ml in einem Glasfläschchen oder 30 ml in einer HDPE 304-Flasche für jeden gewünschten Analyten, DOC oder TDN). Achten Sie darauf, den Probenbehälter 305 nicht zu überfüllen. Es muss wiederholt werden, dass bei der Probenahme darauf geachtet werden muss, offensichtliche 306-Verunreinigungen wie Zigarettenrauch, Farbdämpfe, übermäßige Motorabgase in der Probenahmestation, 307 oder organische Lösungsmittel in den Labors usw. zu vermeiden. Probenahmeausrüstung (verbrannte Filter und 308-Glasgeräte). (insbesondere) sollten bis zum Zeitpunkt der Probenahme sorgfältig verschlossen bleiben, um eine Sorption luftgetragener Schadstoffe auf gereinigten Oberflächen zu vermeiden. Protokollieren Sie stets ungewöhnliche Ereignisse in Bezug auf die Proben. Fügen Sie Notizen hinzu, die zur Erläuterung der Ergebnisse nützlich sein können.

311

312 *Beispiel-Sammelplan* – für US GO-SHIP Abschnitte, 24–36 Niskin-Flaschen (24–36 Tiefen über 313 der gesamten Wassersäule) werden an wechselnden Stationen beprobt (dh die Stationsbeprobung für DOM 314 erfolgt in Abständen von ÿ60 Seemeilen). Bei anderen Kampagnen hängen die Stichprobenentscheidungen hinsichtlich der horizontalen oder vertikalen Auflösung von den wissenschaftlichen Zielen des Projekts ab. Um den 316-Probenhandhabungsfehler zu beurteilen, wird empfohlen, Replikatproben zufällig aus einer 317-Tiefenuntergruppe eines hydrografischen Profils zu entnehmen. Für aktuelle US-amerikanische GO-SHIP-Abschnitte besteht die standardmäßige 318-Praxis darin, zwei Niskin-Flaschen pro 36-Flaschen-Abguss zu reproduzieren (~6 % Replikation im Probensatz).
319
320
321

Machine Translated by Google

322 2.4 Probenkonservierung und -lagerung
323 Viele DOM-Analyseinstrumente sind nicht stabil genug, um Analysen auf See durchzuführen; Daher ist eine sichere Lagerung der Proben unerlässlich. Nach der Entnahme an der Rosette können die Proben konserviert und für eine spätere Analyse in einem Labor an Land mit verschiedenen Methoden gelagert werden. 326

327 *Lagerung im gefrorenen Zustand* – In Glas gesammelte Meerwasserproben sollten nicht bei Temperaturen unter -20 °C gelagert werden, da kältere Temperaturen (z. B. < -40 °C) beim Auftauen zum Bruch des Glases führen können. Wenn die Lagerung bei Temperaturen < -20 °C die einzige verfügbare Option ist, ist die Verwendung von Probenbehältern aus Kunststoff 330 (HDPE oder PC) eine sichere Alternative für DOC/TDN-Massenanalysen. Gefroren Ansäuerte 331-Proben sollten nur in Glas gelagert werden, da Kunststoff bei längerer Säureeinwirkung auslaugen kann. Bei in Kunststoff gesammelten und nicht angesäuerten Proben ist es wichtig, 333 so schnell wie möglich nach der Entnahme einzufrieren, um Veränderungen der organischen Substanz aufgrund der biologischen Aktivität von 334 zu vermeiden. Bei der Lagerung gefrorener Proben ist darauf zu achten, dass diese Proben nicht überfüllt werden, da sich 335-Wasser beim Gefrieren ausdehnt. Tests haben gezeigt, dass beim Gefrieren ein Salzgehaltsgradient entsteht, wobei Wasser mit hohem Salzgehalt/hohem DOC möglicherweise durch das Gewinde der Kappe verdrängt wird, wenn die Flasche überfüllt ist (Abbildung A4). Diese Extrusion führt zu einer verdünnten DOM-Konzentration von 338, wodurch die Probe beeinträchtigt wird. Es ist darauf zu achten, dass die Proben in aufrechter 339-Position eingefroren werden, und vor dem Einfrieren und Lagern sowie vor dem Versand muss sichergestellt werden, dass die Kappen fest verschlossen sind. Trennen Sie gefrorene Proben von allen anderen flüchtigen organischen Materialien bei der Lagerung, um eine Kontamination durch flüchtige organische Stoffe in der Luft zu verhindern. Gefrorene Proben können über einen Zeitraum von 342 Jahren sicher gelagert werden (Anhang A). Vor der Analyse müssen gefrorene Proben bei Raumtemperatur vollständig aufgetaut und homogenisiert werden. Ideal ist die Verwendung eines mechanischen Geräts wie eines Vortex-Mischers. Die Geschwindigkeit des Mischers 344 sollte so hoch eingestellt sein, dass ein Wirbel sichtbar ist und sich von der Oberfläche 345 der Probe bis zum Boden des Behälters erstreckt.
346

347 *Lagerung von Säuren und Flüssigkeiten* – Der Versand gefrorener Proben ist kostspielig und oft unzuverlässig; Daher ist eine 348-Alternative zur Tiefkühllagerung die Sammlung in Glasfläschchen, das Ansäuern und die Lagerung in flüssiger Form. 349 Proben sollten kurz nach der Entnahme durch Zugabe von 2 µl 4 M Salzsäure (ACS 350 oder Spurenmetallqualität) pro 1 ml Probe angesäuert werden. Dieses Verhältnis von Säure/Probe sollte die Probe auf einen pH-Wert von 2–3 von 351 bringen. Überprüfen Sie die Proben regelmäßig, um sicherzustellen, dass dieser niedrige pH-Wert erreicht wird. Dies kann erreicht werden, indem 352 einige ml der Probe entnommen werden (mit einer nicht sterilen Spitze und einer DOC-Clean-Pipette) und dieses 353-Volumen zum Benetzen eines pH-Streifens verwendet wird. Tauchen Sie einen pH-Streifen niemals direkt in eine Probe ein, da dies zu einer 354-Kontamination führt. Bei einem pH-Wert von 2–3 wird die biologische Aktivität gestoppt, was eine sichere Lagerung gewährleistet, und anorganische 355 Kohlenstoffspezies werden in CO_2 umgewandelt und später aus der Probenlösung entgast, indem zum Zeitpunkt der Analyse 356 in das TOC-System eingeleitet wird (Durchleitung zum Zeitpunkt der Probenentnahme). wird nicht empfohlen, da eine geringere Handhabung am besten ist, um eine Kontamination zu verhindern. Für die Säurezugabe wird eine Repetierpipette mit säuregereinigter 358-Spitze empfohlen (siehe SOP2). Es wird empfohlen, 359 eine 100–500 ml-Charge 4 M HCl mit hochreiner (Certified ACS Plus, Anhang B) Säure 360, verdünnt mit Reinstwasser, herzustellen und dann die 4 M HCl zu aliquotieren und in 1–2 ml vorverbranntem 361-Glas zu verschließen Ampullen. Es wird empfohlen, für jede neue Probenahme an einer Station eine neue Ampulle zu verwenden und 362 nicht verwendete Reste zu entsorgen, um eine Kontamination zu vermeiden.
363

364 Der Zeitpunkt der Versauerung hängt von der biologischen Aktivität des Umweltsystems 365 ab, aber Proben aus dem offenen Meer bleiben stabil, wenn sie innerhalb einer Stunde nach der Entnahme angesäuert werden. Es wird empfohlen, die Proben in einem dunklen, von flüchtigen organischen Stoffen freien Laborraum bei Raumtemperatur oder in einem Kühlschrank (4 °C) oder einer Klimakammer (<20 °C) aufzubewahren. Verwenden Sie niemals Kappen mit durchbohrten Septen

Machine Translated by Google

368 Probenentnahme, da es während des Transports und der Lagerung zu einer Kontamination der Probe kommen kann; Bei Verwendung von Septen 369 ist stets darauf zu achten, dass die PTFE-Auskleidung zur Probe zeigt (Abbildung A5). Tests zeigen, dass mit diesen 370 Vorsichtsmaßnahmen auch angesäuerte Proben mehrere Jahre lang gelagert werden können (Abbildungen). 371 A6 und A7). 372

373 Der Versand angesäuerter Proben in Glasfläschchen ist eine praktikable Option, solange der Versandbehälter gut gepolstert ist, um ein Zerbrechen während des Transports zu verhindern. Schaumstoffeinlagen in gewellten Kunststoffboxen 375 oder flache Kartons mit Probenteilern in einem starren Behälter oder Kühler eignen sich gut 376 (Teile siehe SOP2 und Anhang B). Am wichtigsten ist, dass Proben aus Kunststoff oder Glas fest verschlossen sind und aufrecht stehen, um eine Kontamination während des Transports zu minimieren.
378
379 **3. Instrumentierung**
380

381 Es gibt mehrere kundenspezifische und kommerzielle HTC-Systeme, die bereits beschrieben wurden 382 (Peltzer und Brewer, 1993; Benner et al., 1993; Hansell, 1993; Carlson et al, 1994; Sharp et al., 383 2002; Hansell und Carlson). , 1998); Wir sind jedoch der Meinung, dass es sich bei dem Shimadzu TOC-VCSH und der neueren 384 TOC-LCSH- Serie um HTC-Instrumente mit hohem Durchsatz handelt, die angemessene Reichweiten, Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit für Meerwassermessungen bieten. Während andere Instrumente möglicherweise auch für HTC-Analysen von Meerwasser geeignet sind, beschränken wir unsere Diskussion in diesem Best-Practice-Leitfaden auf die Shimadzu TOC-V- und 387 TOC-L-Systeme. Diese Modelle sind mit den automatischen Probengebern Shimadzu ASI 388 V/ASI-L gekoppelt, die für zusätzliche Verarbeitungseffizienz 40-ml-Glasfläschchen aufnehmen.

389 Zur Bereitstellung von TDN kann eine Shimadzu TNM-1/TNM-L-Analyseeinheit an das Gerät angeschlossen werden 390-Analyse. Die TNM-Einheiten teilen sich das Verbrennungsrohr und den Katalysator mit der TOC-Einheit, so dass der Wartungsaufwand für den zusätzlichen Betrieb minimiert wird. In dieser Systemkonfiguration ist es möglich, DOC- oder TDN-Analysen eigenständig durchzuführen oder gekoppelte Analysen (DOC und TDN) durchzuführen, da jeder 393 Detektor unabhängig arbeitet. 394

395 *DOC-Analyse* – Der DOC-Gehalt von Meerwasser ist definiert als die Konzentration von Kohlenstoff 396, der in einer Meerwasserprobe verbleibt, nachdem Partikel und anorganischer Kohlenstoff entfernt wurden. Die DOC 397-Konzentrationen werden mit einer HTC-Methode bestimmt, die an einem modifizierten Shimadzu TOC wie 398 durchgeführt wird, der zuvor von Carlson et al. beschrieben wurde. (2010). Eine vorangesäuerte Probe (zum Zeitpunkt der 399-Sammlung gefiltert, um POC zu entfernen) wird in eine 5-ml-Injektionsspritze aufgezogen und mindestens 1,5 Minuten lang mit CO2-freiem Gas (100 ml/min) gespült, wodurch eine Probe entsteht, die nur CO2 enthält nicht ausspülbarer 401 organischer Kohlenstoff. Replikate (100 µL) der resultierenden gesprudelten Probe werden in ein auf 680–720 °C erhitztes Quarz-402-Verbrennungsrohr injiziert, wo der organische Kohlenstoff zu 403 CO2 verbrannt/oxidiert wird . Das resultierende CO2 und das Trägergas (Durchflussrate 168 ml/min) werden durch den internen elektronischen Luftentfeuchter 404 von Shimadzu, eine Magnesiumperchlorat-Wasserfalle (wenn keine Stickstoff-405-Analyse durchgeführt wird), eine Kupfer-Halogenidfalle mit Maschenweite 0,45 µm geleitet Partikelfilter und dann 406 in den nichtdispersiven Infrarot-Gasanalysator (NDIR) von Shimadzu. Das CO2- Signal führt zu einem 407-Proben-Peak, dessen Peakfläche in die Chromatographiesoftware von Shimadzu integriert ist. 408

409- *TDN-Analyse* – Der TDN-Gehalt von Meerwasser wird in ähnlicher Weise als die Konzentration von 410 gebundenem Stickstoff definiert, der in einer Meerwasserprobe verbleibt, nachdem partikulärer Stickstoff entfernt wurde.
411 TDN wird unabhängig über die Hochtemperaturverbrennungsmethode (Walsh, 1989) 412 auf einem modifizierten Shimadzu TOC mit angeschlossenem Shimadzu TNM-Analysator bestimmt. Trägergas wird mit einer Durchflussrate von 413ÿ168 ml/min zugeführt und Ozon (O3) wird von der TNM-Einheit mit einer Durchflussrate von 0,5 l/min erzeugt.

Machine Translated by Google

414 Replikate (100 µL) der gefilterten Probe werden in das auf 720 °C erhitzte Verbrennungsrohr injiziert, 415 wo das TN in der Probe in Stickoxid (NO) umgewandelt wird. Der resultierende Gasstrom wird dann durch den internen elektronischen Luftentfeuchter von Shimadzu geleitet, eine Kupfer-Halogenidfalle mit einem Durchmesser von 0,45 417 µm-Filter und in den Chemilumineszenzanalysator, wo das getrocknete NO-Gas mit O3 reagiert , um ein angeregtes Lachgas zu erzeugen. Das resultierende Fluoreszenzsignal wird vom Chemilumineszenzdetektor Shimadzu 419 TNM erfasst. Die resultierende Peakfläche wird in die Chromatographiesoftware Shimadzu 420 integriert. Beachten Sie das Fehlen einer Magnesiumperchlorat-Wasserfalle in dieser 421-Konfiguration, da diese Falle NO entfernt (siehe unten, Abschnitt 3.1). 422

423 *gekoppelte DOC/ TDN-Analyse* – Mit der Shimadzu-Software ist eine duale Methode möglich, um 424 sowohl DOC- als auch TDN-Analyse an einer Probe gleichzeitig durchzuführen. Eine gefilterte Probe wird für jeden 425-Analyten wie oben beschrieben analysiert, wobei der TOC-Ofen auf 720 °C eingestellt ist, die Inline-426-Magnesiumperchlorat-Wasserfalle weggelassen wurde und jeder Detektor separat berichtet. Gekoppelte Analysen können zu einem Gegendruck im Analysesystem führen, der die NDIR-Peakqualität beeinträchtigen kann; Daher wird 428 empfohlen, dass Analysten die Qualität der Peakform des NDIR (DOC)-Ausgangs 429 im Dual-Analyse-Betriebsmodus genau überwachen.

430

431 3.1 Modifiziertes Shimadzu HTC-System zur Signaloptimierung
432

433-Benutzer sollten zunächst die Gerätehandbücher des Herstellers konsultieren, um Einzelheiten zu Inbetriebnahme, 434-Betrieb und Wartung zu erfahren. Zur Optimierung für Meerwasserproben wurden die Betriebsbedingungen der 435 Shimadzu TOC-Analysatoren gegenüber dem Modellsystem des Herstellers leicht modifiziert. 436

437 Die Kondensationsschlange wird entfernt und der Kopfraum der Reinwasserfalle wird reduziert, um 438 den Totraum des Systems zu minimieren. Die Reinwasserfalle ist ein Glasreservoir, das 439 Wasserdampf sammelt, der beim Austritt aus dem Verbrennungsrohr kondensiert. Dieses Reservoir kann zur 440 Bestimmung des Geräteleerwerts verwendet werden. Bei ordnungsgemäßer Wartung kann dies zu Leerwerten führen, die der 441 Analyse von Laborinjektionen mit ultrareinem Wasser entsprechen. Wir empfehlen diese Option jedoch nicht, da wir festgestellt haben, dass die Ansammlung von Sedimenten in dieser Falle die Spritze beschädigen kann. Darüber hinaus kann eine häufige Probenahme des Kondensats aus dieser Falle den „toten“ Raum innerhalb des Systems 444 verändern, was sich auf die Peakform und die Konsistenz der Ergebnisse während eines Analyselaufs auswirken kann. Wir haben herausgefunden, dass die Beibehaltung eines reduzierten Kopfraums in der Reinwasserfalle und die Entfernung der Kondensationsschlange zu einer besseren Peakform führt. Einzelheiten finden Sie in Anhang C.
447

448 gelöste anorganische Kohlenstoffe (DIC) in 2,3 mmol kg-1 CO2, Bicarbonat und Carbonat. DIC wird aus der Probe entfernt, bevor das Wasser 450 in die Verbrennungssäule eingespritzt wird, indem es auf einen pH-Wert von 2–3 angesäuert wird (4 M HCl, ACS-Qualität, Anhang B) und mehrere Minuten lang mit CO2-freiem Trägergas gespült wird (d. h. 3 ml Probe werden 1,5 Minuten lang mit einer Durchflussrate von 100 ml/min durchgeleitet
452). Nach dem Spülen wird ein Aliquot der Probe (50–200 µL) entnommen
453 (abhängig von der DOC-Konzentration) wird in die Brennsäule eingespritzt. Der organische Kohlenstoff 454 wird zu CO2 verbrannt und das Trägergas bewegt den entstehenden Wasserdampf, die Halogenide und das CO2 aus der Säule durch eine Reihe von Fallen und Filtern, um das CO2- Signal zu reinigen. 456

457 Wasserdampf stört die NDIR-Detektion und muss entfernt werden. Nach dem Passieren der 458-Verbrennungssäule wird das Trägergas zum elektronischen Luftentfeuchter von Shimadzu geleitet, einem gekühlten 459-Peltier-Kühler, der auf 1 °C eingestellt ist, wo ein erheblicher Teil des Wasserdampfs kondensiert und verdampft

Machine Translated by Google

460 aus dem Gasstrom entfernt. Wir haben herausgefunden, dass die Hinzufügung einer Inline-Wasserfalle 461 mit Magnesiumperchlorat Mg(ClO4)2 (Anhang B) dazu beiträgt, Wasserdampf weiter zu entfernen, die Peakform zu schärfen und Tailing-Peaks der NDIR-Spur zu minimieren; Dadurch wird die Reproduzierbarkeit von Injektionen verbessert. Für DOC-Analysen sollte die Mg(ClO4)2- Falle mindestens alle zwei Tage oder sobald das Trockenmittel gesättigt erscheint, ausgetauscht werden (Anweisungen für 465 finden Sie in Anhang D). Beachten Sie, dass die Mg(ClO4)2 -Falle nicht einbezogen werden sollte, wenn TDN 466 gleichzeitig gemessen wird, da feuchtes Mg(ClO4)2 NO entfernt und somit die TDN-Analyse stört. 467

468 Halogene, die bei der Verbrennung von Meerwasser freigesetzt werden, können auch die NDIR-Detektion von 469 CO2 beeinträchtigen ; Daher ist es unbedingt erforderlich, Halogene aus dem Gasstrom nach der Verbrennung zu entfernen. Die 470-eigene Shimadzu-Halogenfalle (Teile-Nr. 630-00992) oder das Durchblasen des Gases durch die AgCl 471-Lösung sind wirksame Mittel zur Entfernung von Halogenen. Eine kostengünstige Alternative besteht darin, eine 472-Halogenidfalle mit Cu-Wolle zu füllen (Anhang B) und direkt nach der Mg(ClO4)2- Falle anzuschließen. Die Cu 473-Wolle zeigt Anzeichen von Verfärbung, wenn sie Halogenen ausgesetzt wird; Es sollte ausgetauscht werden, wenn die 474-Verfärbung weniger als 2 cm vom Abscheiderauslass entfernt ist (Anhang D). Es wird empfohlen, die 475 Mg(ClO4)2- und Halogenidfallen vertikal zu platzieren, sodass der Gasfluss nach oben durch den Boden der Fallen erfolgt. 476

477 Vor dem Eintritt in den NDIR durchläuft das Gas einen Membranfilter (0,45 µm, Anhang B), um 478 Partikel aus dem Trägergas zu entfernen. Bei Verwendung eines digitalen Durchflussmessers sollte darauf geachtet werden, die Durchflussrate des Trägergases vor und nach der Partikelfalle zu überwachen, um sicherzustellen, dass es nicht zu einer Verringerung der Durchflussrate kommt. Bei einem Abfall der Flussrate um mehr als 3 ml/min Von diesem 480 481 Eintritt in die Säule sollte der Filter ersetzt werden. 482

483 Es wird empfohlen, jedes Mal, wenn die Säule ausgetauscht wird, die Durchflussrate an den Punkten 484 zu überprüfen, die in die Injektionsöffnung, an der Basis der Säule, vor und nach den Mg(ClO4)2- und 485 Halogenfallen und vor und nach dem strömen Partikelfilter (Anhang C). 486

487 3.2 Trägergas 488

489 Hinsichtlich des für den Betrieb des HTC-Systems benötigten CO2-freien Trägergases gibt es mehrere Optionen , 490 es ist jedoch eine hohe Qualität erforderlich, um niedrige Hintergrundwerte im Detektor zu erreichen. Es können komprimierte Gase 491 wie ultrahochreiner (UHP 99,995 %) Sauerstoff oder Stickstoff verwendet werden. Wenn Druckluft verfügbar ist, besteht eine kostengünstige Option darin, einen Parker Balston® TOC-Gasgenerator in die 493-Gasleitungen des HTC-Systems zu integrieren. Dieses System nutzt katalytische Oxidation und Druckwechsel-494-Absorptionstechnologien, um Kohlenwasserstoffe zu entfernen und CO2-freies Gas zu erzeugen. Langfristig gesehen ist 495 die Option Gasgenerator eine stabile und kostengünstige Alternative zu Druckgasflaschen. Das CO2-freie Gas 496 wird sowohl als Träger- als auch als Einblasgas verwendet und sollte mit einem Druck von 200–300 kPa zugeführt werden. 498

499 3.3 Verbrennungssäule 500

Shimadzu bietet zwei Säulengrößen an: eine Säule mit kleinem Durchmesser (18 mm Innendurchmesser x 20 mm Außendurchmesser, passend für 501 TOC-V und TOC-L) und eine Säule mit großem Durchmesser (27 mm Innendurchmesser x 30 mm Außendurchmesser, TOC). -L (nur mit speziellem 502-Adaptersatz), der mehr Salzbeladung aufnehmen kann, bevor 503 die Säule ausgewechselt oder überholt wird. Unserer Erfahrung nach kann ein ordnungsgemäß konditioniertes Analysesystem etwa 30–36 Meerwasserproben pro Analyselauf (ohne Leerwerte, Standards und 505 Meerwasserreferenzen) mit dem kleinen Durchmesser und 42–48 Meerwasserproben pro Analyselauf verarbeiten

Machine Translated by Google

506 die Säule mit großem Durchmesser. Direkte Vergleiche zeigen, dass beide Konfigurationen für 507 Meerwasserproben akzeptabel sind (Abbildung C1). Nach 4–5 Läufen (ca. 400–900 Salzwasserinjektionen) beobachten wir bei jedem Säulentyp 508 typischerweise eine Salzansammlung in der Säule, die zu einem Systemrückdruck führt, der sich in einer schlechten Peakform der nichtdispersiven Infrarotspur (NDIR) manifestiert und anschließende schlechte 510-Injektion und Referenzreplikation. Daher wird empfohlen, bei der Verarbeitung von Meerwasserproben mit hohem Durchsatz 511 das Verbrennungsrohr, das Verpackungsmaterial und verschiedene Fallen wöchentlich auszutauschen oder zu reinigen, wie unten beschrieben (ein Beispiel für einen vorbeugenden Wartungsplan 513 finden Sie in Anhang D). 514

515 Die Verbrennungsrohre bestehen aus Quarzglas, das direkt bei Shimadzu 516 erworben werden kann. Alternativ kann der Quarz mit den Abmessungen in Abbildung C2 hergestellt werden, wenn der Forscher Zugang zu einer Glasbläserei oder einem bevorzugten 517-Händler hat. Siehe Anhang B für 518 zugehörige Teilenummern.

