Machine Translated by Google

hydrographie de répétition GO-SHIP : Détermination du carbone organique dissous (DOC) et de l'azote total dissous (TDN) dans l'eau de mer à l'aide de l'analyse de combustion à haute température .

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

1. Institut des sciences marines/Département d'écologie, d'évolution et de biologie marine, Université de Californie Santa Barbara, Californie, États-Unis
2. Département des sciences océaniques, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, Université de Miami, Floride, États-Unis

Remerciements :

Ce manuel a été rédigé par des équipes techniques de l'Université de Californie à Santa Barbara (Craig Carlson Microbial Oceanography Lab) et de l'Université de Miami (Dennis Hansell Organic Biogeochemistry Lab). Le soutien pour ce travail a été fourni par la US National Science Foundation (NSF OCE 1436748 à DAH, OCE 2023500 à CAC) et le programme Simons Foundation International BIOS-SCOPE à CAC.

Les auteurs remercient le personnel technique, les étudiants et les équipes de terrain des laboratoires Carlson et Hansell au fil des années qui ont contribué au développement de ces méthodes. Merci également à Juliet Hermes du Système mondial d'observation de l'océan (chef de file de l'équipe spéciale du GOOS sur les meilleures pratiques) et de l'Ocean Best Practices System (OBPS) pour ses conseils sur l'élaboration et le partage des meilleures pratiques pour la communauté océanique.

Les auteurs tiennent également à remercier les collègues scientifiques suivants pour leur examen approfondi du manuscrit et leurs commentaires constructifs et leurs suggestions d'amélioration :

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

Machine Translated by Google

46 Table des matières : 47
48

1. Introduction……4 49 50 2. Prélèvement

des échantillons et Stockage……5 51 2.1 Bouteilles
d'échantillons…… ……5 52 2.2
Filtres…… .5 53 2.3 Procédure
d'échantillonnage Niskin……6 54 2.4 Conservation et
stockage des échantillons…… ……..8 55 56 3.

Instrumentation…… …….9 57 3.1 Système
Shimadzu HTC modifié……10 58 3.2 Gaz
vecteur…… ……11 59 3.3 Colonne de
combustion…… ……11 60 3.4
Détecteurs……..13 61 3.5 Logiciel……
……...13 62 63 4. Procédures

Opérationnelles…… ……...…13 64 4.1 Préparation et entretien
quotidien de l'instrument ; blancs du système……...13 65 4.2 Courbe
standard…… ….14 66 4.3 Matériel de
référence……..……..15 67 4.4 Échantillons courants
(méthode NPOC)…… ……...…...15 68 4.5 Exportation et traitement des
données…… ……..16 69 70 5.

Normes……..17 71 5.1
Fournitures……17 72 5.2 Étalons
primaires…… ……17 73 5.3 Normes de
travail…… ……...17 74 75 6. Contrôle

qualité……18 76 6.1 Validation de la méthode…
……18 6.1.2 Limites de la qualité
analytique…… ……19 77 78 6.2 Évaluation des
performances du laboratoire……...20 79 6.3 Assurance
qualité…… ……20 80 6.3.1 Compilation et évaluation des
données GO SHIP…… …..20 6.3.2 Comparaisons de données
interlaboratoires……..21 81 82 83 7.

Documentation…… ……22 84 7.1 Rapports
d'analyse DOM…… ……..22 85 7.2 Fichiers de données des
bouteilles……...22 86 87 Références……

……23 88 89 Annexe A……

……...26 90 Résultats expérimentaux : collecte et conservation des
échantillons. Effets du type de bouteille, de la manipulation et des conditions de stockage sur les échantillons de
MOM

Machine Translated by Google

92 Annexe B……...….33 93 Matériel d'échantillonnage et consommables recommandés ; Fournitures et consommables pour l'analyse 94 95 Annexe

C……...35 96 Configuration du système Shimadzu HTC et maintenance 97 98 Annexe

D……...42 99 Système Shimadzu HTC : maintenance recommandée pour analyse d'un échantillon d'eau de mer 100 101 Annexe

E……...46 102 Exemple d'une analyse quotidienne de COD 103 104 Annexe

F……...47 105 Données de validation de la méthode 106 107 Annexe G……

……..49 108 Limites de qualité analytique 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

138 1. Présentation 139

140 La matière organique dissoute (DOM), définie sur le plan opérationnel comme la matière organique qui passe à travers un filtre 141 submicronique, est un mélange complexe de molécules organiques composées de carbone, d'hydrogène et 142 d'oxygène ainsi que d'azote, de phosphore et de soufre. Résoudre la dynamique de chaque fraction de DOM 143 aide à élucider les grandes questions du cycle biogéochimique des DOM. À ~662 (1015 144 g) PG, le carbone organique dissous (COD) océanique est l'un des plus grands réservoirs bioréactifs de 145 carbone dans l'océan (Williams et Druffel, 1987; Hansell et Carlson, 1998a; Hansell et al . , 146 2009), et est comparable à la masse de C inorganique dans l'atmosphère (MacKenzie, 1981 ; 147 Eppley et al., 1987 ; Fasham et al., 2001). Les perturbations dans les sources ou les puits du pool océanique de COD ont un impact sur l'équilibre entre le CO2 océanique et atmosphérique , ce qui peut le rendre significatif sur le plan climatique (Ridgwell et Arnt, 2014). De plus, la majeure partie du stock permanent de 150 azote fixé à la surface de l'océan (<200 m) est sous forme d'azote organique dissous (DON)
151 (Bronk, 2002 ; Aluwihare et Meador, 2008 ; Letscher et al., 2013). En tant que tel, il est important de comprendre les processus qui contrôlent la distribution, les inventaires et les flux de COD et de DON dans l'océan mondial.
154

155 Avant les années 2000, il y avait un manque de données de haute qualité pour décrire et quantifier adéquatement 156 les MOM dans l'océan. Dans les années 1980, la controverse sur les méthodes d'analyse du COD et de l'azote total dissous (TDN) dans l'eau de mer (Williams et Druffel, 1988) a entraîné des efforts de la part de la communauté de la géochimie marine pour améliorer la précision de la mesure et établir la comparabilité des ensembles de données. (Sharp et al. 1995 ; Sharp et al., 2002a, Sharp et al. 2002b), des procédures appropriées à 160 blancs (Benner et Strom, 1993) et des méthodes utilisant des matériaux de référence (Hansell, 161 2005). La méthode de combustion à haute température (HTC) utilisant des instruments commerciaux tels que l'analyseur de carbone organique total (COT) Shimadzu est désormais courante pour mesurer le COD et le TDN dans l'eau de mer. Les progrès des compétences analytiques et l'augmentation de la fréquence de l'échantillonnage océanique mondial 164 (par le biais de sites de séries chronologiques et en conjonction avec des programmes à l'échelle des bassins tels que le US Global Ocean Ship-Based Hydrographic Investigation Program (US GO-SHIP)) ont considérablement amélioré 166 et résolution spatiale de la variabilité du COD (Hansell et al., 2009; Carlson et al. 2
167 De plus, les contributions de DOM à l'écologie et à la biogéochimie de la colonne d'eau de l'océan 168 ont été mises en lumière.
169

170 Cet article décrit les procédures de collecte et de mesure du COD et du TDN (ce dernier 171 utilisé pour dériver la concentration d'azote organique dissous) dans des échantillons d'eau de mer discrets et convient au 172) et dosage des niveaux océaniques de COD (généralement <80 µmol C kg- 1). Il présente les meilleures pratiques pour parvenir à une meilleure détermination 173 174 en utilisant la méthode HTC suivant l'approche de Carlson et al. (2010), qui a été utilisé sur 175 croisières US GO-SHIP depuis 2003. L'approche de base reste la même mais les analyseurs ont été optimisés au fil des années. Les instruments discutés et les procédures décrites sont ceux 177 spécifiques aux méthodes employées dans le Hansell Lab de l'Université de Miami 178 Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science et le Carlson Lab de l'Université de Californie 179 Santa Barbara. Ce document s'appuie sur les directives existantes pour l'analyse du COD dans l'eau de mer 180 (Tappin et Nimmo, 2019) et vise à fournir des mises à jour détaillées et des protocoles étape par étape sur la collecte et le stockage d'échantillons 181, optimisant les systèmes de COT de Shimadzu pour un débit élevé d'échantillons d'eau de mer 182 , et des pratiques d'évaluation/ contrôle de la qualité (AQ/CQ) à l'aide d'un étalonnage et de 183 matériaux de référence. De plus, nous présentons des procédures méthodologiques pour le TDN couplé

Machine Translated by Google

184 analyse à l'aide des systèmes Shimadzu TOC. Nous avons choisi de mettre en évidence les instruments Shimadzu Scientific
185 en raison de la facilité d'utilisation de leurs instruments COT prêts à l'emploi et de l'excellente limite de détection de 186, mais d'autres fabricants avec des capacités de détection équivalentes ou sur mesure
187 machines peuvent également convenir. 188

189 2. Prélèvement et stockage des échantillons
190

191 Des techniques d'échantillonnage et une manipulation appropriées sont essentielles pour fournir des données de haute qualité. Les
192Hansell et al. 2009) par rapport aux carbones inorganiques dissous (CID) (1-1890 ± 200 µmol C kg-1 ; 1-35 ± 80 µmol C kg-1
193) et sont facilement 194 contaminés par une mauvaise manipulation, un appareil mal nettoyé, une exposition atmosphérique
195 par inadvertance à des contaminants volatils ou des conditions de stockage inappropriées. Les méthodes décrites ici 196
visent à minimiser ces sources d'erreur.