519

520 Die Packung der Verbrennungssäule wurde ebenfalls leicht gegenüber der Herstellerempfehlung geändert: 521

Konfiguration der kleinen Säule 522 – Die kleine Säule ist mit den in Anhang B aufgeführten Materialien wie folgt gepackt (Abbildung C2): Eine 13 x 13 mm große Einzelschicht aus Platin (Pt)-Netz wird an der Basis der Säule 524 platziert, um das Pt-Bett zu stützen. Aluminiumoxid-Katalysatorkügelchen. Pt-Aluminiumoxidkügelchen mit einem Durchmesser von 2 mm werden 525 bis 120 mm vom oberen Ende der Säule entfernt hinzugefügt. Eine zusätzliche Schicht Pt-Gaze, lose 526 in 5-mm-Kugeln gerollt, wird in einer einzigen Schicht auf die platinierten Aluminiumoxidkügelchen gelegt. Diese Pt 527-Kugeln dienen drei Zwecken: 1) Sie stellen eine feste thermische Masse bereit, die eine schnelle 528 Verbrennung der Probe ermöglicht; 2) die feste Oberfläche schützt die Integrität der darunter liegenden Aluminiumoxid-529-Perlen; Dadurch wird die Matrixgeometrie erhalten und die Pulverisierung und „Wurmlöcher“ 530 verhindert, die entstehen, wenn die Probe direkt auf die Pt-Aluminiumoxidkügelchen injiziert wird. und 3) die größeren Pt-Kugeln 531 ermöglichen, dass Salz tiefer in das Säulenmatrixmaterial eindringt, wodurch die Entwicklung von 532 Salzpfropfen verlangsamt wird, während gleichzeitig ein guter Gasfluss über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten wird. Wir haben die Erfahrung gemacht, dass 533 durch die Zugabe von Pt-Kissen die Peakform der NDIR-Spur und die Replikation von Injektionen verbessert und 534 die Lebensdauer der Säule bei der Analyse von Meerwasser verlängert. Hinweis: Wir raten davon ab, Quarzwolle zum Trennen der Schichten des Packungsmaterials zu verwenden, da diese entglast, wenn Salz auf die Säule geladen wird, wodurch Hohlräume entstehen. Dadurch verändert sich die Geometrie des Packungsmaterials 537 der Säule während ihrer gesamten Lebensdauer.

538

539 *Große Säulenkonfiguration* – Die große Säule ist wie folgt mit den in Anhang B 540 aufgeführten Komponenten gefüllt (Abbildung C2): Eine Keramiknetzscheibe wird am Boden der großen Säule platziert, um 541 das Bett aus Pt-Aluminiumoxid-Katalysatorkügelchen zu tragen. Die Pt-Aluminiumoxidkügelchen mit einem Durchmesser von 5 mm werden bis zu einer Höhe von 542ÿ200 mm vom oberen Ende der Säule hinzugefügt, und platinierte Aluminiumoxidkügelchen mit einem Durchmesser von 2 mm werden auf 543 der größeren Katalysatorkügelchen bis zu einer Höhe von 120 mm vom oberen Ende der Säule hinzugefügt . Der kleinere Katalysator ist 544 und wird dann wie oben beschrieben mit 6–10
Pt-Kugeln belegt. 545

546 Spalten sollten wöchentlich oder immer dann entfernt und erneuert werden, wenn eine schlechte Datenqualität auftritt.
547 Die Säule entglast, wenn Salz in die Quarzmatrix eindringt, und wird nach einer Reihe von Heiz- und Kühlzyklen „kreidig“ und brüchig. Daher muss bei der Überholung darauf geachtet werden, die Säulen auf Anzeichen von Schwäche oder Rissen zu untersuchen. Zur Überholung von Säulen gehört auch der Ausbau
550 Pt-Kugeln, Katalysator und Netz aus der Säule, Spülen der Quarzsäule und aller Pt-Inhalte 551 mit Reinstwasser zur Entfernung von Salz, anschließendes Verbrennen der Quarzsäule und der Pt-Inhalte bei 450 °C

Machine Translated by Google

552 zum Trocknen und anschließendes erneutes Verpacken mit gespültem Inhalt. Das Pt-Netz und die Kugeln können bei ordnungsgemäßer Reinigung 4–6ÿ553 Wochen lang wiederverwendet werden. Das heißt, in Wasser einweichen und umrühren, um die Salzablagerungen zu entfernen. Der Pt-Aluminiumoxid-Katalysator 554 sollte nach der Analyse etwa 12 bis 16 Tage halten. Lassen Sie die Säule und ihren Inhalt immer abkühlen, bevor Sie die Säulen überholen oder neu packen. Anhang D enthält eine schrittweise 556-Beschreibung der Säulenüberholung.
557
558 3.4 Detektoren
559
560 Laut Shimadzu-Benutzerhandbuch erreicht die NDIR-Zelle der TOC-V- und L-Serie eine Erkennung (0,3 µmol C L-1).
561), die höchste Stufe für das Verfahren der katalytischen Verbrennungsoxidation 562. Das Shimadzu TNM-System verwendet einen Chemilumineszenzdetektor, um das angeregte 563 NO2- Signal zu messen, das durch die Kombination von NO-Gas, das durch HTC bei 720 °C erzeugt wird, mit O3 im 564 entsteht
Detektor. Laut Hersteller liegt die Chemilumineszenz-Nachweisgrenze für TN bei ÿ 0,05 mg L -1
565). (3,57 µmol N L-1
566
567 3.5 Software
568
569 Der TOC-Analysator umfasst die chromatographische Software von Shimadzu, die eine PC-Steuerung 570 des gesamten Systems ermöglicht; Es umfasst die Programmierung des automatischen Probengebers, Kalibrierungskurven, Erfassung und 571-Anzeigeausgabe in Echtzeit, Peakflächenintegration und Qualitätskontrollflags für Rohdaten. Rohflächen-572-Zählungen werden als tabulatorgetrennte Textdatei zur weiteren Verarbeitung und Berechnung der Kohlenstoff-573- und/oder Stickstoffkonzentration exportiert.
574
575 **4. Betriebsabläufe**
576
577 Bei den unten aufgeführten Verfahren handelt es sich um Empfehlungen, die auf der HTC-Methode basieren und mit einem 578 Shimadzu TOC- VCSH- oder TOC-LCSH- System durchgeführt werden. Die Bedienung anderer kommerzieller oder selbstgebauter 579-Instrumente kann unterschiedlich sein.
580
581 Täglicher Betrieb und Verfahren:
582 1) Instrumentenvorbereitung und -wartung; Systemrohlinge
583 2) Standardkurvenvorbereitung
584 3) Referenzmaterialien 585 4)
Unbekannte Proben
586 5) Rohdaten exportieren/Probenkonzentration berechnen
587
588 4.1 Instrumentenvorbereitung und tägliche Wartung; Systemrohlinge
589
590 Die Systembereitschaft wird jeden Tag vor der Durchführung von Proben beurteilt. Die Grundlinie des Instruments sollte vor dem Start bei 591,0 mV liegen, was darauf hinweist, dass das elektrische Rauschen minimal ist und keine unmittelbaren Probleme mit dem 592 NDIR oder dem Gasgenerator erkennbar sind. Die Shimadzu-Software bietet einen allgemeinen „Hintergrund-593-Monitor“, der die Gerätebereitschaft anzeigt (Basisposition und -stabilität, Ofen- und 594-Luftentfeuchtertemperaturen). Wenn die Grundlinienposition oder Schwankungen die Voreinstellungen überschreiten, zeigt das Instrument 595 automatisch an, dass es nicht bereit ist.
596

Machine Translated by Google

597 Der Systemblindwert wird durch Einspritzen eines Volumens kohlenstoffarmen Wassers (LCW), das mit dem bei der Probenanalyse verwendeten 598-Volumen (100 µL) identisch ist, und durch Messen der Peakfläche beurteilt. Dieser Leerwert stellt 599 das Hintergrund-CO2- Signal des Systems (Katalysator und Verbrennungsrohr) dar und sollte von jeder analysierten Probe um 600 subtrahiert werden. Echtes Blankwasser sollte einen DOC unter der Nachweisgrenze von 601 haben. Shimadzu empfiehlt, Proben aus der internen Reinwasserfalle zu entnehmen, um dies bei 602 zu erreichen. Unserer Erfahrung nach verändert dieser Vorgang jedoch das „Totraumvolumen" innerhalb des 603-Analysesystems, verändert die Peakform und wirkt sich im Verlauf des 604 auf den Maschinenrohling aus laufen. Es wird empfohlen, Blindwasser mit einem handelsüblichen Reinstwassersystem 605 in Verbindung mit einem UV-Oxidationskit zu erzeugen (z. B. Nanopure™-Systeme mit 18,2 Mÿ Widerstand, Kartusche für ultraniedrige 606-Organika, UV-Sterilisation und 0,2-µm-Filter oder MilliQ®-Systeme). Das Hansell Lab unter 607 608 Material (CRM)-Programm und interne LCW-Konzentrationen können damit abgeglichen werden. Die University of Miami stellt LCW (0-1 µmol C L-1) zur Verfügung) als Teil ihrer Konsensreferenz

609 Der Y-Achsenabschnitt der Standardkurve (im selben LCW erstellt) liefert eine unabhängige 610 Bewertung des C- oder TDN-Gehalts im Blindwasser plus dem „Maschinenblindwert". 611

Täglich wird 612 UV-oxidiertes Rohwasser erzeugt und in vorverbrannte Pyrex®-Flaschen gefüllt (500 – TeflonTM 613 Schl. Beim Shimadzu TOC 614-Reservoir mit Anschluss Nr. 1 an der Flow-Verteiler der Spritzen-/Injektorbaugruppe unbegrenzte 615 Probenentnahmen aus dem Reservoir, was für die Säule erforderlich ist Konditionierung und zahlreiche 616 Blindanalysen während eines Laufs. Um eine Probe aus dem Leerreservoir zu entnehmen, weisen Sie Fläschchen Null in der Shimadzu-Probentabelle eine 617-Probe zu; Diese Flasche kann während eines Analyselaufs mehrmals 618 beprobt werden. Die Systemleerwerte variieren je nach TOC-System aufgrund interner 619-Konfigurationen und Säulenverwendung. In Anhang C finden Sie ein Beispiel für typische Blindwerte 620, die über mehrere TOC-Systeme hinweg generiert wurden. Wenn die Konditionierung einer neuen Spalte ausreichend ist, leeren

621 Peaks werden abnehmen und die Meerwasser-Peak-Bereiche werden sich stabilisieren und sehr gut wiederholbar sein (Abb. C6 und 622 C7). Normalerweise verbringen wir den größten Teil des Arbeitstages damit, die Bereitschaft des Systems zu diagnostizieren. Nachdem die täglichen 623 Wartungsaufgaben abgeschlossen sind (siehe Anhang D), wird eine Reihe von 15 Leerproben aus Port Nr. 1, 624, geleitet, gefolgt von weiteren 15 Proben, wobei die Leerproben dann abwechselnd mit Meerwasser abgefüllt werden (mehrere Fläschchen 625 mit dem gleichen Meerwasser füllen und darauf stellen). Autosampler, mehrmals aus jedem Fläschchen ziehen). Sobald 626 Blindproben und Meerwasserproben diese Kriterien erfüllen, sind die Säule und das System betriebsbereit und 627 ein Probensatz zusammen mit Standards, Blindproben und Referenzwasser wird für einen 628 nächtlichen Analyselauf vorbereitet. 629

630 4.2 Standardkurve

631

632 *DOC* – Die Systeme werden täglich mit einer in LCW hergestellten Vierpunktkalibrierungskurve von entweder Glucose oder 633 Kaliumhydrogenphthalat (KHP) standardisiert. Die Arbeitsstandardkonzentrationen sind gleichmäßig verteilt, um den dynamischen Bereich ozeanischer DOC-Konzentrationen abzudecken (typischerweise 25, 50, 635, 75, 100 µM C). 636

637 *TDN* – Es wird eine Fünf-Punkte-Kalibrierungskurve von in LCW gelöstem Kaliumnitrat (KNO3) verwendet 638 (typischerweise 3, 8, 16, 24 und 48 µM N), um ozeanische Konzentrationsbereiche einzuschließen. 639

640-Standards werden zu Beginn jedes Tageslaufs vor der Probenentnahme analysiert, um die Reaktion des 641-Systems zu überwachen. Arbeitsstandards werden jede Woche gravimetrisch hergestellt. Hierbei handelt es sich um 642 unabhängige Verdünnungen, die aus einem konzentrierten Primärstamm hergestellt werden, der monatlich hergestellt wird

Machine Translated by Google

643 LCW. Die resultierende Standardkurve wird zur Berechnung der DOC- und TDN-Konzentrationen in den Verarbeitungsschritten nach 644 verwendet. Dieser tägliche Reaktionsfaktor sollte für jedes verwendete System verfolgt werden und selten 645 Änderungen über die Lebensdauer einer Säule umfassen. Veränderungen im Fluss durch die Säulen und in den 646 NDIR werden ebenfalls überwacht, da diese den Reaktionsfaktor verändern. In Abschnitt 5 finden Sie 647 detaillierte Richtlinien zur Standardvorbereitung.
648
649 4.3 Referenzmaterial 650

651 Eine entscheidende Komponente für die Aufrechterhaltung der Genauigkeit und Vergleichbarkeit zwischen Laboratorien und 652 innerhalb von Laboratorien im Laufe der Zeit ist die routinemäßige Verwendung von Meerwasserreferenzen. Alle Proben sollten 653 systematisch mit einer Reihe von Referenzen verglichen werden, die 654 Konsensreferenzmaterial (CRM) wie das vom CRM-Programm der University of Miami bereitgestellte enthalten oder gegen dieses kalibriert wurden
655 (Hansell 2005). Diese CRMs umfassen tiefes, mittleres und Oberflächenmeerwasser sowie LCW-Referenzen 656, die von unabhängigen internationalen DOM-Analysten kalibriert werden. Aus praktischen Gründen wird 657 empfohlen, dass einzelne Labore einen Satz „hausinterner“ Referenzmaterialien in großen 658 Bänden erstellen, die anhand der CRMs kalibriert sind. Ein Beispiel für eine „interne“ Referenzvorbereitung 659 könnte die Sammlung von jeweils 10–20 l gefiltertem (GF/F) aus einem vertikalen DOM-Gradienten umfassen, d. h.
660 Oberflächen-, mesopelagisches und badypelagisches Meerwasser, Ansäuerung auf pH 2-3 und Aufteilung in 661 mehrere hundert Glasfläschchen (35 ml) für jede Tiefe. Alternativ kann, wenn kein Zugang zu großen Meerwassermengen besteht, eine Charge künstliches Meerwasser hergestellt, organische Kohlenstoffverbindungen 663 hinzugefügt und angesäuert werden, was als „interne“ Referenz dienen kann. Jedes „hausinterne“ Referenzwasser
664 sollte regelmäßig anhand von CRMs kalibriert werden, um sicherzustellen, dass die Kohlenstoffkonzentration stabil bleibt 665 (innerhalb von +/- 3 des kalibrierten Wertes). Bei ordnungsgemäßer Speicherung bleiben diese Referenzen mindestens ein Jahr lang stabil. Es wird empfohlen, den Satz „hausinterner“ Referenzen, die den dynamischen 667-Bereich des Probensatzes abdecken, während eines bestimmten Analyselaufs (dh alle 8.668 -10 Proben) mehrmals zu analysieren, um die Stabilität des Systems zu diagnostizieren und Qualitätssicherung der Daten. Das
669 Die Praxis, kalibrierte „interne“ Referenzen über lange Zeiträume hinweg zu verwenden, erweist sich als besonders nützlich, um die Vergleichbarkeit von Lauf zu Lauf sicherzustellen. 671

672 4.4 Laufproben (NPOC-Methode)
673

674 Meerwasser, das in 40-ml-Glasfläschchen gesammelt, zum Zeitpunkt der Entnahme angesäuert und in flüssiger 675-Form gelagert wird, kann direkt auf den automatischen Probengeber geladen werden. In unseren Labors ist es üblich, vor der Analyse nur 676 die Septen auszutauschen und die bei der Entnahme verwendeten nicht durchbohrten Septen gegen durchbohrte Septen 677 auszutauschen, die nur während der Analyse auf dem TOC-Gerät verwendet (und wiederverwendet) werden. Wenn der TOC-Lauf abgeschlossen ist, werden die nicht durchstochenen Septen in dasselbe Fläschchen zurückgebracht, um die Proben wieder einzulagern.
679 Diese Reihenfolge ermöglicht die Konservierung nicht durchbohrter Septen für wiederholte Entnahmen nach der Reinigung.
680 Gefrorene Proben müssen: zunächst vollständig bei Raumtemperatur aufgetaut werden (es sollte kein Eis zurückbleiben, bevor 681 fortgefahren wird), gründlich mit einem Vortex gemischt und bei Bedarf in ein Glasfläschchen überführt werden. Wenn ein Transfer der Probe 682 erforderlich ist, wird empfohlen, 1-2 ml-Aliquote Probenwasser zu verwenden, um ein 683-Fläschchen dreimal zu spülen, bevor es auf mindestens 15 ml pro Fläschchen gefüllt wird. Ein Probenvolumen von 15
684 ml ermöglichen bei Bedarf mehrere Läufe mit einer Probe. 685

686 „Unbekannte“ Meerwasserproben sollten mit der Non-Purgeable Organic Carbon 687 (NPOC)-Methode auf dem Shimadzu TOC-System analysiert werden. Siehe Shimadzu TOC-Benutzerhandbuch für 688 „Grundsätze der NPOC-Analyse“ und „Analysebezogene technische Informationen“ (Peakbereich und).