197

198 2.1 Bouteilles d'échantillons
199

200 Il est recommandé que les échantillons soient filtrés directement du flacon de collecte (c.-à-d. le flacon Niskin) 201 à travers un filtre en ligne (voir ci-dessous) et dans un flacon d'échantillon pré-nettoyé. Pour minimiser les manipulations,
202, nous recommandons des flacons en verre de 40 ml pré-combustibles qui s'adaptent à l'échantillonneur automatique Shimadzu TOC. Ces
203 flacons sont en verre borosilicaté de type I chimiquement inerte. Bien que ceux-ci puissent être achetés 204 certifiés propres
(répondant aux exigences de l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA) pour 205 le test des contaminants
environnementaux potentiellement nocifs dans les échantillons d'eau ou de sol et l'analyse du COT 206), nous avons trouvé qu'ils ne sont
pas suffisamment propres pour une faible concentration. mesures océaniques DOC 207. Nous préparons les flacons en interne
comme ci-dessous pour qu'ils soient propres et exempts de substances susceptibles d'influencer l'analyse. Si le verre est un défi logistique,
les échantillons peuvent également être prélevés dans des flacons en polyéthylène haute densité (PEHD) ou en polycarbonate (PC)
lavés à l'acide 209. Des tests ont montré que la concentration de COD mesurée à partir de bouteilles en verre, en PC et en PEHD est
210 comparable au µmol L-1
211 résolution (Annexe A). Les conteneurs d'échantillons en verre et en plastique sont réutilisables après un nettoyage 212 approprié.
Avant la première utilisation ou entre les utilisations, les bouteilles en PEHD ou en PC doivent être trempées dans 1M
Acide chlorhydrique 213 (HCl Certified ACS Plus grade, voir Annexe B), rincé avec de l'eau à faible teneur totale en carbone organique 214
(TOC) (générée par UV -Nanopure™ ou UV-MilliQ® et ci-après dénommée 215 « eau ultra pure/UW ») , et séché à l'air complètement
avant le bouchage. Les flacons en verre sont les plus faciles à préparer et assurez-vous qu'ils sont propres. Ceux-ci sont vidés,
rincés 3x avec UW, séchés et chauffés
217 à 450 °C pendant ≥ 4 heures pour éliminer les matières organiques (la température de travail maximale 218 recommandée par le
fabricant pour ce type de verre borosilicaté est de 500 °C.) L'utilisation de polytétrafluoroéthylène
Des septa ou un capuchon en silicone doublés de 219 (PTFE) sont recommandés pour les flacons en verre, et il est recommandé 220
que ceux-ci soient trempés dans du HCl 1M, rincés avec de l'eau ultra pure et séchés entre les utilisations. Voir la procédure de
fonctionnement standard étape par étape (SOP1) pour les procédures de nettoyage détaillées et l'annexe B pour 222 l'équipement
suggéré.
223

224 2.2 Filtres
225

226 DOM est défini sur le plan opérationnel comme la fraction de matière organique totale passant à travers un filtre submicronique 227
(c'est-à-dire, 0,22 - 0,7 µm). Dans la pratique, les océanographes utilisent couramment des filtres Whatman® GF/F 228 (taille nominale
des pores 0,7 µm) comme seuil de coupure entre les fractions de matière organique particulaire et dissoute 229 (Knap et al. 1996).
Ces filtres en fibre de verre borosilicaté sont le plus souvent utilisés pour

Machine Translated by Google

230 mesures en vrac de COD et de TDN (Carlson et al. 1998) car ils peuvent être facilement préparés par précombustion et le débit à travers les filtres est idéal pour un échantillonnage rapide en ligne. Les filtres GF75 232 (taille nominale des pores de 0,3 µm) sont également appropriés car ils peuvent être brûlés et peuvent être préférés 233 lors de la mesure simultanée de sous-fractions de DOM (telles que les acides aminés) où le maximum
L'exclusion de 234 particules du pool dissous est souhaitée. Pour les matières organiques dissoutes en vrac
235 concentrations, nous ne résolvons pas les différences entre l'utilisation du GF75 et du GF/F. Les filtres GF75 et/ou 236 GF/F sont préparés par combustion à 450°C pendant 4 heures dans des sachets en aluminium. Nous ne dépassons pas 237 450°C car la matrice filtrante peut s'altérer à des températures plus élevées. Après refroidissement des paquets de filtres 238, le paquet de feuilles contenant les filtres est scellé dans des sacs en plastique secondaires jusqu'à utilisation.
239 Il est conseillé de n'emballer que suffisamment de filtres nécessaires pour un seul moulage dans chaque paquet d'aluminium pour éviter une longue 240 exposition des filtres brûlés aux contaminants organiques volatils en suspension dans l'air
241
242 En préparation de l'échantillonnage, un filtre est placé dans une cartouche pré-nettoyée de 243 filtres en polycarbonate de 47 mm (voir SOP2). La filtration par gravité est toujours recommandée pour éviter la rupture des cellules et le déchirement des filtres. Reportez-vous à la SOP1 pour plus de détails sur la préparation du filtre et le nettoyage de la cartouche en ligne, et à l'annexe B 245 pour les informations pertinentes sur le produit. 246

247 2.3 Procédure d'échantillonnage Niskin 248

249 Il est important de sélectionner un espace de travail propre aux DOM dans le laboratoire de bord (c'est-à-dire bien ventilé 250 et exempt de matières organiques volatiles, de fixateurs organiques, de peinture fraîche, de marqueurs permanents, de fumée, etc.) et 251 de maintenir cet espace propre. mode de stockage, de nettoyage et de préparation du matériel d'échantillonnage sur une 252 base quotidienne. Couvrez la paillasse avec une doublure absorbante et remplacez-la fréquemment. L'équipement d'échantillonnage (par exemple, les porte-filtres, les tubes en silicone) doit être nettoyé dans une solution acide diluée (1M
254 HCl) avant chaque utilisation (SOP1). Il est recommandé d'utiliser des étiquettes pré-imprimées ; alternativement,
255 l'étiquetage avec des marqueurs ne doit être effectué que lorsque les flacons sont hermétiquement fermés, car les marqueurs permanents 256 contiennent un solvant susceptible de contaminer les échantillons.
257
258 Des gants doivent être portés lors de la collecte et de la manipulation des MOM afin de minimiser la contamination.
259 Les gants en nitrile sans poudre, en polyéthylène et en vinyle sans latex sont des options sûres car ils ont un faible lessivage organique lorsqu'ils sont exposés à l'eau de mer. Étant donné que les échantillons de DOM peuvent être facilement contaminés, 261 il est recommandé que la collecte de la rosette CTD ait lieu le plus tôt possible après l'échantillonnage de gaz. Il est également recommandé que toute personne prélevant de la rosette avant la collecte de 263 échantillons de DOM porte des gants. Si cela n'est pas possible, tous les efforts doivent être faits pour ne pas toucher le robinet de la bouteille Niskin (c'est-à-dire que le chemin du jet d'eau, de Niskin à la bouteille d'échantillon, doit être maintenu très propre). Plus important encore, tout échantillonnage précédant la DOM doit éviter l'utilisation de graisse ou de tubes 266 Tygon® car ceux-ci sont connus pour contaminer la DOM au niveau µmolaire. Si Tygon® est incontournable pour d'autres échantillonneurs, il est conseillé de fournir une petite section de tube en silicone comme adaptateur entre le Niskin et le Tygon®. La graisse mécanique provenant des opérations du navire (par exemple, le lubrifiant CTD wire 269) ne doit jamais entrer en contact avec la vanne ou le robinet d'échantillonnage de la bouteille Niskin.