Machine Translated by Google

689 Form). Benutzer können Einstellungen definieren, um ihre eigene Methode festzulegen; Schritt-für-Schritt-Details zur Einrichtung der Softwaremethode finden Sie im Shimadzu TOC User 690-Handbuch. Für Meerwasserproben wird üblicherweise die Option „beste 3 von 691 5“ in der Software verwendet. Bei dieser Methode ergeben 3 ml vorgesäuerte Probe 692 In die 5-ml-Injektionsspritze aufgezogen und 1,5 Minuten lang mit einer Durchflussrate von 100 ml/min durchgesprüht 693 mit CO2-freiem Gas (Spülzeit sollte empirisch getestet werden). Aliquots von 100 ÿl der Probe werden 694 in das Verbrennungsrohr injiziert, bis mindestens drei Replikationsinjektionen die von Shimadzu 695 spezifizierte Peakflächen-Standardabweichung (SD) von 0,1 erreichen oder ein CV ÿ2 % 696 erreicht wird , oder bis fünf Injektionen sind (Replikationskriterien werden getrennt auf DOC und TDN angewendet). . Die resultierende DOC- oder TDN 697-Peakfläche wird in die Chromatographiesoftware von Shimadzu integriert. Es wird empfohlen, einen 698-Analyselauf so zu organisieren, dass alle 8–10 unbekannten Proben durch einen Satz „in 699-Haus“-Referenzen (oder CRMs) und Leerproben eingeklammert werden und dass die Gesamtzahl der Unbekannten auf maximal 700 begrenzt wird von 30–36 pro Lauf (42–48 für große Säulen), um ein Verstopfen der Quarzsäule 701 während des Laufs zu vermeiden. Dieser Aufbau bietet außerdem ausreichend Platz für Standards, Referenzen und Blindproben auf dem 702-Autosampler mit 68 Plätzen. Siehe Anhang E zum Beispiel für ein Laufprotokollblatt.
703

704 4.5 Datenexport und -verarbeitung

705 Ein Beispiel für die Nachbearbeitung: Korrekturen und Berechnung von Konzentrationen
706

707 Es empfiehlt sich, nach jedem Lauf die Leer-, Referenz- und Probenpeaks zu überprüfen, um nach 708 Anomalien zu suchen. Wenn der Analyselauf ohne Unterbrechung oder Fehler verlief, werden die Peak-Rohdaten 709 zur Endverarbeitung und QA/QC exportiert. Wenn ein Fehler oder eine Unterbrechung festgestellt wird, wird ein Lauf 710 abgebrochen und die Proben werden erneut analysiert.
711

712 Dateien werden als tabulatorgetrennter Text gespeichert und aus der Shimadzu-Software exportiert, um sie offline weiterzuverarbeiten 713. Rohe Peakdaten (Fläche) werden nach Proben-ID sortiert und alle Injektionen werden gruppiert und für Leer-, Standard-, Referenz- und „unbekannte“ Proben gemittelt. Injektionen, die von der Shimadzu 715-Software als Ausreißer gekennzeichnet wurden, werden aus den Flächendurchschnitten ausgeschlossen, sodass für jede gegebene 716-Probe drei Injektionen beibehalten werden. Für alle Rohlinge während des Analyselaufs eines Tages wird ein durchschnittlicher Maschinenrohling ermitt 717 (normalerweise ist dies ein Durchschnitt von mindestens 10–20 Blindproben) und wird von allen Proben, 718-Standards und Referenzen abgezogen. An den leerwertkorrigierten 719-Kalibrierstandards (4-Punkt-Glukose oder KHP für DOC oder 5-Punkt-KNO3- Standards für TDN) wird eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt.
720 Kalibrierungskurven werden nicht durch Null gezwungen und sollten einen Korrelationskoeffizienten ÿ0,995 haben.
721 Die Steigung wird zur Berechnung der Probenkonzentrationen aus Peakbereichen wie folgt verwendet:
722

723 ÿmol C oder N pro L = (durchschnittliche Probenfläche – durchschnittliche Maschinenleerfläche) / (Steigung der Standardkurve 724)
725

726 Es wird empfohlen, die Leerwerte während eines Laufs häufig zu analysieren, um die Leistung des 727-Systems zu diagnostizieren (siehe Anhang E für den Abstand von 10–20 Leerstellen in einem typischen Lauf). Die Leerwerte 728 für jedes System sollten täglich bewertet werden und die Werte sollten während des gesamten Laufs innerhalb von (+/- 3) bleiben. Eine systematische Drift oder eine schnelle Verschiebung der Leerwerte außerhalb dieses Bereichs innerhalb eines bestimmten Laufs oder zwischen Läufen über die Lebensdauer des Brennrohrs weisen auf ein Problem 731 im Brennrohr, seinem Packungsmaterial, den Fallen oder einer Verstopfung im Brennrohr hin Gasstrom. Wenn innerhalb eines Laufs 732 Abweichungen oder Verschiebungen der Leerwerte festgestellt werden, sollte der Lauf als 733 fraglich gekennzeichnet und bei Bedarf erneut durchgeführt werden. Die Durchflussrate sollte überprüft werden, um festzustellen, ob es zu Verstopfungen kommt oder

Machine Translated by Google

Es hat sich ein Gegendruck im System entwickelt. Wenn das Problem weiterhin besteht, sollten das Verbrennungsrohr, das 735-Packungsmaterial und die Fallen ausgetauscht werden.
736

Zur Beurteilung der Leistung des analytischen 738-Systems werden auch 737-CRMs und/oder „interne“ Referenzen verwendet. Es wird empfohlen, eine Reihe von „internen“ Referenzen, die anhand von CRMs kalibriert sind, drei Mal auszuführen. 739 5 Mal während eines Analyselaufs gemessen und gemittelt. Wenn Referenzen nicht den kalibrierten Werten oder 740-Stabilitätsspezifikationen entsprechen (innerhalb von +/- 3 des kalibrierten Werts und der tägliche CV für jede Referenz 741 sollte ~ 2 % betragen), sollte eine Wartungsprüfung am Analysesystem, 742-Verbrennungsrohr, durchgeführt werden und Fallen wurden je nach Bedarf ausgetauscht/überholt und der Lauf wiederholt. Alle 743-Referenzen sollten im Laufe der Zeit und systemübergreifend stabil bleiben. Es wird empfohlen, „inhouse“ 744 Referenzen werden etwa alle 6 Wochen mit CRM kalibriert. Es wird außerdem empfohlen, 745 mehrere Sätze „hausinterner“ Referenzen vorzubereiten und aufzubewahren, um überlappende Sätze 746 kalibrierten Materials aufrechtzuerhalten.

747

748 **5. Normen**

749

750 5.1 Lieferungen
751

752 Es ist wichtig, genaue Konzentrationen von Standardlösungen zu haben, und bei DOC und TDN muss ebenfalls darauf geachtet werden, 753 eine Kontamination während der Vorbereitung der Stammlösungen zu vermeiden. Aus diesem Grund Glas Zur Herstellung der primären Stammlösung werden 754 Flaschen (erhitzt auf 450 °C für ÿ 4 h) verwendet. Beachten Sie, dass 755-Volumenglasgeräte nicht zur Herstellung von Standards verwendet werden sollten, da hohe Temperaturen die Genauigkeit der 756-Volumenteilung beeinträchtigen. Um die Qualität zu gewährleisten, sollten trockene Standardverbindungen in einem Exsikkator 757 unter Vakuum aufbewahrt werden. Die Lösungen werden gravimetrisch bei Raumtemperatur 758 °C unter Verwendung von Analysenwaagen mit einer Auflösung von 0,0001 g hergestellt. Größere Arbeitsvorräte können hergestellt werden, indem Primärvorräte mit hochreinem Wasser in Flaschen aus verbranntem Glas verdünnt werden.
760

761-Pipetten, die für Standardpräparate verwendet werden, sollten DOC-rein sein (die Verwendung sollte nur auf 762 DOC beschränkt sein – verwenden Sie niemals eine Pipette, die mit Fixiermitteln oder flüchtigen Stoffen verwendet wurde). Darüber hinaus wird die Verwendung nicht autoklavierter Pipettenspitzen empfohlen, da der Sterilisationsprozess dazu führen kann, dass organische Stoffe aus dem Kunststoffmaterial ausgelaugt werden. Alle Pipettenspitzen sollten vor der 765-Standardvorbereitung mit 4 M HCl gespült werden.
766

767 5.2 Primärstandards
768

769 *DOC* – Hochwertige (ÿ99,8 % Reinheit) Kaliumhydrogenphthalat (KHP) oder Glucose sind die Verbindungen, die typischerweise als Kohlenstoffstandard verwendet werden. A 10 mmol L-1 C-Primärmaterial wird in 770 771 hochreinem Wasser hergestellt, wie in SOP3 beschrieben.
772

773 *TDN* – Hochwertiges (ÿ99,8 % Reinheit) Kaliumnitrat (KNO3) wird als Stickstoffstandard empfohlen. A 10 mmol L-1
774 N-Primärmaterial wird wie in SOP4 beschrieben vorbereitet.
775

776 5.3 Arbeitsnormen
777

778-Arbeitsstandards werden hergestellt, indem der Primärstamm mit 779-LCW bei Raumtemperatur auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt wird. Es gibt mindestens vier verschiedene Konzentrationen von Arbeitsstandards

Machine Translated by Google

780 angemessen (in Klammern zum erwarteten Probenkonzentrationsbereich) und sollte täglich zu Beginn jedes Probendurchlaufs analysiert werden. Eine Schritt-für-Schritt-Anleitung zur Herstellung von Standard-782-Lösungen am Beispiel von Glucose und Kaliumnitrat finden Sie in SOP3 und 4. 783

784 **6. Qualitätskontrolle**
785

786 Um der Gemeinschaft Standardmaße für die analytische Qualität der DOC- und 787 TDN HTC-Methode in Meerwasser zur Verfügung zu stellen, stellen wir hier Richtlinien für die Qualitätskontrolle (QC) vor. Diese 788 besteht aus (1) einem ersten Nachweis der Laborfähigkeit (Methodenvalidierung) und (2) 789 Richtlinien zur Bewertung der Laborleistung durch die kontinuierliche Analyse von Instrumentenrohlingen, 790 Kalibrierungsstandards und Referenzmaterial, die als Proben analysiert werden. 791

792 6.1 Methodenvalidierung
793

794 Alle Parameter werden gemäß den Empfehlungen der International 795 Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definiert und berechnet, um einen einheitlichen Ansatz für 796 Leistungsmerkmale des chemischen Messprozesses festzulegen (IUPAC 1995).
797

798 *Kritischer Wert (Lc)* – Bestimmt anhand von Blindwerten (für diese Methode sind Blindwerte hochreines Wasser 799 800 bezogen auf NanopureTM- Systeme mit Kartusche mit niedrigem TOC-Gehalt, UV-Licht und 0,2-µm-Endfilter) gemäß IUPAC 1995 (Gleichung 11):
801

$$L_C = t_{1-\alpha,\nu}\, s_o$$

802
803

804 Blindwerte wurden in Wiederholungen über verschiedene Daten hinweg analysiert (mindestens 30 Blindwerte pro Tag über 7.805 Läufe für DOC und >20 Blindwerte pro Tag über 4 Läufe für TDN). Einzelheiten finden Sie in Anhang F.
806

807 *Nachweisgrenze (LD)* – Die Nachweisgrenze der Methode wird anhand einer versetzten Wasserprobe 808 bei niedriger Konzentration gemäß IUPAC 1995 (Gleichung 14) ermittelt:
809

$$L_D = \delta_{\alpha,\beta,\nu}\, \sigma_o \approx 2t_{1-\alpha,\nu}\, \sigma_o$$

810
811

Für diese Methode werden 25 µmol C L-1 -Proben für DOC und 3 µmol N L-1 verwendet für TDN wurden vorbereitet und 812.813 über verschiedene Daten hinweg analysiert (5 einzelne Chargen über 7 Läufe für DOC und 4 Chargen über 4.814 Läufe für TDN). Einzelheiten finden Sie in Anhang F. Die Nachweisgrenze sollte jährlich, 815 oder immer dann bestimmt werden, wenn sich die Gerätekonfiguration oder -reaktion erheblich ändert.
816

817 *Quantifizierungsgrenze (LQ)* – Ausgedrückt unter Verwendung der standardmäßigen relativen Standardabweichung (RSV) 818 der IUPAC von 10 % und unter Verwendung des niedrigsten Kalibrierungsstandards (IUPAC 1995, Gleichung 22):

$$L_Q = 10\, \sigma_Q = 10\, \sigma_o$$

819
820 Für diese Methode wurden die niedrigsten Kalibrierungsstandards (25 µmol C L-1) verwendet für DOC und 3
821 µmol N L-1 für TDN). Einzelheiten finden Sie in Anhang F.

Machine Translated by Google

822 Tabelle 1: Ergebnisse der Methodenvalidierung für die Analyse von DOC und TDN in Meerwasser mit der HTC 823-Methode.

Charakteristisch	**DOC (µmol C L-1) TDN (µmol N L-1)**	
Kritischer Wert (Lc)	2,5 0,5	
Nachweisgrenze (LD)	4,3 0,9	
Bestimmungsgrenze (LQ)	11,6	2,0
Auswahl typischer Meerwasserproben	32 – 86	3 – 50

824 Hinweis – typische DOC- und TDN-Konzentrationsbereiche im Meerwasser liegen deutlich über Lc, LD und LQ

825 zeigt an, dass die HTC-Methode für Analysen von DOC und TDN bei typischen Meerwasserkonzentrationen 826 geeignet ist.

827

828 6.1.2 Analytische Qualitätsgrenzen

829

830- *Genauigkeit* – Bewertet anhand von Konsens-Referenzmaterial als Kontrolle (es gibt keinen nationalen oder 831-internationalen Standard für Meerwasser-DOC). Die Community hat das von 832 the Hansell Laboratory, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science (RSMAS), 833 University of Miami, verteilte CRM akzeptiert. Die Konzentrationen sollten im Bereich der Konsenswerte bleiben (wie 834 von Hansell Lab berichtet: https://hansell-lab.rsmas.miami.edu/consensus-reference 835 material/index.html) auf ± 2 % (für DOC) und ± 2–6 % für TDN (abhängig vom 836-Konzentrationsbereich). Einzelheiten finden Sie in Anhang G.

837

838 *Präzision*

839

840 *Wiederholbarkeit* – Die bestmögliche interne Präzision kann durch wiederholte Beobachtungen 841 replizierter Probenfläschchen über einen kurzen Zeitraum ermittelt werden. Bedingungen wie Gerätetyp und 842-Bediener sollten konstant bleiben. Einzelheiten finden Sie in Anhang G.

843

844- *Reproduzierbarkeit* – Die externe Ergänzung zur Wiederholbarkeit, bewertet durch die Analyse identischer 845-Probenchargen mit derselben Methode in verschiedenen Labors, um zu bewerten, wie reproduzierbar die Ergebnisse von 846 sind. Bei dieser Methode wurden zwischen 2018 und 2019 Vergleiche zwischen den DOM-Laboren Carlson und Hansell an Chargen von 847 Referenzgewässern durchgeführt. Siehe Anhang G.

848

849 Tabelle 2: Zusammenfassung der analytischen Qualitätsgrenzen für die Analyse von DOC und TDN in Meerwasser unter Verwendung der HTC-Methode

	DOC	**TDN**
Genauigkeit [Bereich]	±2 % [40-75 µmol C L-1]	±2 % [8-32 µmol N L-1] ±6 % [4-6 µmol N L-1]
Präzision – Wiederholbarkeit ±0,6 µmol C L-1 ±0,6		±0,7 µmol N L-1
Präzision - Reproduzierbarkeit [niedriger/mittlerer/hoher Bereich]	µmol C L-1 @[39 µmol C L-1] ±0,6 µmol C L-1 @[62 µmol C L-1] ±1,6 µmol C L-1 @[72 µmol C L-1]	±0,2 µmol N L-1 @[5-10 µmol N L-1] ±0,3 µmol N L-1 @[20-30 µmol N L-1] ±1,6 µmol N L-1 @[40 µmol N L-1]

851

852

853

854

Machine Translated by Google

855 6.2 Beurteilung der Laborleistung
856 Wie in den Abschnitten 4 und 5 dargelegt, ermöglicht die Verwendung von Blindproben, Kalibrierstandards und Referenzmaterialien 857 eine kontinuierliche Überprüfung der Geräteleistung. Sobald Validierungsübungen 858 durchgeführt und die Methode in einem Labor etabliert wurden, sollte eine fortlaufende Bewertung der Datenqualität 859 regelmäßig erfolgen, um eine strenge Qualitätskontrolle aufrechtzuerhalten. Die folgende Tabelle enthält eine 860-Zusammenfassung der Empfehlungen zur Bewertung von DOC- und TDN-Datenläufen unter Verwendung der hier dargestellten HTC-Methode.
862

863 Tabelle 3: Empfohlene Qualitätskontrollkriterien und -richtlinien

QC-Indikator-Akzeptanz-/Aktionsgrenzen			Häufigkeit (pro Lauf)
Konsensreferenz Material (CRM)	Der Wert sollte innerhalb des gemeldeten Konsensbereichs liegen	Wenn das CRM außerhalb der liegt gemeldete Reichweite, Wiederholung	5 Ampullen oder Fläschchen CRM pro Referenzkalibrierungslauf. Muss sich mit neuen Chargen aus eigener Produktion überschneiden Referenzmaterial.
Referenz im Haus Material (kalibriert gegen CRM)	innerhalb von +/- 3 des kalibrierten Wertes liegen	Wenn außerhalb der 3 , Wiederholung	Mindestens 2 Fläschchen von jeder tiefen & Oberflächenreferenz pro Lauf, mit 2-3 Beobachtungen pro Fläschchen.
Kalibrierungskurve - Korrelation Koeffizient (R)	ÿ0,995	Wenn <0,995, wiederholen Sie den Vorgang	4-5-Punkte-Kurve über den gesamten Analysebereich (~25-100 µmol C L-1 für DOC und ~3-50 µmol N L-1 für TDN), analysiert zu Beginn jedes Tageslaufs vor den Proben

864

865 6.3 Qualitätssicherung (QS)
866

867 Wenn ein Lauf die oben aufgeführten QC-Spezifikationen für die analytische Leistung erfüllt, dann sind die Daten erfüllt 868 akzeptiert und im Zusammenhang mit der Sammlung und den zusätzlich verfügbaren Metadaten weiter geprüft. Wenn 869 der Lauf diese anfänglichen Anforderungen nicht erfüllt, wird das System überprüft und der gesamte Lauf 870 wiederholt. 871

872 6.3.1 Zusammenstellung und Bewertung von GO-SHIP-Daten
873

874 Für GO-SHIP werden DOM-Daten mithilfe von Schiffsprotokollen zusammengestellt und mit Flaschendatendateien 875 zusammengeführt, die alle anderen verfügbaren chemischen und physikalischen Daten enthalten, und dann in Ocean Data View 876 dargestellt (Schlitzer, R., Ocean Data View, https: // odv.awi.de, 2021). Erste Diagramme von Vertikalprofilen und / 877- oder Konturdiagrammen sind hilfreich bei der Identifizierung potenzieller Ausreißer. Alle Proben, die außerhalb eines angemessenen Bereichs von 878 für ozeanische DOC/TDN-Werte liegen, werden als potenziell kontaminiert oder mit Verdacht auf 879.880 Handhabungsfehler (Werte <30 oder >90 µmol C kg-1 , <3 oder >50 µmol N kg-1). gekennzeichnet

881 markierte Proben werden entweder mit Replikaten verglichen oder zur Bestätigung erneut analysiert. Bei Verdacht auf analytische 882 Fehler werden ganze Profile oder Probenteilmengen (einschließlich problematischer Werte und 883 umgebender Proben) erneut analysiert. Wenn bei einer erneuten Analyse der Probe die Analysespezifikationen 884 erfüllt sind und die Daten weiterhin ungewöhnlich hoch oder niedrig bleiben, werden die Daten gemeldet, aber gemäß den WOCE-Qualitätskennzeichnungscodes als 885 fraglich oder schlecht gekennzeichnet (Tabelle 4).
886

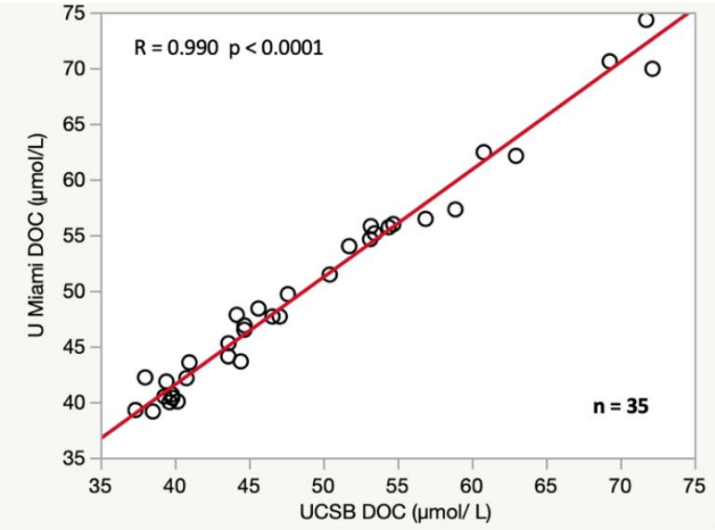
Machine Translated by Google

887 Tabelle 4. Datenqualitätscodes für WHP-Flaschenparameter
888 (https://www.nodc.noaa.gov/woce/woce_v3/wocedata_1/whp/exchange/exchange_format_desc.htm)

WHP bottle parameter data quality codes	Description
1	Sample for this measurement was drawn from water bottle but analysis not received. Note that if water is drawn for any measurement from a water bottle, the quality flag for that parameter must be set equal to 1 initially to ensure that all water samples are accounted for.
2	Acceptable measurement.
3	Questionable measurement.
4	Bad measurement.
5	Not reported.
9	Sample not drawn for this measurement from this bottle.