270
271 Le fait qu'un échantillon soit ou non filtré avant l'analyse dépend de l'objectif de la mesure. Si 272 DOC et TDN sont les variables d'intérêt, alors tous les échantillons doivent être filtrés. Cependant, la manipulation des filtres et des appareils peut augmenter le potentiel de contamination, de sorte que dans certains cas, la filtration peut être contournée. Dans la plupart des eaux oligotrophes ou à des profondeurs >250 m des marges océaniques, le COD est le composant dominant du COT, dépassant l'inventaire de carbone des matières organiques.

Machine Translated by Google

276 particules de plusieurs ordres de grandeur (Cauwet 1979 ; Hansell et al. 2012). Dans les zones de productivité élevée, une partie substantielle du carbone organique dans la zone euphotique peut être présente sous forme de particules, et nombre de ces particules peuvent être grandes et réparties de manière hétérogène dans un échantillon, de sorte que ces types d'échantillons doivent être filtrés. La figure A2 présente des profils verticaux de 280 TOC et DOC dans des régions contrastées à titre d'exemple. En tant que composants importants des cycles mondiaux du carbone 281, une mesure précise de chaque fraction est essentielle pour limiter le bilan massique du carbone 282 dans les modèles océaniques. Par souci de cohérence lors de l'échantillonnage dans des environnements oligotrophes et eutrophes 283 , le filtrage est recommandé, au minimum, pour tous les échantillons ≤ 250 m. Dans les environnements oligotrophes, un filtre peut être réutilisé pour plusieurs échantillons consécutifs autour de la rosette afin de conserver les ressources. Il est recommandé de filtrer les échantillons de la plus grande profondeur à la moins profonde ; Les concentrations de particules 286 augmenteront généralement plus près de la surface de l'océan, ce qui pourrait entraîner l'obstruction du filtre 287 ou la perturbation des particules, nécessitant l'utilisation de plus de filtres pour une station. Des études 288 ont montré que le COD peut s'adsorber sur les sites actifs des filtres GF/F, ce qui soulève la question de s 289 filtration à travers GF/F extrait la matière organique du filtrat DOC. Environ 60 ml d'échantillon 290 sont passés à travers un nouveau filtre pendant la procédure de rinçage et de rinçage du flacon. Les tests après 291 l'étape de rinçage du filtre et de la bouteille ne montrent aucune autre extraction de carbone organique du filtrat de COD 292 293 la peut être résolu à la µmol kg-1 niveau (Figure A3). Ces résultats suggèrent que la sorption de matière organique dissoute vers les filtres GF/F brûlés sature les sites actifs sur un filtre brûlé 294 rapidement (dans ~ 60 ml) et n'est pas un Problème d'extraction de DOC lors du filtrage d'échantillons pour l'analyse 295 DOM en vrac. 296

297 Les échantillons doivent être filtrés par gravité au niveau de la rosette via une cartouche filtrante en ligne abritant un filtre GF/F brûlé 298 et fixée directement au robinet Niskin via un tube en silicone platiné 299 nettoyé à l'acide (Cole-Parmer, Annexe B). Ce type de tube en silicone durci au platine offre une durabilité de 300 et minimise la lixiviation organique par rapport au Tygon®. Rincez le récipient d'échantillon et le bouchon trois 301 fois avec de l'eau d'échantillon avant de le remplir aux trois quarts (reportez-vous à SOP2 pour la procédure étape par étape).
302 instructions). Il est important de collecter un volume suffisant pour l'analyse et de minimiser le rapport surface/ volume du récipient (un minimum de 15 ml dans un flacon en verre ou 30 ml dans un flacon en PEHD 304 pour chaque analyte souhaité, DOC ou TDN) tout en en prenant soin de ne pas trop remplir le récipient 305 d'échantillon. Il convient de rappeler que des précautions doivent être prises lors de l'échantillonnage pour éviter tout 306 contaminant évident tel que la fumée de cigarette, les vapeurs de peinture, les 307 émanations excessives de moteur dans la baie d'échantillonnage, 307 ou les solvants organiques dans les laboratoires, etc. en particulier) doivent être conservés soigneusement scellés jusqu'au moment de l'échantillonnage pour éviter la sorption de contaminants en suspension dans l'air sur les surfaces nettoyées. Enregistrez toujours les événements inhabituels concernant 310 les échantillons ; ajouter des notes qui peuvent être utiles pour expliquer les résultats.
311