889
890

891 6.3.2 Datenvergleiche zwischen Laboren
892 Es wird empfohlen, Proben und Referenzen regelmäßig zwischen den Analysegruppen 893 auszutauschen, um die Vergleichbarkeit zwischen Laboren sicherzustellen. Abbildung 1 ist ein Beispiel für Vergleiche zwischen den Laboratorien der 894 University of Miami und der UCSB DOM.
895



Intercept	Slope	LowerCL	UpperCL	Alpha
2.886968	0.96601	0.919523	1.014848	0.05000

896
897 Abbildung 1. Ergebnisse von Laborvergleichen, die zwischen 2017 und 2018 zwischen UCSB und der University of 898 Miami durchgeführt wurden. Die Proben umfassen Vergleiche von CRMs, interne Referenzen und 899 Feldprofile, die an verschiedenen Standorten im Pazifik und im Atlantischen Ozean gesammelt wurden. Proben waren

Machine Translated by Google

900 wurden zur Analyse zu gleichen Teilen auf die Gruppen verteilt. Der Korrelationskoeffizient zeigt eine starke 901-Beziehung zwischen UCSB- und UMIAMI-Daten (R = 0,990, p < 0,001). Die orthogonale Regression 902 (univariate Varianzen, Prin Comp) mit JMP-Software (JMP®, Version *<15>.* SAS Institute Inc., 903 Cary, NC, 1989–2021) ergibt ein Konfidenzintervall von 0,919–1,015 für die Steigung, einschließlich 1,0 904 und zeigt eine starke Übereinstimmung zwischen den von jedem Labor gemeldeten Werten über einen breiten 905 Dynamikbereich, was Vertrauen in genaue und präzise Ergebnisse für GO-SHIP-Daten schafft, die gemäß der Beschreibung in diesem Best-Practice-Leitfaden erfasst 906 und analysiert wurden. 907

908 **7. Dokumentation**

909

910 7.1 DOM-Analyseberichte

911 Im Folgenden finden Sie Beispiele für Metadaten, die in GO-SHIP DOM-Kreuzfahrtberichten enthalten sind:

912 • Kreuzfahrtbezeichnung und Hauptermittler

913 • Namen und Zugehörigkeiten von Technikern, die DOM-Proben auf See gesammelt haben

914 • Anzahl der belegten Stationen und gesammelten Proben (Probenahmehäufigkeit)

915 • Probenahme- und Lagerungsverfahren

916 • Namen und Zugehörigkeiten von Technikern, die DOM-Proben an Land analysiert haben

917 • Anzahl der analysierten Proben

918 • Analysemethoden (Ausrüstung und Methodik)

• Datenverarbeitungsverfahren und Qualitätskontrolle (Berechnungen, Genauigkeit, Präzision 919 920 und Nachweisgrenzen, CRM-Informationen)

921 • Alle Einzelheiten zu Problemen oder Fehlerbehebungen, die bei der Probenahme oder aufgetreten sind

922 Analyse

923 • Wissenschaftliche Referenzen

924

925 7.2 Flaschendatendateien

926

927 Daten aus der DOM-Analyse (DOC und TDN) werden mit CCHDO-Flaschenaustauschdateien basierend 928 auf Probenidentifikatoren (Station/Besetzung/Tiefe/Flaschen-ID) zusammengeführt. 929

930 Sobald die Daten mit anderen chemischen Parametern in der Flaschendatei zusammengeführt werden, werden gelöste organische 931 Stickstoff (DON) wird als Differenz zwischen TDN und DIN [NH_4^+] berechnet [NO_3^- + NO_2^-]. Da es sich bei 932 DON um eine abgeleitete Variable handelt, wird sie nicht gemeldet (dh nicht in der Flaschendatei enthalten).

933

934 Die Endergebnisse werden in der Einheit ÿmol kg-1 angegeben. Wenn möglich, direkte Messung des Salzgehalts der Probe 935 und die analytische Temperatur werden zur Berechnung der durchschnittlichen Meerwasserdichte verwendet. In der Praxis haben wir festgestellt, dass die durchschnittliche Meerwasserdichte 1,027 kg m-3 beträgt zur offenen Meerwassersäule von 936.937 DOM-Proben führt im Vergleich zur direkten Messung der Probendichte zu einem Unterschied von weniger als 0,01 µmol kg-1 938 (d. h. weniger als die analytische Auflösung). Wenn jedoch der Salzgehalt und eine durchschnittliche 939-Analyselabortemperatur verfügbar sind oder in Regionen, in denen der Salzgehalt stark schwankt, wird eine genauere Dichtekorrektur ermittelt und für jede Probe angewendet. Jeder Parameter umfasst 941 ein Feld für Qualitätskontrollflags. 942

943

944

945

Machine Translated by Google

Referenzen

Aluwihare, LI und Meador, T. (2008). „Chemische Zusammensetzung von im Meer gelöstem organischem Stickstoff“, in *Nitrogen in the Marine Environment,* Hrsg. DG Capone, DA Bronk, MR Mulholland und EJ Carpenter (Burlington, MA: Academic Press), 95–140.

Benner R. und Strom, M. (1993). Eine kritische Bewertung des analytischen Blindwerts im Zusammenhang mit DOC-Messungen durch katalytische Hochtemperaturoxidation. *Mar. Chem.* 41, 153-160.

Bronk, DA (2002). „Dynamics of DON“, in *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter,* 1. Auflage, herausgegeben von DA Hansell und CA Carlson (Academic Press, San Diego, CA), 153–247.

Carlson, CA, Ducklow, HW und Michaels, AF (1994). Jährlicher Fluss von gelöstem organischem Kohlenstoff aus der euphotischen Zone in der nordwestlichen Sargassosee. *Natur* 371, 405–408.

Carlson, CA, Ducklow, HW, Hansell, DA und Smith, WO (1998). Verteilung von organischem Kohlenstoff während der Frühjahrsblüte des Phytoplanktons in der Rosssee-Polynya und der Sargassosee. *Limnology and Oceanography* 43, 375-386.

Carlson, CA, Hansell, DA, Nelson, NB, Siegel, DA, Smethie, WM, Khatiwala, S., Meyers, MM und Halewood, E. (2010). Export von gelöstem organischem Kohlenstoff und anschließende Remineralisierung im mesopelagischen und badypelagischen Bereich des Nordatlantikbeckens. *Deep Sea Res. II* 57, 1433-1445.

Cauwet, G. (1978). Organische Chemie von Meerwasserpartikeln. Konzepte und Entwicklungen. *Oceanologica Acta 1(1).* 99-105.

Eppley, RW, Stewart, E., Abbott, MR und Owen, RW (1987). Schätzung der Ozeanproduktion aus satellitengestütztem Chlorophyll: Erkenntnisse aus dem Eastropac-Datensatz. *Oceanologica Acta* SP, 109-113.

Fasham, MJR, Balino, BM, Bowles, MC, Anderson, R., Archer, D., Bathmann, U., Boyd, P., Buesseler, K., Burkill, P., Bychkov, A., Carlson , C., Chen, CTA, Doney, S., Ducklow, H., Emerson, S., Feely, R., Feldman, G., Garcon, V., Hansell, D., Hanson, R., Harrison , P., Honjo, S., Jeandel, C., Karl, D., Le Borgne, R., et al. (2001). Eine neue Vision der Biogeochemie der Ozeane nach einem Jahrzehnt der Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS). *Ambio* 30 (SPEC. ISS. 10), 4-31.

Hansell, DA (1993). Ergebnisse und Beobachtungen aus der Messung von DOC und DON unter Verwendung von katalytischen Hochtemperatur-Verbrennungstechniken. *Mar. Chem.* 41, 195-202.

Hansell, DA (2005). Referenzmaterialprogramm für gelösten organischen Kohlenstoff. *Eos, Transaktionen, American Geophysical Union* 86 (35), 318.

Hansell, DA und Carlson, CA (1998). Tiefseegradienten in den Konzentrationen von gelöstem organischem Kohlenstoff. *Natur* 395, 263-266.

Machine Translated by Google

992 Hansell, DA, Carlson, CA, Repeta, DJ und Shlitzer, R. (2009). Gelöste organische Substanz im Ozean: Eine Kontroverse regt zu neuen Erkenntnissen an. *Ozeanographie* 22, 202-211.
994

995 Hansell, DA, Carlson, CA, & Schlitzer, R. (2012). Nettoentfernung der wichtigsten marinen gelösten 996 organischen Kohlenstofffraktionen im unterirdischen Ozean. *Global Biogeochemical Cycles,* 26(1), 997 [GB1016].
998

999 Internationale Union für reine und angewandte Chemie. (1995). Nomenklatur zur Bewertung von 1000 Analysemethoden, einschließlich Nachweis- und Quantifizierungsfähigkeiten (IUPAC 1001 Recommendations 1995). *Pure & Appl. Chem.,* 67 (10), 1699-1723.
1002

1003 Knap, A., Michaels, A., Close, A., Ducklow, H. und Dickson, A. (1996). Protokolle für die Kernmessungen der gemeinsamen 1004 Global Ocean Flux Study (JGOFS). *JGOFS, Nachdruck der IOC Manuals und* 1005 *Guides Nr. 29, UNESCO 1994.*
1006

1007 Letscher, RT, Hansell, DA, Carlson, CA, Lumpkin, R. & Knapp, AN (2013). Gelöster 1008 organischer Stickstoff im globalen Oberflächenozean: Verteilung und Verbleib. *Global Biogeochemical* 1009 *Cycles,* 27, 141-153.
1010

1011 MacKenzie, FT (1981). „Globaler Kohlenstoffkreislauf: Einige kleinere Senken für CO2." Im *Fluss von organischem* Kohlenstoff 1012 *von Flüssen zum Ozean* (GE Likens, FT MacKenzie, JE Richey, JR Sedell und K. 1013 K. Turekian, Ed.), 360-384. US-Energieministerium, Washington, D.C.
1014

1015 Mopper, K. und Qian, J. (2006). Wasseranalyse: Bestimmung des organischen Kohlenstoffs. *Enzyklopädie* 1016 *der analytischen Chemie, Online © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.*
1017

1018 Novak, MG, Cetiniÿ, I., Chaves, JE und Mannino, A. (2018). Die Adsorption von gelöstem 1019-organischem Kohlenstoff auf Glasfaserfiltern und ihre Auswirkung auf die Messung von partikulärem organischem 1020-Kohlenstoff: Eine Labor- und Modellierungsübung. *Limnol. Ozeanogr.: Methoden.* 16, 356-366. 1021

1022 Peltzer, ET und Brewer, PG (1993). Einige praktische Aspekte der DOC-Messung – Probenahme von 1023 Artefakten und analytische Probleme mit Meeresproben. *Meereschemie* 41(1-3), 243-252.
1024

1025 Ridgwell, A. und Arndt, S. (2014). „Why Dissolved Organics Matter: DOC in Ancient Oceans 1026 and Past Climate Change", in *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter,* 1. Auflage, 1027, herausgegeben von DA Hansell und CA Carlson (Academic Press, San Diego, CA), 1-19 .
1028

1029 Schlitzer, R. (2021). Ozeandatenansicht, https://odv.awi.de.
1030

1031 Sharp, JH (1993). Die Kontroverse um gelösten organischen Kohlenstoff: ein Update. *Ozeanographie* 6, 45 – 1032 50.
1033

1034 Sharp, JH, Benner, R., Bennett, L., Carlson, CA, Fitzwater, SE, Peltzer, ET, Tupas, LM 1035 (1995). Analysen von gelöstem organischem Kohlenstoff im Meerwasser: der Vergleich der JGOFS EqPac-Methoden 1036. *Mar. Chem.* 48, 91– 108.
1037

Machine Translated by Google

1038 Sharp, JH, Carlson, CA, Peltzer, ET, Castle-Ward, DM, Savidge, KB und Rinker, KR 1039 (2002a). Endgültige Interkalibrierung der breiten Community für gelösten organischen Kohlenstoff und vorläufige Verwendung von 1040 DOC-Referenzmaterialien. *Mar. Chem.* 77(4), 239-253.
1041

1042 Sharp, JH, Rinker, KR, Savidge, KB, Abell, J., Benaim, JY, Bronk, D., Burdige, DJ, 1043 Cauwet, G., Chen, W. und Doval, MD (2002b). Ein vorläufiger Methodenvergleich für die 1044-Messung von gelöstem organischem Stickstoff in Meerwasser. *Mar. Chem.* 78(4), 171-184.
1045 Tappin, AD, Nimmo, M. (2019). „Wasseranalyse | Meerwasser: gelöstes organisches Material
1046 Kohlenstoff.“ In *Encyclopedia of Analytical Science* (3. Aufl.), Herausgeber: Worsfold, P., Poole, C.,
1047 Townshend, A., Miró, M., 345–352.
1048

1049 Turnewitsch, R., Springer, BM, Kiriakoulakis, K., Vilas, JC, Aristegui, J., Wolff, G., Peine, F., 1050 Werk, S., Graf, G. und Waniek, JJ (2007). Bestimmung von partikulärem organischem Kohlenstoff (POC) 1051 in Meerwasser: Die relative methodische Bedeutung künstlicher Gewinne und Verluste in zwei
1052 Glasfaserfilter-basierte Techniken. *Meereschemie* 105, 208–228. 1053

1054 Walsh, TW (1989). Gesamter gelöster Stickstoff im Meerwasser: eine neue Hochtemperaturverbrennungsmethode 1055 und ein Vergleich mit der Photooxidation. *Meereschemie* 26, 295-311.
1056

1057 Williams, PM, und Druffel, ERM (1987). Radiokohlenstoff in gelöster organischer Substanz im zentralen Nordpazifik. *Natur* 330, 246-248.
1059

1060 Williams, PM und ERM Druffel. (1988). Gelöste organische Substanz im Ozean: Kommentare 1061 zu einer Kontroverse. *Ozeanographie* 1(1), 14–17.
1062
1063
1064
1065
1066
1067
1068
1069
1070
1071
1072
1073
1074
1075
1076
1077
1078
1079
1080
1081
1082
1083

Machine Translated by Google

1084 **Anhang A**

1085 Experimentelle Ergebnisse: Probensammlung und -lagerung. Auswirkungen von Flaschentyp, Handhabung und Lagerungsbedingungen auf DOM-Proben.

1087

1088 Wie in Abschnitt 2 dieses Handbuchs dargelegt, sind geeignete Probenahmetechniken und -handhabung für die Bereitstellung qualitativ hochwertiger Daten von entscheidender Bedeutung. An der UCSB wurde eine Reihe von Tests durchgeführt, um einige häufige 1090-Fehlerquellen hervorzuheben und Einblick in unsere methodischen Empfehlungen zu geben. 1091

1092 *Auswahl der Probenflasche* 1093

Es wurden Tests durchgeführt, um Proben gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) zu vergleichen, die gefroren oder angesäuert/ bei Raumtemperatur in Glas- oder Kunststoffflaschen (PC = Polycarbonat, HDPE = Polyethylen hoher Dichte 1095) gelagert wurden. Alle Glaswaren wurden vorverbrannt und alle Plastikflaschen wurden vor der Sammlung 1096 mit Säure gewaschen. Die Proben wurden im September 1097 2012 mit einer Niskin-Flasche in der Sargassosee gesammelt und innerhalb eines Monats nach der Entnahme am UCSB analysiert. Bei der Messung des DOC-Gehalts in großen Mengen wurde kein systematischer Unterschied zwischen den Flaschentypen festgestellt, ob bei ordnungsgemäßer Reinigung oder ob eine Probe bei Raumtemperatur gefroren oder angesäuert gelagert wurde (Abbildung A1). Da die Verbrennung von 1100-Glas die einfachste Methode ist, um sicherzustellen, dass Lagergefäße frei von organischen Stoffen sind, und die 40 1101-ml-Borosilikatfläschchen direkt auf den Shimadzu-Autosampler geladen werden können (was die weitere Handhabung von 1102 minimiert), wird die Verwendung von Glasborosilikat empfohlen Fläschchen, wenn logistisch machbar. Ordnungsgemäß 1103 gereinigte HDPE- und PC-Flaschen sind akzeptable Alternativen und können während des 1104 Transports von Proben robuster sein, aber aufgrund von Bedenken hinsichtlich der Auswaschung organischer Stoffe aus Kunststoff bei 1105 Kontakt mit Säure über längere Zeiträume ist Glas der bevorzugte Flaschentyp.

1106

1107

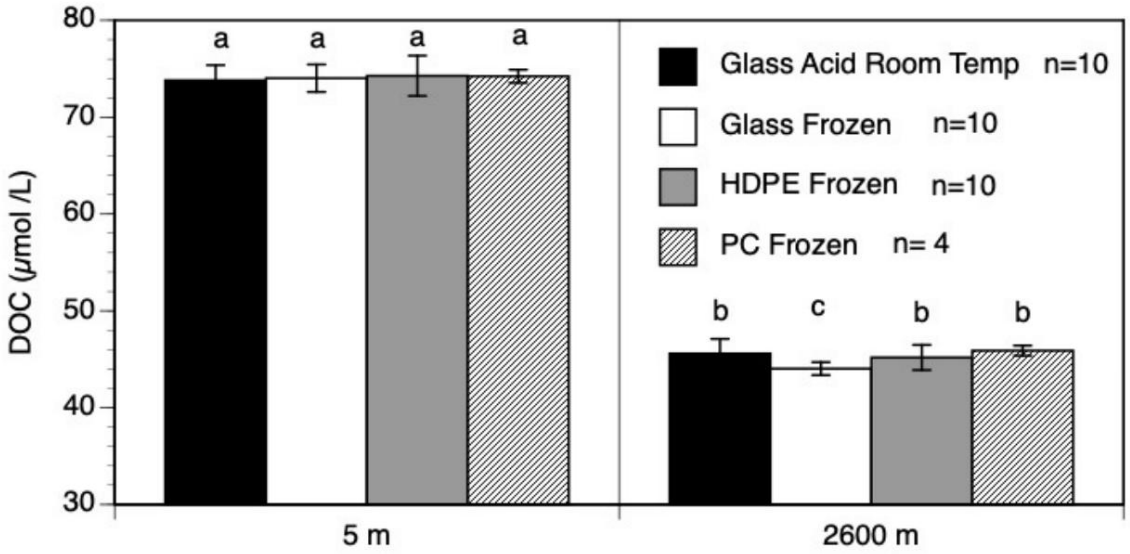


Abbildung A1. Vergleich von DOC-Proben (GF/F-gefiltert), die gefroren und angesäuert/bei Raumtemperatur in verschiedenen Flaschentypen gelagert wurden. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar. Unterschiedliche Buchstaben zeigen einen statistischen Unterschied unter Verwendung eines Tukey-Kramer-Tests an, nachdem Varianzanalysen durchgeführt wurden (ÿ = 0,05).

1108

Machine Translated by Google

1109 *Filtration*
1110

1111 Die Filtration ist ein notwendiger Schritt, um die Trennung von Partikeln und gelösten organischen Stoffen sicherzustellen. 1112 Allerdings ist mit der Filtration ein zusätzlicher Handhabungsschritt verbunden, der zu einer Kontamination führen kann, wenn 1113 sie nicht ordnungsgemäß durchgeführt wird. Aufgrund der Möglichkeit einer Kontamination während der Probenahme wird in einigen Studien in 1114 oligotrophen Systemen auf die Filtration verzichtet und nur der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) analysiert, da TOC in diesen 1116 Systemen oft nicht innerhalb der analytischen Präzision von DOC zu unterscheiden ist (Mopper und Qian, 2006). Allerdings kann POC in Oberflächengewässern von Küstengewässern oder 1117 eutrophen Systemen, die eine hohe Produktivität aufweisen, quantitativ wichtig werden. Abbildung A2 zeigt vertikale Profile von TOC und 1118 DOC, die in kontrastierenden Regionen wie dem Südpolarmeer (A) im Vergleich zum oligotrophen Sargasso-1119-Meer (B) gemessen wurden, und veranschaulicht den Methodenfehler im Vergleich zu dem Fehler, der durch die Verwendung von TOC 1120 anstelle von DOC verursacht würde solche Einstellungen.
1121

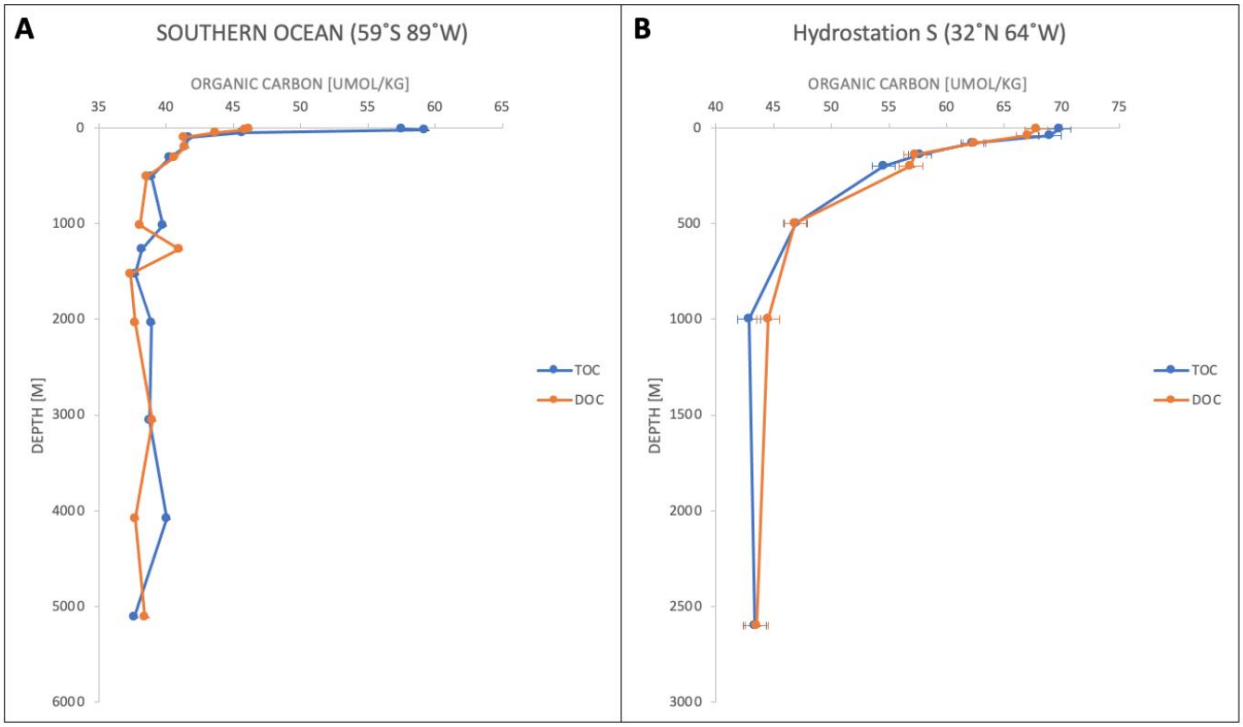


Abbildung A2. Vertikale Profile von TOC und DOC in Regionen mit hoher Oberflächenproduktivität (A) im Vergleich zu einer oligotrophen Umgebung (B). In (B) stellen Fehlerbalken die Standardabweichung dreifacher Proben dar, während in (A) aufgrund von Probenahmebeschränkungen nur einzelne Fläschchen gesammelt wurden.

1122

1123 *Bewertung der potenziellen DOC-Strippung durch GF/F-Filtration* – Wie im Dokument beschrieben, empfehlen wir, um die Handhabung zu minimieren, wenn möglich eine Inline-Filtration über Schwerkraftfiltration durch einen 1125-Glasfaserfilter durchzuführen. Durch die Verbrennung von Glasfaserfiltern entstehen aktive 1126-Stellen, die DOM absorbieren können. Daher wurde die Frage aufgeworfen, ob organische Stoffe aus der Messung des 1127-DOC in großen Mengen entfernt werden (Novak et al., 2018; Turnewitsch et al., 2007) . Um zu testen, ob die DOM-Sorption am GF/F-Filter zu einer lösbaren Entfernung (Strippung) von organischem 1129-Kohlenstoff aus dem gesamten DOC-Filtrat führte, wurde an der UCSB ein Experiment durchgeführt. Erstes Küstenmeerwasser

Machine Translated by Google

1130 wurde durch eine vorgespülte 142 mm 0,2 µm Polyethersulfon (PES)-Filtermembran filtriert, um organische Partikel zu entfernen, und in einem säurereinen Polycarbonat (PC)-Ballon gesammelt. Das Filtrat 1132 wurde in fünfzehn Fläschchen aufgeteilt und sofort angesäuert *(anfänglicher DOC).* Dann wurde das 0,2 µm 1133-Filtrat in verschiedenen Volumina aus einem Ballon durch einen verbrannten 47-mm-GF/F-Filter (im 1134 PC-Filterhalter) filtriert, um zu beurteilen, ob die DOC-Strippung behoben werden konnte. Wasser floss 1135 kontinuierlich aus dem Ballon durch den GF/F-Filter und das Filtrat wurde in einer Reihe 1136 von 40-ml-Borosilikatfläschchen (nach Spülungen) gesammelt, nachdem verschiedene Volumina im Bereich von 60–730 ml durch den GF/F-Filter geleitet worden waren *(GF/ F-gefilterter DOC).* Das gesamte Wasservolumen, das an jedem Probenahmepunkt durch die 1138 GF/F floss, wurde berücksichtigt. Der Prozess wurde insgesamt 1139 Mal dreimal mit jeweils frisch verbranntem GF/F durchgeführt. Alle GF/F-gefilterten Proben wurden angesäuert und zusammen mit den anfänglichen DOC-Kontrollen bei 14 °C gelagert, bis die Analyse innerhalb einer Woche nach der 1141-Entnahme durchgeführt wurde. Die Ergebnisse zeigten keinen auflösbaren Unterschied in den DOC-Massenkonzentrationen zwischen 0,2 µm Filtrat, das nicht GF/F-aktiven Stellen ausgesetzt war *(anfänglicher DOC),* und 0,2 µm Filtrat, das 1143 GF/F-gefilterten aktiven Stellen nach verschiedenen Filtrationsvolumina ausgesetzt war *(GF/ F gefiltert*
1144 *DOC)* (Abbildung A3). Somit deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die DOC-Sorption die aktiven Stellen auf den Glasfaserfiltern 1145 schnell sättigt (d. h. während der Zeit des Filterspülens und Ausspülens der Fläschchen) und nicht zu einer lösbaren Entfernung der gesamten DOC-Filtratmenge führt (Abbildung A3).
1147
1148

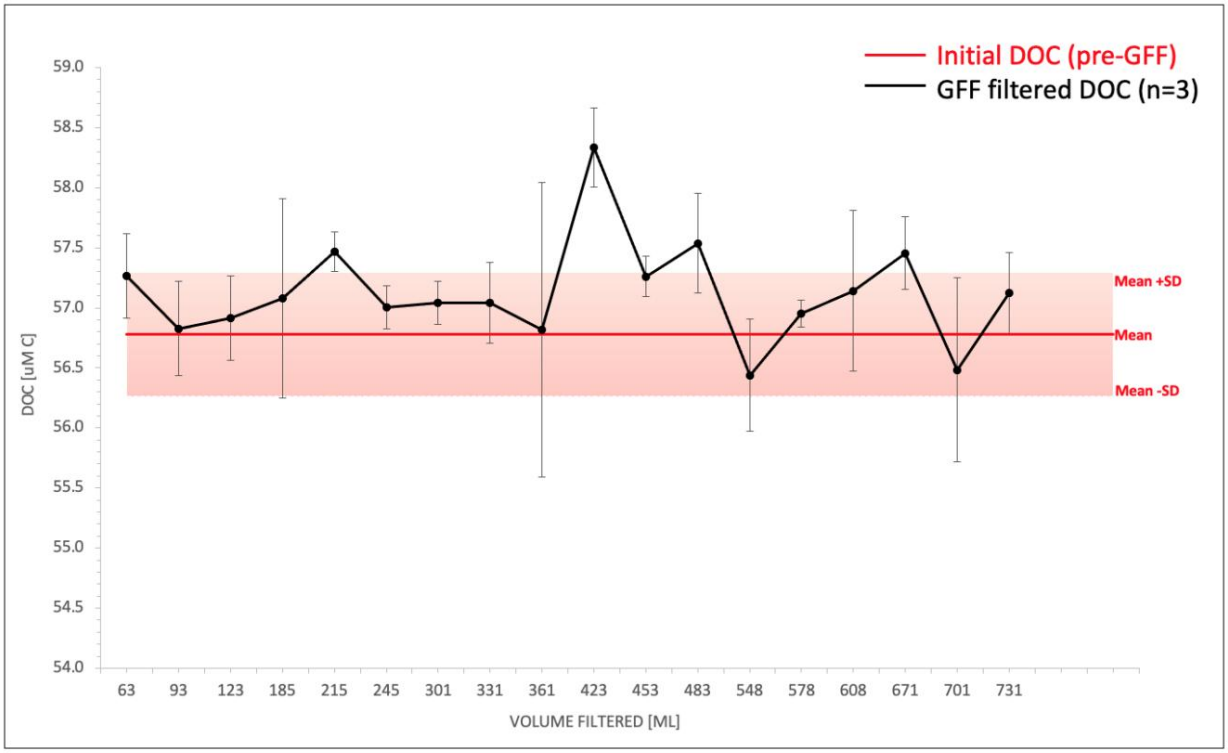


Abbildung A3. Der Filtrationstest zeigt keinen auflösbaren Verlust an DOC-Konzentrationen zwischen 0,2 µm Filtrat, das nicht verbrannten aktiven GF/F-Stellen ausgesetzt war, und 0,2 µm Filtrat, das verbrannten aktiven GF/F-Filterstellen ausgesetzt (filtriert) wurde, bei Filtrationsvolumina von 60 – 730 ml. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Versuchsergebnisse dar, die dreimal mit demselben 0,2-µm-Filtrat und drei verschiedenen GF/F-Filtern wiederholt wurden.

Machine Translated by Google

1149 *Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit Flaschen*

1150 Abbildung A4 zeigt, wie wichtig es ist, Probenflaschen nicht zu überfüllen. Das Einfrieren führt zu einer 1151-Schichtung der DOC-Konzentrationen und des Salzgehalts in der Probenflasche (Bild A). In den Fällen 1152, in denen die Proben überfüllt waren (mehr als ¾ der empfohlenen Menge) und eingefroren waren (Panel B), wurde ein 1153 Verlust von DOC-reicher Sole aus den Gewindegängen der Kappe beobachtet (C); Dadurch werden die DOC 1154-Konzentrationen in der Sammelflasche oder dem Fläschchen verdünnt (Bild C). Daher ist es wichtig, einen 1155-Probenbehälter vor dem Einfrieren niemals zu überfüllen. Beim Auftauen ist es ebenso wichtig, 1156-Proben vor der Analyse gründlich mit dem Vortex zu mischen.

1157

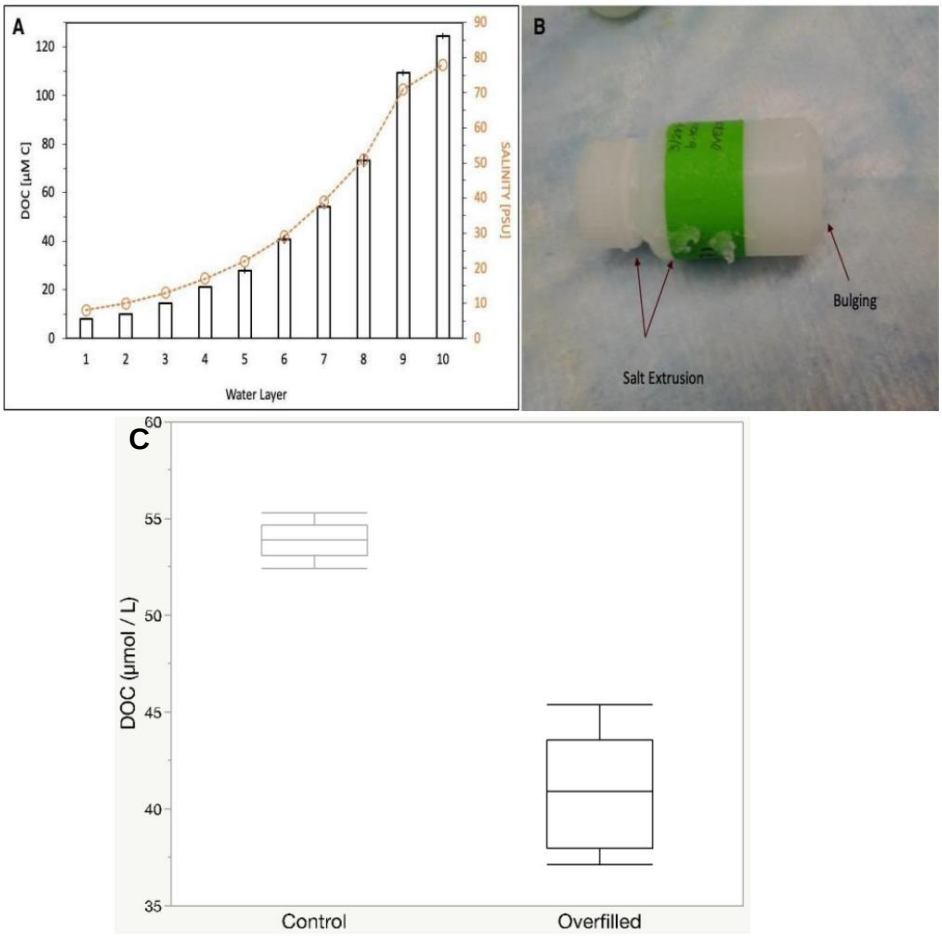


Abbildung A4. Die Auswirkung des Einfrierens auf den Salzgehalt und die DOC-Gradienten in gefrorenen Proben und die möglichen Auswirkungen einer Überfüllung gefrorener Fläschchen. (A) 2-Liter-Flaschen wurden mit Meerwasser gefüllt und über Nacht eingefroren, dann auf den Tisch gestellt und ohne Mischen auftauen gelassen. Aufeinanderfolgende 150-ml-Schichten wurden vorsichtig von oben abgesaugt und Salzgehalt- und DOC-Messungen für jede Schicht durchgeführt. Orangefarbene Kreise zeigen den Salzgehalt jeder Schicht an und Säulen stellen die DOC-Konzentration in jeder Schicht dar. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar. (B) Beispiel einer überfüllten HDPE-Flasche, bei der sich Salz an den Gewindegängen und an der Seite angesammelt hat, da DOC-reiches Wasser mit hohem Salzgehalt beim Gefrieren herausgedrückt wurde. (C) Vergleich der DOC-Konzentration in Flaschen, die gefroren ¾ voll (Kontrolle; n=5) und überfüllt (wie in Tafel B gezeigt; n=5) gelagert wurden. Die Daten zeigen, dass eine Überfüllung dazu führen kann, dass Sole aus dem Lagerbehälter verdrängt wird, was eine hohe DOC-Konzentration mit sich bringt und zu einer niedrigen Konzentration im verbleibenden Volumen im Behälter führt.

Machine Translated by Google

1158 Zusätzliche Tests unterstrichen die Bedeutung kleiner Details wie der ordnungsgemäßen Versiegelung von Glasfläschchen. 1159 Abbildung A5 zeigt die DOC-Konzentrationen für Meerwasserproben aus dem offenen Ozean, die in unserer 1160-Anlage zur Analyse eingegangen sind. Beim Erhalt wurde festgestellt, dass einige der Fläschchen aus Borosilikatglas 1161-Septen enthielten, die bereits durchstochen waren (a), wodurch die Proben während des Versands und der Lagerung freigelegt wurden, oder dass die Septen verkehrt herum in der Kappe lagen, so dass die Septa-Silikonseite übrig blieb Die Seite ist der 1163-Probe zugewandt und nicht der teflonbeschichteten Seite (b). Anschließend wurden Replikatproben mit intakten und korrekt ausgerichteten 1164 Septen analysiert, die den Grad der Kontamination aufdeckten, der bei unsachgemäßer Versiegelung der Probenflaschen entstehen kann. 1166

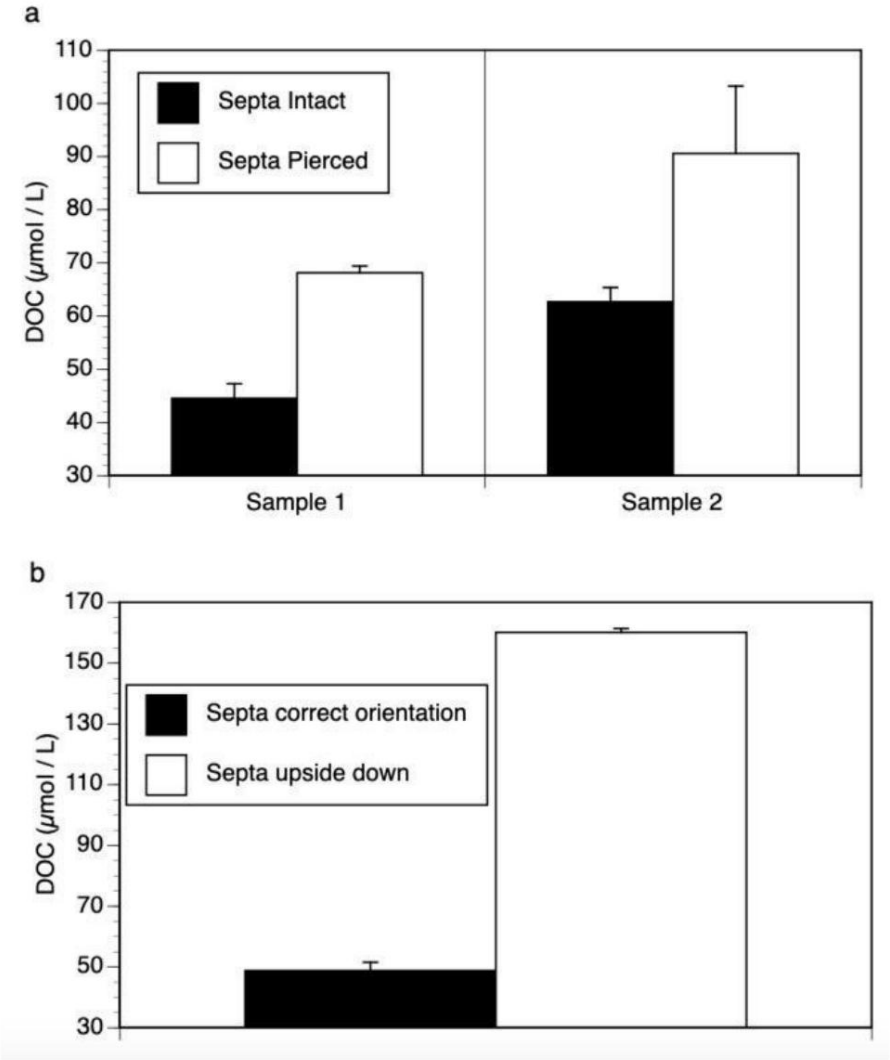


Abbildung A5. Beispiel einer DOC-Kontamination, die durch unsachgemäßen Verschluss der Probenflasche entstehen kann. (a) Kontamination, die auftreten kann, wenn Proben in Kappen mit durchbohrten Septen gelagert und versendet werden. (b) Potenzielle Kontamination, die auftreten kann, wenn Proben in Flaschen gelagert werden, deren Septen verkehrt herum in den Verschluss eingesetzt werden. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung für wiederholte Injektionen einer einzelnen Probe dar.

1167
1168

Machine Translated by Google

Probenlagerung

Wenn man darauf achtet, können Meerwasserproben vor Ort gesammelt, international verschickt und über Jahre hinweg sicher gelagert werden. Die Abbildungen A6 und A7 zeigen Ergebnisse von Langzeitlagerungsexperimenten sowohl an gefrorenen als auch an angesäuerten/Raumtemperatur-Proben.

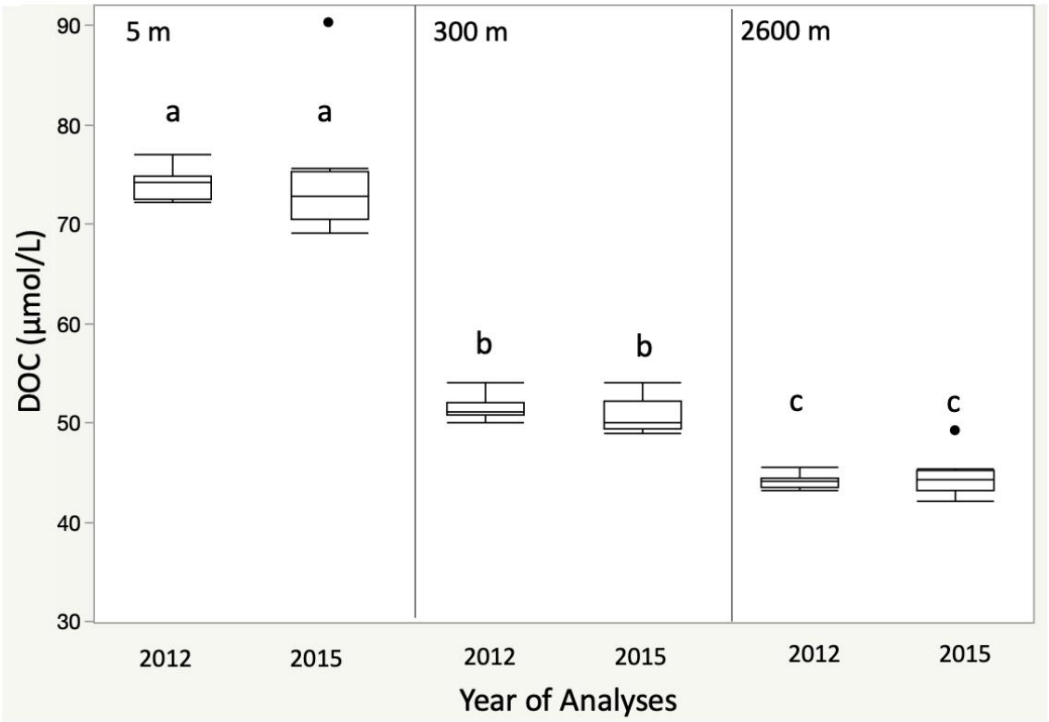
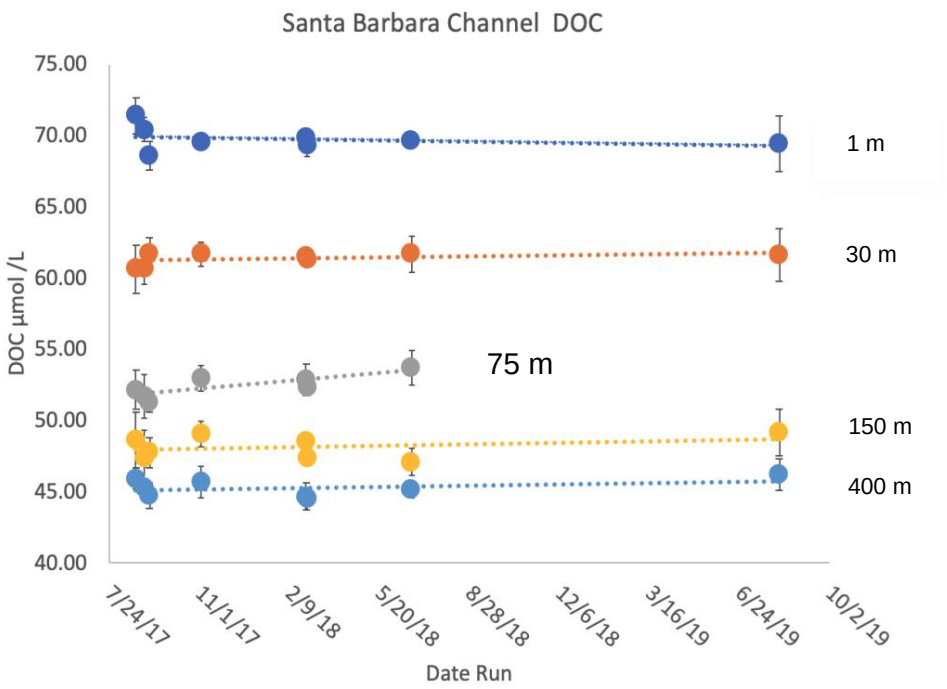


Abbildung A6. Box- und Whisker-Plot der Langzeitlagerung gefrorener DOC-Proben. Meerwasserproben, die 2012 in der Sargassosee aus 5, 300 und 2600 m Tiefe gesammelt wurden (Borosilikatfläschchen) und innerhalb eines Monats nach der Entnahme analysiert wurden. Die Proben wurden wieder eingelagert und im Jahr 2015 erneut analysiert. *n* = 10 für alle Tiefen. Die Linie im Feld stellt den Medianwert dar, der untere Teil des Felds stellt den Wert des 2. Quartils dar, der obere Teil des Felds stellt das 3. Quartil des Datenbereichs dar und Whisker stellt den Datenbereich dar (ohne Ausreißer; Punkte). Unterschiedliche Buchstaben zeigen einen statistischen Unterschied unter Verwendung eines Tukey-Kramer-Tests an, nachdem Varianzanalysen durchgeführt wurden (ÿ = 0,05). Es gab keinen signifikanten Unterschied bei den gefrorenen Proben, die im Abstand von drei Jahren analysiert wurden.