312 Exemple de plan de collecte - Pour US GO-SHIP sections, 24-36 bouteilles Niskin (24-36 profondeurs sur 313 toute la colonne d'eau) sont échantillonnées à des stations alternées (c. Pour les autres campagnes, les décisions d'échantillonnage concernant la résolution horizontale ou verticale 315 dépendront des objectifs scientifiques du projet. Pour évaluer l'erreur de manipulation d'échantillons, il est recommandé que des échantillons répétés soient prélevés au hasard à partir d'un sous-ensemble de profondeurs sur un profil hydrographique. Pour les sections US GO-SHIP actuelles, la pratique standard 318 consiste à reproduire 2 bouteilles Niskin par moulage de 36 bouteilles (~ 6 % de réplication dans l'ensemble d'échantillons).
319
320
321

Machine Translated by Google

322 2.4 Conservation et stockage des échantillons
323 De nombreux instruments d'analyse DOM ne sont pas suffisamment stables pour effectuer des analyses en mer ; ainsi, le stockage sûr des échantillons est essentiel. Après la collecte à la rosette, les échantillons peuvent être conservés et stockés pour une analyse ultérieure dans un laboratoire à terre en utilisant plusieurs méthodes. 326

Stockage congelé - Les échantillons d'eau de mer prélevés dans du verre ne doivent pas être stockés à des températures inférieures à -20°C car des températures plus froides (par exemple, < -40°C) peuvent entraîner la rupture du verre lors de la décongélation. Si le stockage à des températures < -20°C est la seule option disponible, l'utilisation de conteneurs d'échantillonnage en plastique 330 (HDPE ou PC) est une alternative sûre pour les analyses en vrac de COD/TDN. Congelé Les échantillons qui ont été acidifiés ne doivent être conservés que dans du verre, car le plastique se lixiviera lors d'une exposition à long terme à l'acide. Pour les échantillons prélevés dans du plastique et non acidifiés, il est important de congeler le 333 le plus rapidement possible après le prélèvement pour éviter les modifications de la matière organique dues à l'activité biologique du 334. Lors du stockage des échantillons congelés, il est impératif que ces échantillons ne soient pas trop remplis car l'eau 335 se dilatera avec le gel. Des tests ont montré qu'un gradient de salinité s'établit pendant la congélation avec une eau à haute teneur en saumure/COD potentiellement déplacée à travers les filetages du bouchon si la bouteille est trop remplie (Figure A4). Cette extrusion entraîne une concentration diluée de DOM, 338 rendant l'échantillon compromis. Des précautions doivent être prises pour congeler les échantillons en position verticale et vérifier que les bouchons sont bien scellés avant la congélation et le stockage et de nouveau avant l'expédition. Séparez les échantillons congelés de toute autre matière organique volatile entreposée afin d'éviter toute contamination organique volatile en suspension dans l'air. Les échantillons congelés peuvent être conservés en toute sécurité pendant des périodes de 342 ans (annexe A). Avant l'analyse, les échantillons congelés doivent être complètement décongelés à température ambiante et homogénéisés. L'utilisation d'un dispositif mécanique tel qu'un mélangeur vortex est idéale. Le mélangeur 344 doit être réglé à une vitesse suffisamment élevée pour qu'un vortex soit visible et s'étende de la surface 345 de l'échantillon jusqu'au fond du récipient.
346
347 Stockage acidifié et liquide - L'expédition d'échantillons congelés est coûteuse et souvent peu fiable ; ainsi, une alternative 348 au stockage congelé est la collecte dans des flacons en verre, l'acidification et le stockage sous forme liquide.
349 Les échantillons doivent être acidifiés peu de temps après le prélèvement en ajoutant 2 µl d'acide chlorhydrique 4M (ACS 350 ou qualité traces de métaux) pour 1 ml d'échantillon. Ce rapport acide/échantillon doit amener l'échantillon à 351 pH 2-3. Vérifier périodiquement les échantillons pour s'assurer que ce pH bas est atteint. Cela peut être fait en prélevant quelques ml d'échantillon (à l'aide d'un embout non stérile et d'une pipette propre DOC) et en utilisant ce volume pour mouiller une bandelette de pH. N'immergez jamais une bandelette de pH directement dans un échantillon car cela entraînerait une contamination 354. À pH 2-3, l'activité biologique est arrêtée, garantissant un stockage sûr, et les espèces de carbone inorganique 355 sont converties en CO_2 et plus tard dégazées de la solution d'échantillon avec arrosage 356 sur le système COT au moment de l'analyse (arrosage au moment du prélèvement de l'échantillon n'est pas 357 recommandé car moins de manipulation est préférable pour prévenir la contamination). Une pipette à répétition avec une pointe 358 nettoyée à l'acide est recommandée pour l'ajout d'acide (voir SOP2). Il est recommandé de préparer 359 un lot de 100 à 500 ml de HCl 4M en utilisant de l'acide 360 de haute pureté (certifié ACS Plus, annexe B) dilué avec de l'eau ultrapure, puis d'aliquoter et de sceller le HCl 4M dans un verre 361 précombusté de 1 à 2 ml. ampoules. Il est conseillé d'utiliser une nouvelle ampoule pour chaque nouvelle station d'échantillonnage et de jeter 362 restes inutilisés pour éviter toute contamination.
363
364 Le moment de l'acidification dépendra de l'activité biologique du système environnemental 365 mais les échantillons en pleine mer restent stables s'ils sont acidifiés dans l'heure suivant la collecte. Il est conseillé de stocker les échantillons dans un espace de laboratoire sombre et sans matières organiques volatiles à température ambiante, ou dans un réfrigérateur (4°C) ou une chambre climatique (<20°C). N'utilisez jamais de bouchons avec des septa percés lorsque

Machine Translated by Google

368 prélèvement d'échantillons car la contamination de l'échantillon peut se produire pendant l'expédition et le stockage ; si des septa 369 sont utilisés, assurez-vous toujours que le revêtement en PTFE fait face à l'échantillon (Figure A5). Avec ces 370 précautions, les tests montrent que les échantillons acidifiés peuvent également être conservés de l'ordre des années (Figures 371 A6 et A7). 372

373 L'expédition d'échantillons acidifiés dans des flacons en verre est une option viable tant que le conteneur d'expédition est bien rembourré pour éviter les bris pendant l'expédition. Des inserts en mousse dans des boîtes de terrain en plastique ondulé 375 ou des plateaux en carton avec séparateurs d'échantillons placés dans un conteneur rigide ou une glacière fonctionnent bien 376 (voir SOP2 et l'annexe B pour les pièces). Plus important encore, les échantillons en plastique ou en verre doivent être hermétiquement 377 bouchés et rester debout pour minimiser la contamination pendant le transport.
378
379 3. Instruments
380
381 Il existe plusieurs systèmes HTC personnalisés et commerciaux qui ont été décrits précédemment 382 (Peltzer et Brewer, 1993 ; Benner et al., 1993 ; Hansell, 1993 ; Carlson et al., 1994 ; Sharp et al., 383 2002 ; Hansell et Carlson , 1998); cependant, nous trouvons que le Shimadzu TOC-VCSH et la nouvelle série 384 TOC-LCSH sont des instruments HTC à haut débit qui fournissent des gammes appropriées, une fiabilité et une sensibilité 385 pour les mesures d'eau de mer. Ainsi, alors que d'autres instruments peuvent également être appropriés pour les analyses HTC de l'eau de mer, nous limitons notre discussion aux systèmes Shimadzu TOC-V et 387 TOC-L dans ce guide des meilleures pratiques. Ces modèles sont couplés aux échantillonneurs automatiques Shimadzu ASI 388 V/ASI-L, qui acceptent des flacons en verre de 40 ml pour une efficacité de traitement accrue.
389 Une unité d'analyseur Shimadzu TNM-1/TNM-L peut être couplée à l'instrument pour fournir TDN
390 analyse. Les unités TNM partagent le tube de combustion et le catalyseur avec l'unité TOC de sorte que la maintenance 391 est minimisée pour l'opération supplémentaire. Dans cette configuration de système, il est possible d'exécuter des analyses DOC ou TDN de manière autonome, ou d'exécuter des analyses couplées (DOC et TDN) car chaque détecteur fonctionne indépendamment.
394
395 Analyse du COD - La teneur en COD de l'eau de mer est définie comme la concentration de carbone 396 restant dans un échantillon d'eau de mer après l'élimination des particules et du carbone inorganique. Les concentrations de DOC 397 sont déterminées par une méthode HTC effectuée sur un COT Shimadzu modifié comme 398 précédemment décrit par Carlson et al. (2010). Un échantillon pré-acidifié (filtré au moment de la collecte 399 pour éliminer le POC) est aspiré dans une seringue d'injection de 5 ml et aspergé (100 ml/min) pendant 400 un minimum de 1,5 minutes avec du gaz sans CO_2, produisant un échantillon contenant uniquement carbone organique 401 non purgeable. Des répliques (100 µL) de l'échantillon aspergé résultant sont injectées dans un tube de combustion en quartz 402 chauffé à 680 - 720°C, où le carbone organique est brûlé/oxydé en 403 CO_2 . Le CO_2 et le gaz porteur résultants (débit de 168 mL/min) sont passés à travers le déshumidificateur électronique interne 404 Shimadzu, un piège à eau au perchlorate de magnésium (lorsque l'analyse de l'azote 405 n'est pas effectuée), un piège à halogénures en cuivre, un 0,45 µm filtre à particules, puis 406 dans l'analyseur de gaz infrarouge non dispersif Shimadzu (NDIR). Le signal de CO_2 se traduit par un pic de 407 échantillons dans lequel la surface du pic est intégrée au logiciel chromatographique Shimadzu. 408

409 Analyse TDN - La teneur en TDN de l'eau de mer est définie de la même manière comme la concentration d'azote combiné 410 restant dans un échantillon d'eau de mer après l'élimination des particules d'azote.
Le 411 TDN est déterminé indépendamment via la méthode de combustion à haute température (Walsh, 1989) 412 sur un Shimadzu TOC modifié avec un analyseur Shimadzu TNM attaché. Le gaz vecteur est fourni à un débit de 413 168 mL/min et l'ozone (O_3) est généré par l'unité TNM à un débit de 0,5 L/min.