Machine Translated by Google



1184

1185 Abbildung A7. Lagerstabilitätstest von angesäuertem Meerwasser. DOC-Proben, die bei 1, 30, 75, 150, 1186 und 400 m vom Santa Barbara-Kanal entfernt gesammelt wurden, wurden auf einen pH-Wert von 2–3 angesäuert, in 1187 zahlreiche Borosilikatfläschchen aufgeteilt und bei Raumtemperatur gelagert. Wiederholungsproben (3–5) aus jeder Tiefe von 1188 wurden angesäuert und zu verschiedenen Zeitpunkten analysiert. Die Durchschnittsdaten werden für jede Tiefe über einen Zeitraum von 1189 Jahren aufgetragen. Die Daten zeigen, dass die Proben über einen Zeitraum von zwei Jahren stabil blieben, wenn sie bei Raumtemperatur im angesäuerten Zustand 1190 gelagert wurden. Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar. Die gepunkteten Linien sind lineare 1191 Regressionen, die zeigen, dass es im Verlauf von drei Monaten bei keiner Stichprobentiefe zu einer statistisch signifikanten Veränderung 1192 kam. 1193

1194
1195
1196
1197
1198
1199
1200
1201
1202
1203
1204
1205
1206
1207
1208
1209
1210

Machine Translated by Google

Anhang B

Empfohlene Probenahmeausrüstung und Verbrauchsmaterialien

	Hersteller	Teile-Nr.
Artikel 40-ml-Borosilikatfläschchen, klar, mit verklebtem Septum (unbearbeitet)	Thermo Scientific	34040C/DB
Inline-Filterhalter aus Polycarbonat, 47 mm	Pall-Labor	1119
Bindemittelfreies Glas Mikrofaserfilter GF/F Kreise, 47 mm	GE Healthcare Whatman	1825047
60 ml HDPE-Flasche	Thermo Scientific	21040002
Salzsäure, zertifiziertes ACS Plus, 36,5 bis 38,0 %, Fisher Chemical	Fisher Scientific	A144SI-212
Pt-gehärteter Silikonschlauch	Cole Parmer	ZM-96410-15
Eppendorf™ Repeater™ Manuelles M4-Handgerät Pipettenspender	Eppendorf	4982000322
Eppendorf™ Combitips advanced™ Standard Pipettenspitzen	Eppendorf	0030089430
Feldbox auf Sonderbestellung im Pizza-Stil	Flexcon www.flexcontainer.com	HDPP-Versatote (16 x 8 3/8 x 3 7/8 AD)
Fläschchen-Versandbehälter mit 9-Loch-Schaumstoffeinsatz	Quality Environmental Containers Inc.	OF6000

Machine Translated by Google

Bedarfs- und Verbrauchsmaterialien für die Analyse

Artikel	Hersteller Quartz	Teile-Nr.
Quarzrohr für kleine Röhren (18 mm Innendurchmesser x 20 mm Außendurchmesser) (4 mm Innendurchmesser x 6 mm Außendurchmesser)	Scientific Inc.	100018B, 100004B
Quarzrohr für große Rohre (6 mm Innendurchmesser x 8 mm Außendurchmesser) (17 mm Innendurchmesser x 20 mm Außendurchmesser) (27 mm Innendurchmesser x 30 mm Außendurchmesser)	Quartz Scientific Inc.	100006B,100017C,100027C
Vorgefertigte TC-Verbrennung Rohr (kleine Säule)	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	638-41323-00
Vorgefertigtes Hochsalz Verbrennungsrohr (große Säule)	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	638-42076-00
Sonderbestellung: Platin-Gaze (45 Maschen, 145 x 145 mm im Quadrat)	Exeter Analytical Inc.	0240-1147D
Normale Empfindlichkeit Platin Katalysator (unterstützt 5/64-Zoll-Aluminiumoxidkugeln)	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	638-60116-00
Große Platinkatalysatorperlen für das High Salts Kit (unterstützt Aluminiumoxidkugeln)	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	638-60193-00
Magnesiumperchlorat Wasserfrei (zertifiziertes ACS)	Fisher Scientific	M54212
Polyethylenrohr (Trocknungsfallen), 16 mm Innendurchmesser x 19 mm Außendurchmesser (0,675 x 0,75 Zoll), 6 Zoll	Bel-Art™ SP Scienceware	F199610000
Spule aus Kupferwolle, FEIN – 5LB	Palmer Engineered Products	7165010
Membranfilter, 0,45 µm	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	046-00042-12
Polyprowool, 150 g	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	630-00325-00

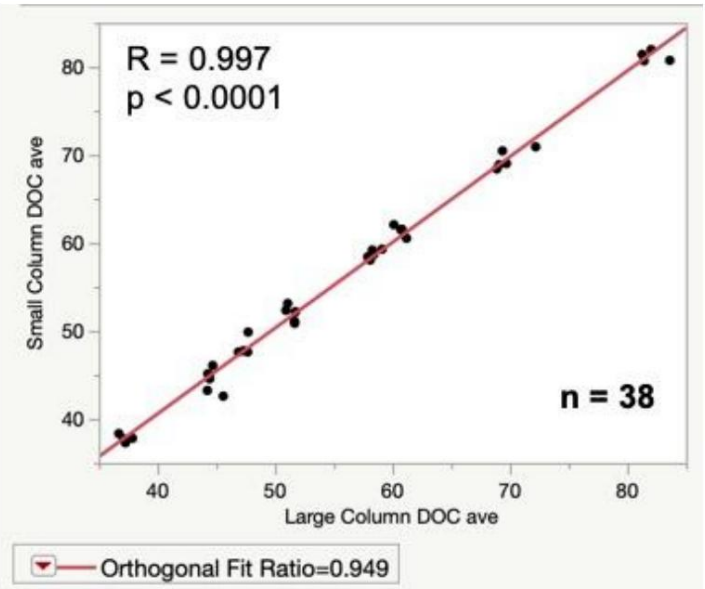
Machine Translated by Google

Anhang C

Einrichtung und Wartung des Shimadzu HTC-Systems

Tests der Verbrennungsrohrkonfiguration

Ein Shimadzu TOC-System an der UCSB wurde im Small-Column-Format (TOC-V) und eines im Large-Column-Format (TOC-L) konfiguriert; Die DOC-Ergebnisse wurden verglichen. Die Ergebnisse zeigen eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den beiden Systemkonfigurationen für DOC-Analysen (Abbildung C1). Beide Konfigurationen sind für Meerwasserproben akzeptabel.



Intercept	Slope	LowerCL	UpperCL	Alpha
1.6185	0.974049	0.947435	1.001411	0.05000

Abbildung C1. Ergebnisse einer orthogonalen Regression mit JMP-Software (JMP®, Version *<15>.* SAS Institute Inc., Cary, NC, 1989–2021) vergleicht DOC-Daten, die unter kleinen und großen Säulenkonfigurationen unter Verwendung eines Shimadzu TOC-V bzw. TOC-L generiert wurden. GF/F-Filtrat wurde von der Oberfläche bis zu 400 m vom Santa Barbara-Kanal entfernt gesammelt.

Machine Translated by Google

1253 *Abmessungen und Aufbau des Brennrohrs*

1254 Wie in Abschnitt 3 erwähnt, ist es möglich, Quarzmaterialien zur Herstellung von Verbrennungsrohren im Haus 1255 zu beschaffen, wenn eine Glasbläserei verfügbar ist. Abbildung C2 zeigt die Abmessungen der Quarzrohre und 1256 zeigt die Packung der Verbrennungsrohre, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben. Die benötigten Teile 1257 finden Sie in
Anhang B. 1258

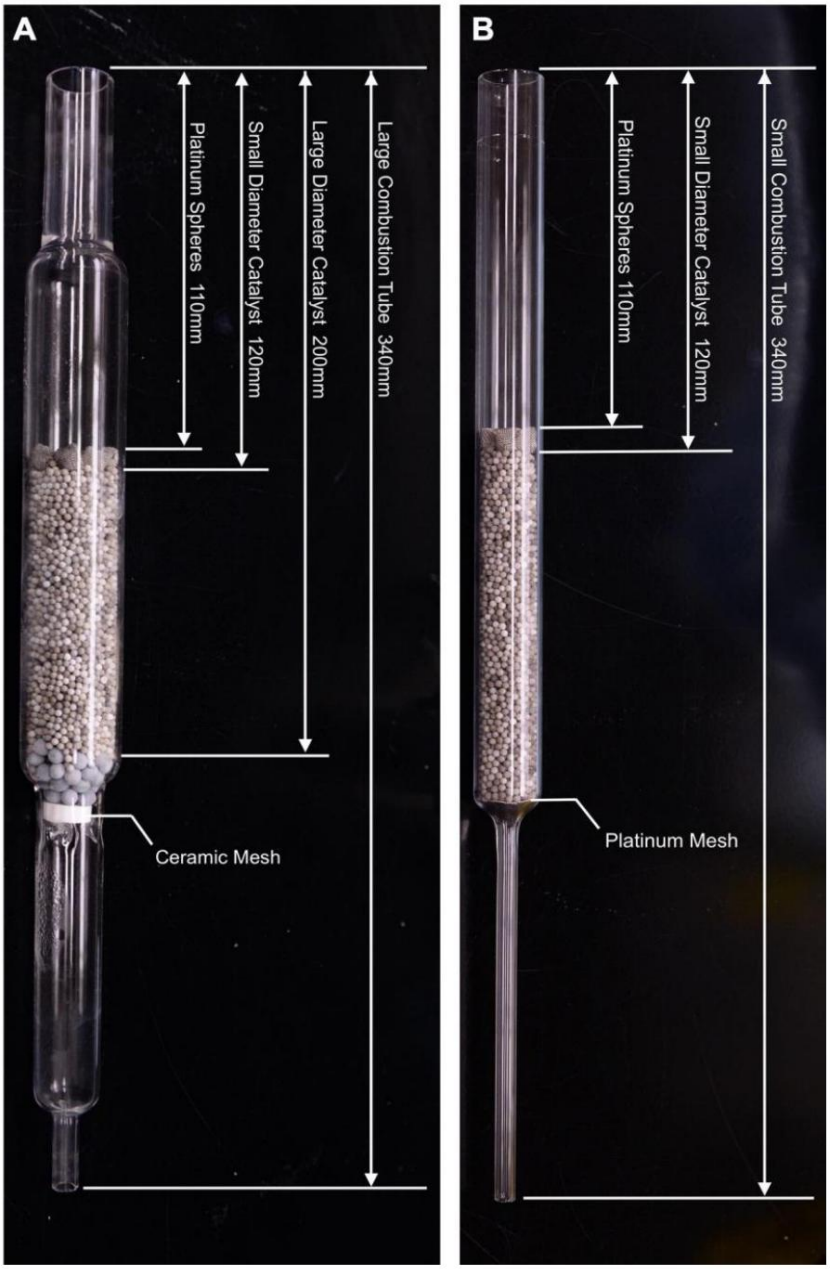


Abbildung C2. Abmessungen und Packung für große (A) und kleine (B) Brennkolonnen.

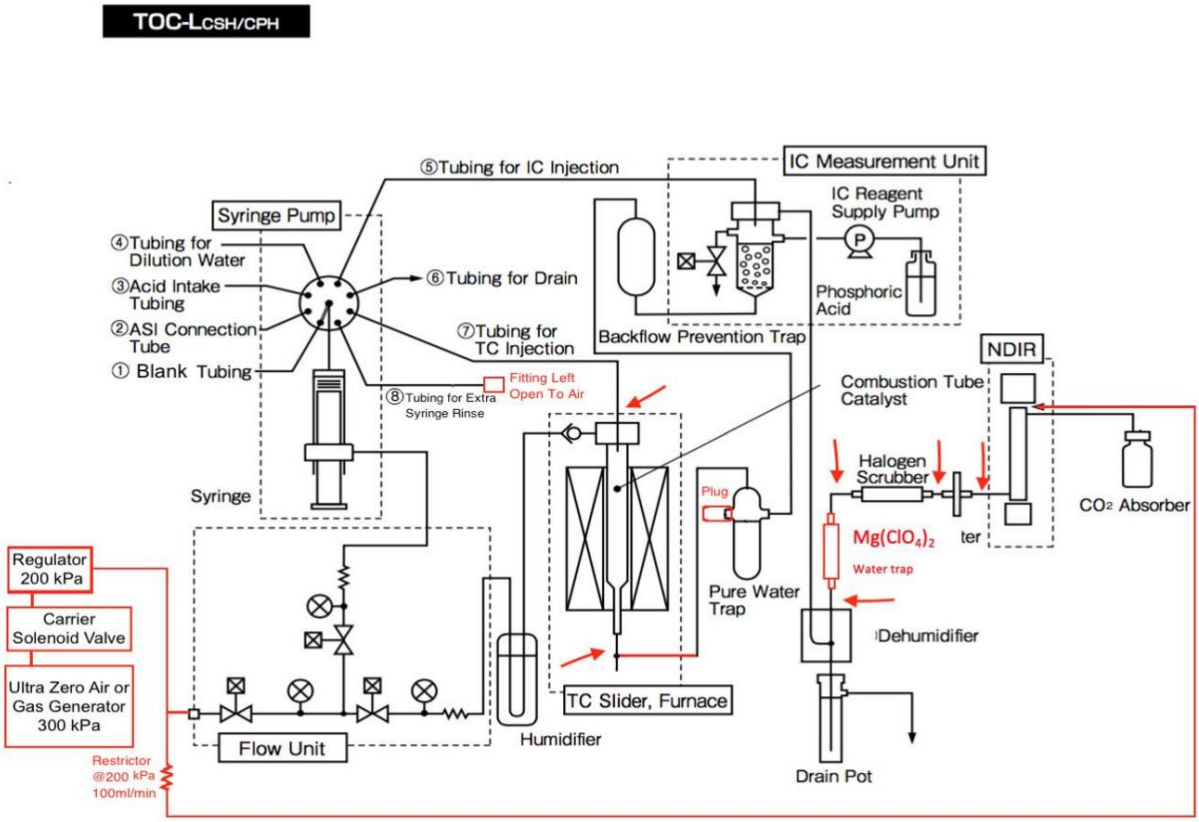
1259
1260
1261

Machine Translated by Google

1262 *Modifikation der Shimadzu TOC-Systeme*

1263 Abbildung C3 zeigt ein Diagramm, das die in 1264 Abschnitt 3 besprochenen Modifikationen zur Signaloptimierung zeigt. Eine Inline-Falle – Mg(ClO4)2 – wurde hinzugefügt, um Wasserdampf aus dem Gasstrom 1265 zu entfernen. Die tägliche Inspektion des Systems sollte wie angegeben eine Überprüfung der Durchflussrate an verschiedenen Punkten 1266 umfassen. Abbildung C4 zeigt die hinzugefügte Perchloratfalle sowie die Ausrichtung der Reinwasserfalle innerhalb eines TOC-V-Systems. Wie in Abschnitt 3 besprochen, wurde die Reinwasserfalle 1268 leicht geneigt (so dass der Gasstrom knapp über der Wasseroberfläche verläuft und Blasen 1269 beobachtet werden, aber kein Wasser in die Leitung gesaugt wird). Diese Modifikation reduziert den Kopfraum 1270 der Falle und hält das Volumen im System konstant, während die Falle gleichzeitig als 1271-Auffangbehälter für Partikel erhalten bleibt (grau gefärbtes Sediment kann beobachtet werden, das sich am Boden der Falle 1272 in Abbildung C4 ansammelt; dies ist eine Aufschlüsselung). Produkt der Platin-Katalysatorkügelchen). Wie in Tafel 1273 (C) von Abb. C4 gezeigt, haben wir den Totraum des Systems reduziert, indem wir die Kondensationsschlange entfernt und durch einen kleineren Rohrabschnitt ersetzt haben, sodass die Verbindung wie folgt aussieht: kleines 1275-Verbrennungsrohr mit 6 mm Basisrohr -> PTFE-Rohrverschraubungswinkel 6 mm bis 6 mm (z. B. 1276 Swagelok® T-6M0-9) -> Glas- oder PTFE-Rohr 6 mm Außendurchmesser, 4 mm Innendurchmesser, 50 mm lang (UCSB Glass Shop 1277 selbstgemacht) -> PTFE-Rohrverschraubungsredu 1278 3M) -> PTFE-Schlauch 3 mm Außendurchmesser, 2 mm Innendurchmesser, 500 mm lang -> Reinwasserabscheider.

1279



1280

1281 Abbildung C3. Schematische Darstellung der UCSB Shimadzu-Systeme, adaptiert aus dem Shimadzu TOC-L 1282-Handbuch und mit zusätzlicher Inline-Mg(ClO4)2- Falle. Rote Pfeile zeigen empfohlene Punkte für 1283 tägliche Durchflussprüfungen an.

Machine Translated by Google

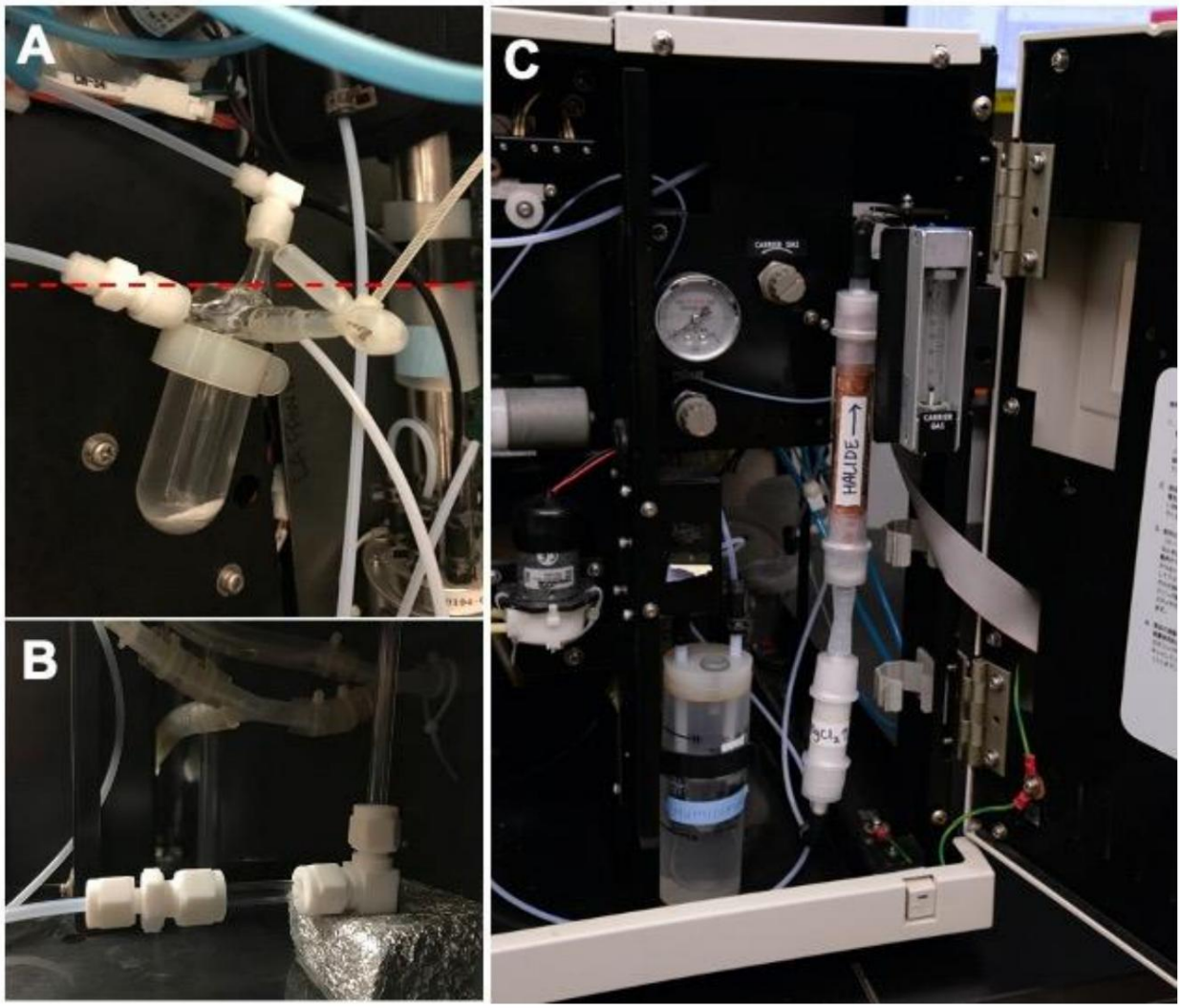


Abbildung C4. Systemänderungen. Ausrichtung der Reinwasserfalle (A), Ansicht des Verbrennungsrohrauslasses mit entfernter Kondensationsschlange (B) und Halogenid- und Mg(ClO4)2- Fallen (C) innerhalb eines TOC-V-Systems. Beachten Sie, dass die Reinwasserfalle leicht geneigt ist. In dieser Falle können sich Sedimente aus pulverisiertem Katalysator ansammeln; Daher empfehlen wir nicht, eine Probenahme als Reinwasser-Blindwert durchzuführen. Es wird empfohlen, die Mg(ClO4)2- und Halogenidfallen vertikal zu platzieren, um Hohlräume zu minimieren und den Gasfluss nach oben durch den Boden der Fallen zu gewährleisten.