Machine Translated by Google

414 Des répliques (100µL) d'échantillon filtré sont injectées dans le tube de combustion chauffé à 720°C, 415 où le TN dans l'échantillon est converti en oxyde nitrique (NO). Le flux de gaz résultant est ensuite 416 passé à travers le déshumidificateur électronique interne Shimadzu, un piège à halogénures en cuivre, un 0,45
417 µm, et dans l'analyseur de chimiluminescence, où le gaz NO séché réagit avec O3 pour produire 418 un protoxyde d'azote excité. Le signal de fluorescence résultant est détecté par le détecteur de chimioluminescence Shimadzu 419 TNM. La zone de pic résultante est intégrée au logiciel chromatographique Shimadzu 420. Notez l'absence d'un piège à eau au perchlorate de magnésium dans cette configuration 421 car ce piège élimine le NO (voir ci-dessous, section 3.1). 422

423 Analyse couplée DOC/TDN - Une double méthode est possible en utilisant le logiciel Shimadzu pour fournir 424 une analyse DOC et TDN sur un échantillon simultanément. Un échantillon filtré est analysé pour chaque analyte 425 comme détaillé ci-dessus, avec le four COT réglé sur 720 °C, l'omission du piège à eau au perchlorate de magnésium 426 en ligne et chaque détecteur rapportant séparément. Les analyses couplées peuvent entraîner une contre-pression dans le système analytique qui peut affecter la qualité du pic NDIR ; ainsi, il est 428 recommandé que les analystes surveillent de près la qualité de la forme de pic de la sortie NDIR (DOC) 429 en mode de fonctionnement à double analyse.

430

431 3.1 Système Shimadzu HTC modifié pour l'optimisation du signal
432

Les utilisateurs de 433 doivent d'abord se référer aux manuels d'instruments du fabricant pour les détails sur le démarrage, le fonctionnement et la maintenance. Pour optimiser les échantillons d'eau de mer, les conditions de fonctionnement des analyseurs de COT 435 Shimadzu sont légèrement modifiées par rapport au système modèle du fabricant. 436

437 Le serpentin de condensation est retiré et l'espace de tête du piège à eau pure est réduit pour 438 minimiser l'espace mort du système. Le piège à eau pure est un réservoir en verre qui accumule 439 vapeur d'eau qui se condense à la sortie du tube de combustion. Ce réservoir peut être utilisé pour déterminer le blanc de l'instrument - s'il est correctement entretenu, cela peut donner des blancs équivalents à l'analyse d'injections d'eau ultra-pure en laboratoire. Cependant, nous ne recommandons pas cette option car 442 nous avons constaté que l'accumulation de sédiments dans ce piège peut endommager la seringue. De plus, 443 un échantillonnage fréquent du condensat de ce piège peut modifier l'espace "mort" dans le système 444 qui peut affecter la forme du pic et la cohérence des résultats tout au long d'une analyse. Nous avons constaté que le maintien d'un espace de tête réduit dans le piège à eau pure et le retrait du serpentin de condensation donnent une meilleure forme de pic. Voir l'annexe C pour plus de détails.

447

448 de carbone organique dissous (COD) nous 2/3 mmol kg-1 449 CO2, bicarbonate et carbonate. Le DIC est retiré de l'échantillon avant d'injecter l'eau 450 dans la colonne de combustion en acidifiant à un pH de 2-3 (HCl 4M, qualité ACS, Annexe B) et 451 en aspergeant avec du gaz vecteur sans CO2 pendant plusieurs minutes (c'est-à-dire , 3 mL d'échantillon aspergé pendant 1,5 minutes à un débit de 100 mL min-1
452). Après le barbotage, une aliquote d'échantillon (50 -200 µL
453 selon la concentration en COD) est injecté dans la colonne de combustion. Le carbone organique 454 est brûlé en CO2 et le gaz porteur déplace la vapeur d'eau résultante, les halogénures et le CO2 hors de la colonne à travers une série de pièges et de filtres afin de purifier le signal de CO2. 456

457 La vapeur d'eau interfère avec la détection NDIR et doit être éliminée. Après avoir traversé la colonne de combustion 458, le gaz vecteur est acheminé vers le déshumidificateur électronique Shimadzu, un refroidisseur refroidi Peltier 459 réglé à 1 °C, où une fraction importante de la vapeur d'eau se condense et est

Machine Translated by Google

460 retiré du flux de gaz. Nous avons constaté que l'ajout d'un piège à eau en ligne 461 contenant du perchlorate de magnésium Mg(ClO4)2 (annexe B) aide à éliminer davantage la vapeur d'eau 462, affine la forme du pic et minimise les pics de queue de la trace NDIR ; améliorant ainsi 463 la reproductibilité des injections. Pour les analyses de COD, le piège Mg(ClO4)2 doit être remplacé au moins tous les deux jours ou dès que le dessiccant apparaît saturé (voir l'annexe D pour les instructions 465). Notez que le piège Mg(ClO4)2 ne doit pas être inclus si le TDN est mesuré 466 simultanément car le Mg(ClO4)2 humide élimine le NO et interfère ainsi avec l'analyse du TDN. 467

468 Les halogènes libérés lors de la combustion de l'eau de mer peuvent également interférer avec la détection NDIR du 469 CO2; ainsi, il est impératif d'éliminer les halogènes du flux de gaz de post-combustion. Le piège à halogène Shimadzu propriétaire 470 (référence 630-00992) ou le barbotage du gaz dans une solution AgCl 471 sont des moyens efficaces d'éliminer les halogènes. Une alternative rentable consiste à emballer un piège à halogénure 472 avec de la laine de Cu (annexe B) et à le connecter en ligne juste après le piège à Mg(ClO4)2. La laine Cu 473 montrera des signes de décoloration après exposition aux halogènes ; il doit être changé lorsque la décoloration atteint 474 à moins de 2 cm de la sortie du piège (Annexe D). Il est recommandé de placer les pièges à 475 Mg(ClO4)2 et aux halogénures verticalement de façon à ce que le flux de gaz s'écoule vers le bas des pièges. 476