Machine Translated by Google

Tägliche Systembewertung

Wie in Abschnitt 4 beschrieben, ist es wichtig, die Systemleistung täglich zu bewerten, bevor mit einem Probelauf begonnen wird. Die Systembereitschaft wird durch Kriterien wie eine stabile Basislinie, niedrige Leerwerte und reproduzierbare Meerwasserspitzen angezeigt. Die Abbildungen C5-C7 zeigen Beispiele für die Systembewertung.

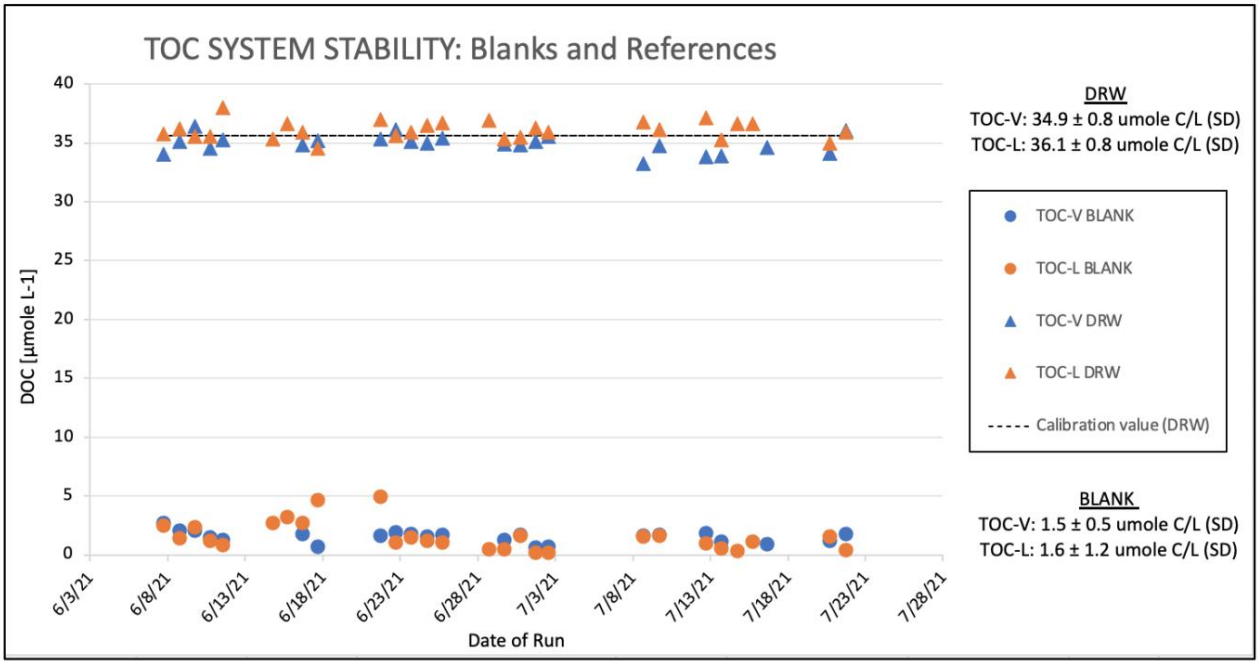


Abbildung C5. Beispiel typischer Blindwertkonzentrationen und Stabilität in Shimadzu TOC-V- und TOC-L-Systemen. Die Werte für Systemrohlinge bleiben bei beiden Systemkonfigurationen im Durchschnitt unter 2 µmol C L-1 auf Langzeitbasis, was zu einer guten Referenzstabilität führt, wenn die Proben leerwertkorrigiert werden.

Machine Translated by Google

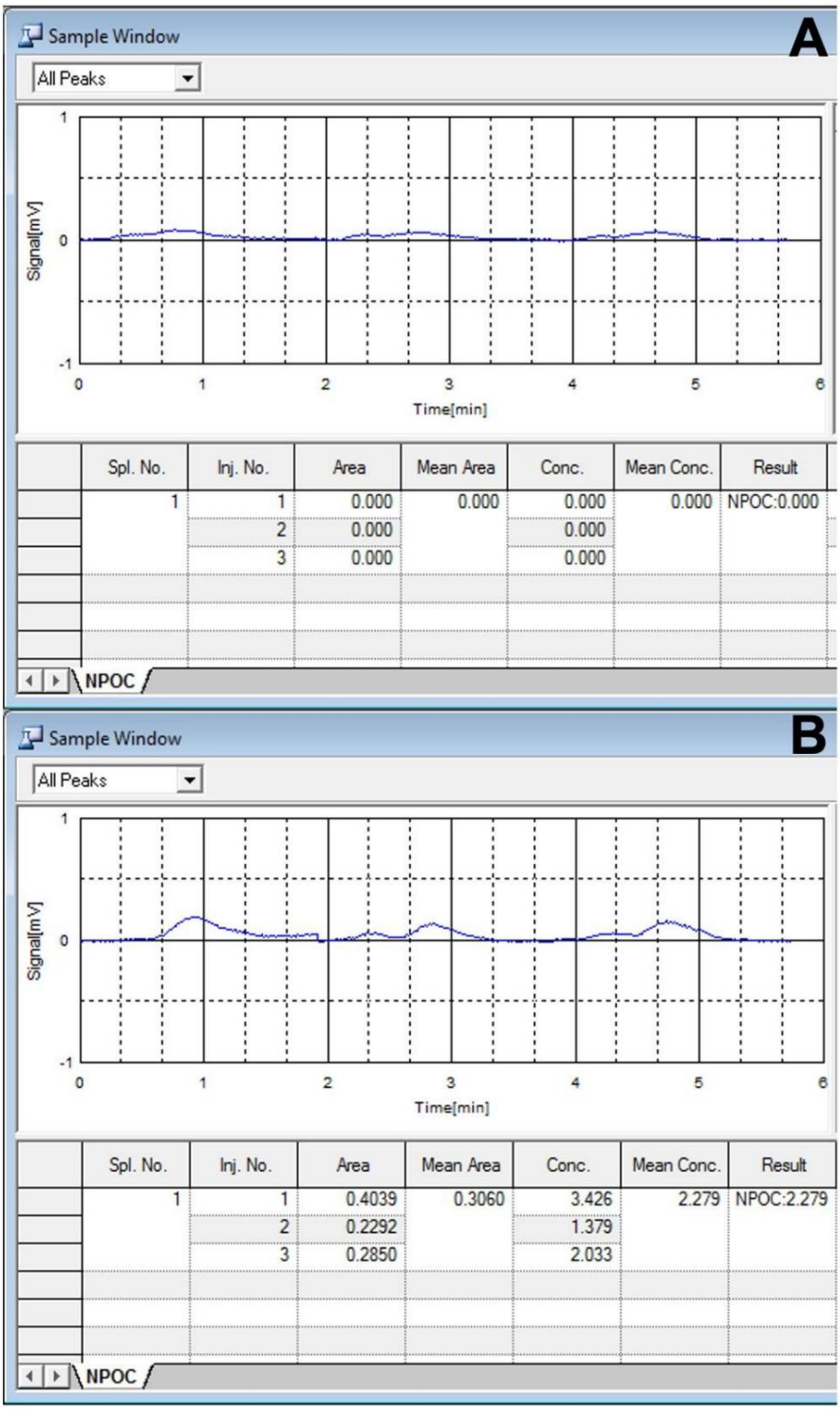
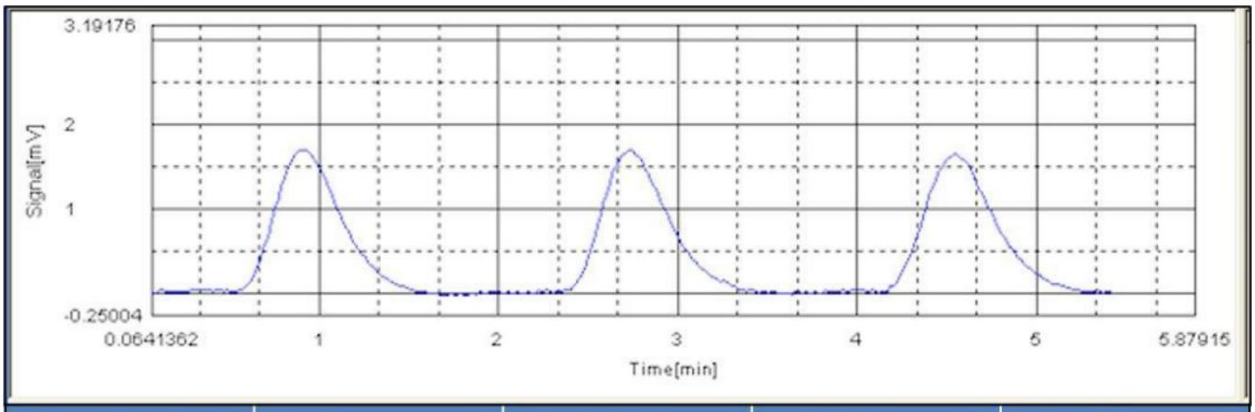


Abbildung C6. Systembereitschaft – Blankobewertung. (A) Die Basislinienposition liegt nahe 0 mV und ist stabil, und leere Wasserspitzen liegen unter der Nachweisgrenze und sind reproduzierbar, was zu einem Nullwert führt. Das System ist betriebsbereit. (B) Beispiel für schlechte Blindpeaks – die Reproduzierbarkeit ist schlecht und es sind Basislinienverschiebungen erkennbar. Empfehlen Sie eine zusätzliche Konditionierung der Säule.

Machine Translated by Google



Injection No.	Area	Mean Area	SD Area	CV Area
1	4.425	4.421	0.04362	0.99
2	4.376			
3	4.463			

Abbildung C7. Systembereitschaft – Meerwasserprobe mit 3 Injektionen, die sehr gut reproduzierbar sind.

Machine Translated by Google

Anhang D

Shimadzu HTC-System: Empfohlene Wartung für die Meerwasserprobenanalyse

TÄGLICHE AUFGABEN

1. TOC-Behälter füllen:

Füllen Sie alle folgenden Behälter mit Reinstwasser. Wenn Sie ein Transfergefäß (2,5-Liter-Glasflasche) verwenden, spülen Sie es vor dem Befüllen unbedingt zweimal mit 20 ml aus.

Befeuchter (Trägergas wird für hochempfindliche Analysen befeuchtet)

Ablasstopf (der Füllstand ist entscheidend, um zu verhindern, dass Trägergas aus dem Ablassschlauch freigesetzt wird).

ASI-Spülung

Reinstwasserfläschchen „0“

2. Einspritzschieber reinigen:

Ziehen Sie den Schieber des Injektionsblocks heraus, indem Sie die Schraube entfernen

Mit hochreinem Wasser besprühen, um Salzablagerungen zu entfernen, und mit Kimwipes® trockenwischen

Überprüfen Sie auch den Einspritzblock auf Salz und entfernen Sie überschüssiges Salz mit feuchtem Kimwipe®

Schieber wieder zusammenbauen

3. IC-Kammer regenerieren (nur bei CSH/CPH-Modellen):

Unter Gerätemenü > Wartung > Regeneration der IC-Lösung

Wählen Sie Start

Wählen Sie „Schließen“, sobald der Vorgang abgeschlossen ist

4. Perchloratfalle wechseln:

Alle 2-3 Tage oder nach jedem Säuleneinbruch wechseln

Empfohlene Montage:

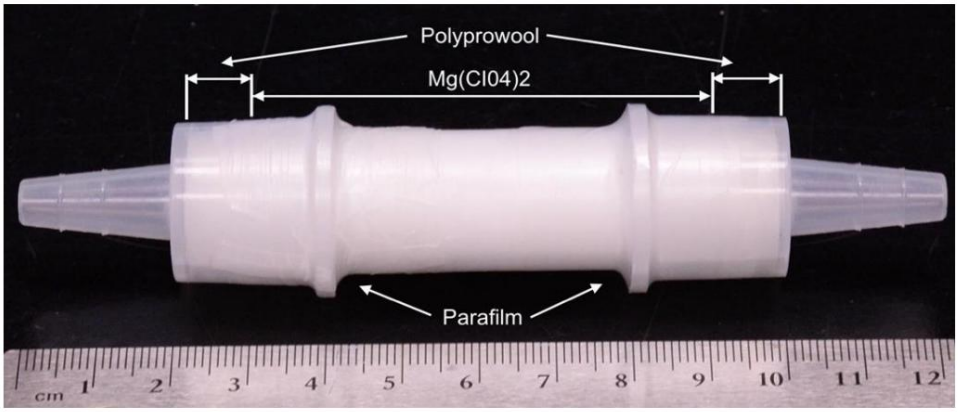
80-mm-Polyethylenrohr mit Widerhakenkappen

Mit einer abgedeckten Seite 10 mm Polyprowool einpacken

Füllen Sie locker mit Mg(ClO4)2 und lassen Sie 10 mm am Ende des Röhrchens frei

Verpacken Sie das verbleibende Ende mit 10 mm Polyprowool und einer Kappe

Beide Enden fest mit Parafilm umwickeln



Machine Translated by Google

5. Halogen-Wäscher wechseln:

ÿ Muss ausgetauscht werden, sobald sich das Kupfer innerhalb von 2 cm vom Ableiterauslass verfärbt

ÿ Empfohlene Montage:

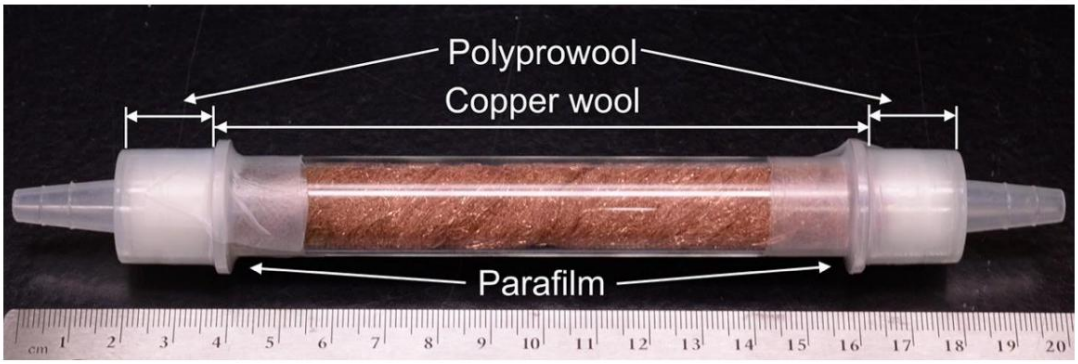
ÿ 160-mm-Glasrohr (auch Polyethylenrohr verwendbar) mit Polyethylen Stachelkappen

ÿ Packen Sie 15 mm Polyprowool ein, wobei eine Seite abgedeckt ist

ÿ In Kupferwolle einpacken und am Rohrende 15 mm frei lassen

ÿ Verpacken Sie das verbleibende Ende mit 15 mm Polyprowool und einer Kappe

ÿ Beide Enden fest mit Parafilm umwickeln



6. Injektionsspray prüfen:

Sobald das Karussell geladen und die Probentische verbunden sind, starten Sie den Lauf mit einem unbenannten Fläschchen „0“ und ändern Sie die Methode auf „10 von 10“ Injektionen. So haben Sie genügend Zeit, das Injektionsspray zu überprüfen und gegebenenfalls zu korrigieren.

Überprüfen Sie den Spray, indem Sie von der linken Seite des Instruments UND von der Vorderseite des Instruments aus auf die Oberseite der Säule blicken. Der Strahl sollte direkt in die Mitte des Verbrennungsrohrs gerichtet sein. Eine Taschenlampe hilft beim Betrachten des Sprays.

Wenn der Sprühstrahl nach links oder rechts, nach hinten oder vorne verschoben wird, verstellen Sie die Basis der Säule leicht, um den Sprühstrahl zu korrigieren.

Lassen Sie das Gerät nach der Korrektur weiterlaufen.

7. Durchflusskontrolle:

Überprüfen Sie mit einem Durchflussmesser, ob die Trägergasdurchflussrate im System konstant ist.

Typische Kontrollpunkte finden Sie in Anhang C (Abbildung 10):

Geht in die Einspritzöffnung

An der Basis des Verbrennungsrohrs

Vor und nach den Perchlorat- und Halogenfallen

Vor und nach dem Partikelfilter

Bei einem Abfall der Durchflussmenge um mehr als 3 ml min-1 (von wo der Durchfluss in die Säule eintritt) sollte der Filter ausgetauscht werden.

Machine Translated by Google

WÖCHENTLICHE AUFGABEN

1. Sanierung der Brennsäule:

Die Quarzsäule entglast, wenn Salz in die Quarzmatrix eindringt, und wird nach mehreren Heiz- und Kühlzyklen „kreidig“ und brüchig; Daher muss darauf geachtet werden, die Säulen regelmäßig zu überprüfen. Die Säulen sollten wöchentlich entfernt werden, andernfalls weist eine schlechte Datenqualität darauf hin, dass eine Verschlechterung des Platinkatalysators stattgefunden hat.

Schalten Sie den Ofen über die TOC-Software aus und lassen Sie das Verbrennungsrohr vor der Handhabung vollständig abkühlen

Entfernen Sie oben an der Säule die Injektionsblockschraube und den Schieber

Entfernen Sie außerdem den TC-Injektionsschlauch von der Seite des Injektionsblocks

Trennen Sie am Fuß der Säule den Schlauch und das Winkelstück

Ziehen Sie die Säule vorsichtig aus dem TOC heraus und entfernen Sie den Injektionsblock

Leeren Sie den Inhalt der Säule (Pt-Netz, Katalysator und Kugeln) in ein Becherglas

Untersuchen Sie die Säule sorgfältig auf Anzeichen von Schwäche oder Rissen. Wenn Quarz stark entglast erscheint (kreidiges Aussehen), sollte er entsorgt und eine neue Säule vorbereitet werden.

Bleibt die Säule glasig und weist keine Anzeichen von Rissen auf, kann sie gründlich mit Reinstwasser gespült, bei 450 °C zum Trocknen verbrannt und erneut gepackt werden.

Untersuchen Sie das Netz und die Kugeln auf Abnutzung. Das Netz wird dunkler und das Netz zieht sich zusammen (die Kugeln scheinen zu schrumpfen), da das Salz und die Hitze das Platin zersetzen.

Diese können in hochreinem Wasser eingeweicht, zur Salzentfernung gewirbelt und zum Trocknen bei 450 °C verbrannt werden, um sie mehrmals wiederzuverwenden (eine Charge Pt-Sieb und -Kugeln sollte bei kontinuierlichem Betrieb 4 bis 6 Wochen halten und ist abhängig von Probendurchsatz).

Untersuchen Sie die Pt-Katalysatorkügelchen. Wenn der Katalysator stark abgebaut ist (auch übermäßig „kreidig“ erscheint und die Oberflächen rau oder rissig sind), sollte er entsorgt und die Säule mit frischer Matrix gefüllt werden.

Wenn die Kugeln in gutem Zustand erscheinen, können sie mit hochreinem Wasser gespült werden, um Salz zu entfernen, bei 450 °C zum Trocknen verbrannt und erneut in eine Säule gepackt werden. (Pt-Katalysatorkügelchen sollten abhängig von der Probenbelastung durch die Säule 12–16 Läufe halten.)

Wenn Sie frische Matrix für eine Säule vorbereiten, beachten Sie, dass der Katalysator mit einer dicken Schicht aus grauem Pt-„Staub“ aus dem Herstellungsprozess versehen ist und vor dem Packen in eine Säule gründlich mit Reinstwasser gespült werden sollte, um bei der Konditionierung des TOC-Systems Zeit zu sparen.

Informationen zum Neupacken der Säule mit überholter oder frischer Matrix und Pt-Stützsieben finden Sie in Anhang C (Abbildung A8).

2. TOC-Abfall entleeren

Jede Woche oder wenn es voll ist, entsorgen Sie es ordnungsgemäß gemäß den Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsrichtlinien (Wasser ist säurehaltig und muss neutralisiert werden).

MONATLICHE AUFGABEN

1. Spritze und Kolbenspitze

A. Die Spritzenkolbenspitze sollte regelmäßig auf Verschleiß, Undichtigkeiten, Blasen, Salz und Partikelansammlungen überprüft werden.

Machine Translated by Google

B. Wenn Abnutzung, Undichtigkeiten, Blasen oder Ansammlungen erkennbar sind, befolgen Sie das Verfahren im Shimadzu-Handbuch zum Entfernen der Spritze. Reinigen Sie die Spritze und die Kolbenspitze mit Reinstwasser und ersetzen Sie sie gemäß der Anleitung im Handbuch.

C. Wenn Sie nach der Reinigung übermäßigen Verschleiß an der Kolbenspitze feststellen oder der Kolben beschädigt war Sollte der Kolben vor dem Entfernen undicht sein, sollte er ersetzt werden. Informationen zum Austausch der Kolbenspitze finden Sie im Shimadzu-Handbuch.

ich. Wenn der Kolben nach dem Austausch immer noch undicht ist, ist möglicherweise das Glas der Spritze abgenutzt und die Spritze sollte ausgetauscht werden.

ii. Wenn immer noch überschüssige Blasen vorhanden sind, muss möglicherweise die Spritze oder der Rotor ausgetauscht werden. Befolgen Sie zur Fehlerbehebung das Shimadzu-Handbuch.

2. Einspritzschieber und O-Ringe

A. Überprüfen Sie den Einspritzschieber und die O-Ringe auf Verschleiß.

B. Der O-Ring des oberen Einspritzschiebers besteht aus Teflon und nutzt sich mit der Zeit ab. Überprüfen Sie den O-Ring auf Abflachungen oder Kerben und ersetzen Sie ihn entsprechend. Der zweite schwarze O-Ring wird mit der Zeit flacher und sollte ebenfalls ersetzt werden, wenn er sichtbar ist.

C. Überprüfen Sie den Injektionsschieber auf tiefe Kerben oder Kratzer und ersetzen Sie ihn gegebenenfalls gefunden.

3. O-Ring des Verbrennungsrohrs

A. Überprüfen Sie regelmäßig den O-Ring des Verbrennungsrohrs.

B. Wenn der O-Ring Risse aufweist, das Brennrohr nicht mehr genau in den Einspritzblock passt oder an der Oberseite des Brennrohrs Undichtigkeiten erkennbar sind, sollte der O-Ring des Brennrohrs ausgetauscht werden.

JÄHRLICHE AUFGABEN

1. Gasgenerator

A. Wenn Sie mit einem CO2-/Kohlenwasserstofffreien Gasgenerator arbeiten , ist es wichtig, die jährliche Wartung einzuhalten.

B. Bei einem Parker Balstonÿ TOC-1250-Modell, das von UCSB verwendet wird, werden die Filter jährlich und das Katalysatormodul alle drei Jahre ausgetauscht. Abhängig von Ihrer Druckluftquelle kann diese Wartung mehr oder weniger häufig erfolgen.

Machine Translated by Google

Anhang E

Beispiel eines täglichen DOC-Laufs

EXAMPLE DOC RUN

Sample #	Rosette Position	Sample name	Sample #	Rosette Position	Sample name
1	0	*Blank*	46	31	Sample #24
2	0	*Blank*	47	0	*Blank*
3	0	*Blank*	48	0	*Blank*
4	1	25 uM C Standard	49	55	Surface Seawater Reference
5	2	50 uM C Standard	50	56	Mid Seawater Reference
6	3	75 uM C Standard	51	57	Deep Seawater Reference
7	4	100 uM C Standard	52	32	Sample #25
8	0	*Blank*	53	33	Sample #26
9	0	*Blank*	54	34	Sample #27
10	5	Surface Seawater Reference	55	35	Sample #28
11	6	Mid Seawater Reference	56	36	Sample #29
12	7	Deep Seawater Reference	57	37	Sample #30
13	8	Sample #1	58	38	Sample #31
14	9	Sample #2	59	39	Sample #32
15	10	Sample #3	60	0	*Blank*
16	11	Sample #4	61	0	*Blank*
17	12	Sample #5	62	0	*Blank*
18	13	Sample #6	63		
19	14	Sample #7	64		
20	15	Sample #8	65		
21	0	*Blank*	66		
22	0	*Blank*	67		
23	55	Surface Seawater Reference	68		
24	56	Mid Seawater Reference	69		
25	57	Deep Seawater Reference	70		
26	16	Sample #9	71		
27	17	Sample #10	72		
28	18	Sample #11	73		
29	19	Sample #12	74		
30	20	Sample #13	75		
31	21	Sample #14	76		
32	22	Sample #15	77		
33	23	Sample #16	78		
34	0	*Blank*	79		
35	0	*Blank*	80		
36	5	Surface Seawater Reference	81		
37	6	Mid Seawater Reference	82		
38	7	Deep Seawater Reference	83		
39	24	Sample #17	84		
40	25	Sample #18	85		
41	26	Sample #19	86		
42	27	Sample #20	87		
43	28	Sample #21	88		
44	29	Sample #22	89		
45	30	Sample #23	90		

References bracket every 6-8 samples (note that 2 sets of vials are included for each reference water, and these are repeatedly drawn from throughout the run (at least twice and up to 3 draws per vial)

Standard curve is run at the start

Blanks are interspersed throughout run

Maximum sample load is about 30-36 for seawater to avoid clogs in column

Machine Translated by Google

Anhang F

Methodenvalidierungsdaten

Die Methodenvalidierung ist eine wesentliche Komponente, die ein Labor implementieren sollte, um sicherzustellen, dass es in der Lage ist, qualitativ hochwertige Daten bereitzustellen. Um einen einheitlichen und international anerkannten 1522-Ansatz beizubehalten, haben wir uns an den Empfehlungen und der Nomenklatur der International Union 1523 of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) orientiert, um einen einheitlichen Ansatz für Leistungsmerkmale des chemischen Messprozesses (IUPAC 1995) festzulegen und bereitzustellen Mehrere 1525 Parameter, die die Analyse von DOC&TDN in Meerwasser mit der hier vorgestellten Shimadzu HTC 1526-Methode charakterisieren.

Kritischer Wert (Lc) – der minimale signifikante Wert eines geschätzten Nettosignals oder einer ***Konzentration, angewendet als Unterscheidungsmerkmal gegenüber Hintergrundrauschen.***

default alpha=	0.05
deg freedom (v)=	256
S_0 (µM C)=	1.525
t=	1.651
L_C (µM C)=	2.5

Tabelle F1. Berechnung des kritischen Werts (Lc) für die DOC-Analyse unter Verwendung der Shimadzu HTC-Methode für Meerwasserproben. Es wurde eine Analyse von 257 Rohlingen aus 7 unabhängigen TOC-Läufen über einen Zeitraum von 1534 Jahren (Januar–Dezember 2020) durchgeführt.

default alpha=	0.05
deg freedom (v)=	128
S_0 (µM N)=	0.3
t=	1.657
L_C (µM N)=	0.5

Tabelle F2. Berechnung des kritischen Werts (LC) für die TDN-Analyse mit der Shimadzu HTC-Methode 1538 für Meerwasserproben. Es wurden 4 unabhängige Systemläufe mit insgesamt 129 Leerproben im Laufe von 1539 Jahren (Januar-November 2020) analysiert.

Machine Translated by Google

1551 ***Nachweisgrenze (LD) – Minimaler nachweisbarer (wahrer) Wert der chemischen Variablen (Maß*** 1552 ***für die inhärente Nachweisfähigkeit eines chemischen Messprozesses).***
1553
1554 ***Quantifizierungsgrenze (LQ) – Minimaler quantifizierbarer (wahrer) Wert (inhärente Quantifizierungsfähigkeit*** eines ***chemischen Messverfahrens).***
1556
1557

default alpha=	0.05
deg freedom (v)=	6
σ_0= S_0 (µM C)=	1.16
t=	1.943
corr factor 2t=	0.96
L_D (µM C)=	4.3
L_Q (µM C)= 10*σ_0 =	11.6

1558
1559 Tabelle F3. Nachweisgrenze (LD) und Quantifizierungsgrenze (LQ) für die DOC-Analyse mit der Shimadzu
1560) wurde HTC-Methode für Meerwasserproben. Adjustierte Daten Probe (25 µmol C L-1 einzelne Chargen über 7 Läufe, Jan.-Dez. 2020). Wie 1562 in (IUPAC 1995) empfohlen, wird aufgrund kleinerer Freiheitsgrade (vÿ 25) ein Korrekturfaktor 1563 (4v/(4v+1)) für 2t angewendet, um den Bias in S. 1564 zu berücksichtigen

1565

default alpha=	0.05
deg freedom (v)=	3
σ_0= S_0 (µM N)	0.2
t=	2.353
corr factor 2t=	0.92
L_D (µM N)=	0.9
L_Q (µM N)= 10*σ_0 =	2.0

1566
1567 Tabelle F4. Nachweisgrenze (LD) und Quantifizierungsgrenze (LQ) für die TDN-Analyse mit der Shimadzu
1568) wurde HTC-Methode für Meerwasserproben. Adjustierte Daten Probe (3 µmol N L-1 Chargen in 4 Läufen, Jan.-Nov. 2020). Wie in 1570 (IUPAC 1995) empfohlen, wird aufgrund kleinerer Freiheitsgrade (vÿ 25) ein Korrekturfaktor (4v/(4v+1)) für 2t 1571 angewendet, um Bias in S zu berücksichtigen.

1572
1573
1574
1575
1576
1577
1578
1579

Machine Translated by Google

Anhang G

Analytische Qualitätsgrenzen

Genauigkeit – bewertet durch Verwendung von Consensus-Referenzmaterial als Kontrolle.

Date of Run	SYSTEM	Vial #	Hansell CRM batch			
			DSR 07-15	DSR 10-19	MSR 10-19	SSR 10-19
1/9/20 19:37	UCSB TOC-V	1	42.0	41.7	60.4	72.6
1/9/20 19:37		2	42.5	41.5	61.2	72.5
1/10/20 18:43	UCSB TOC-L	1	41.4	41.5	59.8	72.3
1/10/20 18:43		2	43.2	42.0	60.6	71.5
8/11/20 18:29	UCSB TOC-V	1	42.8	42.1	61.4	73.7
8/11/20 18:29		2	no data	41.7	59.5	72.7
8/12/20 18:28	UCSB TOC-V	1	42.4	42.5	59.9	72.8
8/12/20 18:28		2	no data	41.0	60.2	72.7
11/10/20 19:04	UCSB TOC-V	1	41.5	41.9	62.6	72.6
11/10/20 19:04		2	no data	41.2	59.3	72.2
12/1/20 17:24	UCSB TOC-V	1	41.3	41.7	61.7	72.5
12/1/20 17:24		2	no data	41.6	60.2	71.9
		n	8	12	12	12
		Measured Mean	42.2	41.7	60.6	72.5
		Measured Std Dev	0.7	0.4	1.0	0.5
		Reported consensus value	42.5	42.0	61.0	71.0
		Accuracy (%rel error)	***0.8***	***0.7***	***0.7***	***-2.1***

Tabelle G1. Genauigkeitsbestimmung für DOC. Alle Daten werden in µmol C L-1 angegeben . Die CRM-Werte werden normalerweise als Wertebereich angegeben. Um die Genauigkeit als prozentualen relativen Fehler zu berechnen, haben wir den Mittelwert der gemeldeten Konsenswerte für jede Charge herangezogen, die vom Hansell-Labor bereitgestellt wurden (https://hansell-lab.rsmas.miami.edu/_assets/pdf/table1-2021). .pdf)

Machine Translated by Google

Date of Run	SYSTEM	Vial #	Hansell CRM batch			
			DSR 07-15	DSR 10-19	MSR 10-19	SSR 10-19
1/10/20 18:43	UCSB TOC-L	1	31.20	32.86	9.04	5.01
1/10/20 18:43		2	31.17	31.65	9.84	7.94
1/10/20 18:43		3	31.78	no data	no data	no data
8/13/20 15:34	UCSB TOC-L	1	30.87	31.29	7.99	4.20
8/13/20 15:34		2	31.02	29.79	8.95	4.36
11/5/20 17:28	UCSB TOC-V	1	31.57	31.89	8.35	4.13
11/5/20 17:28		2	31.71	31.99	8.72	4.02
7/28/21 17:31	UCSB TOC-V	1	31.02	no data	no data	4.44
7/28/21 17:31		2	31.17	no data	no data	3.57
		n	9	6	6	8
		Measured Mean	31.3	31.6	8.8	4.7
		Measured Std Dev	0.3	1.0	0.6	1.4
		Reported consensus value	31.5	31.0	9.0	5.0
		Accuracy (%rel error)	***0.7***	***-1.9***	***2.0***	***5.9***

Tabelle G2. Genauigkeitsbestimmung für TDN. Alle Daten werden in µmol NL angegeben -1 . Konsens Werte werden normalerweise als Wertebereich angegeben. Um die Genauigkeit als prozentualen relativen Fehler zu berechnen, haben wir den Mittelwert der gemeldeten Konsenswerte für jede Charge genommen, die vom Hansell-Labor bereitgestellt wurden (https://hansell-lab.rsmas.miami.edu/_assets/pdf/table1-2021)_.pdf)

Machine Translated by Google

1619 ***Präzision (Wiederholbarkeit) – spiegelt die bestmögliche interne Präzision wider. Die Beobachtungen sind*** voneinander ***unabhängig und die Bedingungen werden konstant gehalten (gleiches Instrument, erfahrener Bediener und*** 1621 ***Analyse über einen kurzen Zeitraum).***

1622

Date analyzed	System ID	Operator	Vial #	[µmole C L-1]	Std Dev	Date analyzed	System ID	Operator	Vial #	[µmole C L-1]	Std Dev
2/7/21	Sys A	EH	1	56.1	0.9	2/8/21	Sys A	KO	35	56.9	0.4
2/7/21	Sys A	EH	2	57.2	0.3	2/8/21	Sys A	KO	36	57.1	0.7
2/7/21	Sys A	EH	3	56.8	0.9	2/8/21	Sys A	KO	37	55.5	0.3
2/7/21	Sys A	EH	4	57.8	0.9	2/8/21	Sys A	KO	38	58.1	0.5
2/7/21	Sys A	EH	5	57.0	0.6	2/8/21	Sys A	KO	39	57.4	0.5
2/7/21	Sys A	EH	6	57.6	0.8	2/8/21	Sys A	KO	40	57.9	1.0
2/7/21	Sys A	EH	7	56.8	0.6	2/8/21	Sys A	KO	41	56.1	0.7
2/7/21	Sys A	EH	8	57.2	0.9	2/8/21	Sys A	KO	42	57.1	0.9
2/7/21	Sys A	EH	9	57.2	0.7	2/8/21	Sys A	KO	43	57.7	0.4
2/7/21	Sys A	EH	10	57.6	0.5	2/8/21	Sys A	KO	44	57.2	1.0
2/7/21	Sys A	EH	11	57.0	0.4	2/8/21	Sys A	KO	45	55.7	0.6
2/7/21	Sys A	EH	12	57.3	0.7	2/8/21	Sys A	KO	46	56.7	0.2
2/7/21	Sys A	EH	13	56.7	0.3	2/9/21	Sys A	KO	47	56.9	0.7
2/7/21	Sys A	EH	14	57.2	0.1	2/9/21	Sys A	KO	48	57.2	0.1
2/7/21	Sys A	EH	15	58.2	0.4	2/9/21	Sys A	KO	49	57.2	0.4
2/7/21	Sys A	EH	16	57.3	0.8	2/9/21	Sys A	KO	50	57.0	0.3
2/7/21	Sys A	EH	17	57.1	0.1	2/9/21	Sys A	KO	51	56.7	0.4
2/7/21	Sys A	EH	18	57.0	0.3	2/9/21	Sys A	KO	52	57.3	0.8
2/7/21	Sys A	EH	19	56.9	0.5	2/9/21	Sys A	KO	53	57.2	0.7
2/7/21	Sys A	EH	20	56.4	0.5	2/9/21	Sys A	KO	54	56.5	0.4
2/7/21	Sys A	EH	21	57.8	0.4	2/9/21	Sys A	KO	55	57.9	0.6
2/7/21	Sys A	EH	22	57.3	0.4	2/9/21	Sys A	KO	56	57.3	0.8
2/7/21	Sys A	EH	23	57.3	0.3	2/9/21	Sys A	KO	57	57.2	0.7
2/8/21	Sys A	KO	24	55.6	0.9	2/9/21	Sys A	KO	58	56.9	0.6
2/8/21	Sys A	KO	25	56.7	0.4	2/9/21	Sys A	KO	59	57.3	0.8
2/8/21	Sys A	KO	26	56.5	0.9	2/9/21	Sys A	KO	60	57.8	0.4
2/8/21	Sys A	KO	27	56.3	0.9	2/9/21	Sys A	KO	61	58.7	0.7
2/8/21	Sys A	KO	28	56.6	0.2	2/9/21	Sys A	KO	62	57.1	0.8
2/8/21	Sys A	KO	29	56.9	0.5	2/9/21	Sys A	KO	63	57.5	0.4
2/8/21	Sys A	KO	30	56.5	0.5	2/9/21	Sys A	KO	64	56.3	0.5
2/8/21	Sys A	KO	31	57.1	0.2	2/9/21	Sys A	KO	65	56.9	0.3
2/8/21	Sys A	KO	32	56.2	0.6	2/9/21	Sys A	KO	66	57.3	0.2
2/8/21	Sys A	KO	33	57.6	0.2	2/9/21	Sys A	KO	67	57.4	0.2
2/8/21	Sys A	KO	34	56.8	0.9	2/9/21	Sys A	KO	68	56.5	1.0
						2/9/21	Sys A	KO	69	57.3	0.7
									AVE [µmole C L-1]:	**57.0**	
									STDEV [µmole C L-1]:	**0.6**	

1623

1624

1625 Tisch G3. DOC-Präzision (Wiederholbarkeit). Für diese Übung wurden insgesamt 69 Personen unabhängig voneinander ausgefüllt 1626 Fläschchen mit demselben Wasser (GFF-gefiltertes Meerwasser) wurden über drei Tage auf demselben TOC-V 1627-System von erfahrenen Bedienern analysiert. Die Standardabweichung ist ein Maß für die Wiederholbarkeit und betrug 0,6 µmol C L-1 1628 für Meerwasser-DOC-Proben unter Verwendung der Shimadzu HTC-Methode.

1629

Machine Translated by Google

Date analyzed	System ID	Operator	Sample ID	[µmole N L-1]	Std Dev
8/24/21	Sys C	KO	Hansell DSR 07-15	31.5	0.5
8/24/21	Sys C	KO	Hansell DSR 07-15	30.9	0.7
8/24/21	Sys C	KO	Hansell DSR 07-15	31.3	0.4
8/24/21	Sys C	KO	Hansell DSR 07-15	30.6	0.4
8/24/21	Sys C	KO	Hansell DSR 07-15	32.1	0.2
8/27/21	Sys C	KO	Hansell DSR 07-15	32.1	0.5
8/27/21	Sys C	KO	Hansell DSR 07-15	32.2	0.4
8/27/21	Sys C	KO	Hansell DSR 07-15	31.7	0.4
8/27/21	Sys C	KO	Hansell DSR 07-15	30.7	0.3
8/27/21	Sys C	KO	Hansell DSR 07-15	30.3	0.3
			AVE [µmole N L-1]:	**31.3**	
			STDEV [µmole N L-1]:	**0.7**	

1630

1631 Tabelle G4. TDN-Präzision für Meerwasserproben mit der Shimadzu HTC-Methode. Mehrere 1632 Beobachtungen von Tiefseewasser-CRMs (5 Ampullen pro Lauf) über zwei Läufe (gleiches TOC-System und 1633 Bediener) wurden verwendet, um die Standardabweichung als Maß für die Wiederholbarkeit zu bewerten. IUPAC 1634 empfiehlt mindestens 4 Beobachtungen pro Referenzsatz.

1635

1636 ***Präzision (Reproduzierbarkeit) – äußere Ergänzung zur Wiederholbarkeit. Das Ziel besteht darin, zu bewerten, wie*** reproduzierbar die Ergebnisse von 1637 ***in verschiedenen Laboren sind, die dieselbe Methode verwenden.***

1638

Range (µmole L^{-1})	Reference Batch	UCSB Repeatability Test			UMIAMI Repeatability Test			**(REPRODUCIBILITY)**
		AVE [µmole L^{-1}]	STDEV	n	AVE [µmole L^{-1}]	STDEV	n	**STDEV [µmole L^{-1}]**
DOC Low (39)	EXPORTS 08-18 DRW	39.8	0.7	79	40.7	1.1	39	**0.6**
DOC Mid (62)	CRM 04-17 MID	63.0	6.0	4	62.1	2.4	8	**0.6**
DOC High (72)	CRM 08-18 SUR	72.2	1.8	79	69.9	1.8	39	**1.6**
TDN Low (5-10)	PB290 SUR	5.4	0.6	12	5.1	0.5	22	**0.2**
TDN Mid (20-30)	PB290 MID	22.6	0.4	8	22.1	0.7	22	**0.3**
TDN High (40)	PB290 DRW	39.3	1.5	12	37.1	1.2	23	**1.6**

1639

1640 Tisch G5. Es wurden Laborvergleiche zwischen den Labors Carlson und Hansell 1641 unter Verwendung identischer Chargen von Referenzmaterialien über den gesamten Messbereich für Meerwasserproben 1642 durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit ist die Standardabweichung mehrerer Wiederholbarkeitstestergebnisse, bei denen 1643 die Messbedingungen geändert wurden (in diesem Fall ist das Labor die sich ändernde Bedingung 1644, es wurden jedoch dieselbe Methode/derselbe Instrumententyp/und dieselben qualifizierten Bediener verwendet. 1645

1646

1647

1648

1649