477 Avant d'entrer dans le NDIR, le gaz passe à travers un filtre à membrane (0,45 µm, Annexe B) pour 478 retirer les particules du gaz porteur. À l'aide d'un débitmètre numérique, il faut veiller à surveiller le débit du gaz vecteur avant et après le piège à particules pour s'assurer qu'il n'y a pas de réduction du débit. En cas de ce baisse de débit de plus de 3 mL min-1 à partir de 480 481 entrant dans la colonne le filtre doit être remplacé. 482

483 Il est recommandé de vérifier à chaque remplacement de la colonne le débit aux points 484 entrant dans l'orifice d'injection, à la base de la colonne, avant et après les pièges Mg(ClO4)2 et halogène 485 et avant et après le filtre à particules (Annexe C).
486

487 3.2 Gaz vecteur 488

489 Il existe plusieurs options concernant le gaz vecteur sans CO2 nécessaire pour faire fonctionner le système HTC, 490 mais une haute qualité est requise pour obtenir de faibles niveaux de fond dans le détecteur. Des gaz comprimés 491 tels que l'oxygène ou l'azote à ultra haute pureté (UHP 99,995 %) peuvent être utilisés. Si de l'air comprimé est 492 disponible, une option économique consiste à intégrer un générateur de gaz COT Parker Balston® dans la tuyauterie de gaz 493 du système HTC. Ce système utilise des technologies d'oxydation catalytique et d'absorption à variation de pression 494 pour éliminer les hydrocarbures et générer du gaz sans CO2. À long terme, l'option générateur de gaz 495 est une alternative stable et peu coûteuse aux bouteilles de gaz comprimé. Le gaz sans CO2 496 est utilisé à la fois comme gaz porteur et comme gaz d'aspersion et doit être fourni à une pression de 497 200-300 kPa. 498

499 3.3 Colonne de combustion

500 Shimadzu propose deux tailles de colonnes, une colonne de petit diamètre (18 mm ID x 20 mm OD, convient aux 501 TOC-V et TOC-L) et une colonne de grand diamètre (27 mm ID x 30 mm OD, TOC -L uniquement avec le kit d'adaptateur spécial 502) qui peut accueillir plus de charge de sel avant de changer ou de reconditionner 503 la colonne. D'après notre expérience, un système analytique correctement conditionné peut traiter 504 environ 30 à 36 échantillons d'eau de mer par analyse (sans compter les blancs, les étalons et 505 références d'eau de mer) avec le petit diamètre, et 42 à 48 échantillons d'eau de mer par analyse avec

Machine Translated by Google

506 la colonne de grand diamètre. Des comparaisons directes montrent que l'une ou l'autre configuration est acceptable pour 507 échantillons d'eau de mer (Figure C1). Après 4 à 5 cycles (~ 400 à 900 injections d'eau salée), avec l'un ou l'autre type de colonne 508, nous observons généralement une accumulation de sel dans la colonne entraînant une contre-pression du système qui se manifeste par une mauvaise forme de pic de la trace infrarouge non dispersive (NDIR) et ensuite mauvaise injection 510 et réplication de référence. Ainsi, il est recommandé que dans le cadre d'un traitement à haut débit d'échantillons d'eau de mer, le tube de combustion, le matériau de garnissage et divers pièges soient remplacés ou nettoyés sur une base hebdomadaire, comme décrit ci-dessous (voir l'annexe D pour un exemple de calendrier d'entretien préventif). 514

515 Les tubes de combustion sont constitués de verre de quartz qui peut être acheté auprès de Shimadzu 516 directement ou alternativement, si le chercheur a accès à un atelier de soufflage de verre ou à un fournisseur 517 préféré, le quartz peut être fabriqué en utilisant les dimensions de la figure C2. Voir l'annexe B pour 518 numéros de pièce associés.

519

520 Le garnissage de la colonne de combustion a également été légèrement modifié par rapport aux conseils du fournisseur : 521

522 Configuration de petite colonne - La petite colonne est remplie de fournitures répertoriées dans l'annexe B comme 523 suit (Figure C2) : Une couche unique de treillis de platine (Pt) de 13 x 13 mm est placée à la base de la colonne 524 pour supporter le lit de Pt- billes de catalyseur d'alumine. Des billes d'alumine-Pt de 2 mm de diamètre sont ajoutées à moins de 120 mm du haut de la colonne. Une couche supplémentaire de gaze de Pt, enroulée lâchement 526 en sphères de 5 mm, est placée en une seule couche au-dessus des billes d'alumine platinée. Ces sphères de Pt 527 remplissent trois fonctions : 1) elles fournissent une masse thermique solide qui permet une combustion rapide 528 de l'échantillon ; 2) la surface solide protège l'intégrité des billes d'alumine 529 sous-jacentes ; ainsi, en préservant la géométrie de la matrice et en empêchant la pulvérisation et les "trous de vers" 530 qui se développent si l'échantillon est injecté directement sur les billes d'alumine Pt ; et, 3) les plus grandes sphères de Pt 531 permettent au sel de pénétrer plus profondément dans le matériau de la matrice de la colonne, ralentissant ainsi le développement des bouchons de sel 532 tout en maintenant un bon écoulement de gaz pendant une plus longue période de temps. Notre expérience est que 533 l'ajout d'oreillers Pt améliore la forme du pic de la trace NDIR et la réplication des injections, et 534 prolonge la durée de vie de la colonne lors de l'analyse de l'eau de mer. Remarque : nous déconseillons 535 l'utilisation de laine de quartz pour séparer les couches de matériau de garnissage car il se dévitrifie lorsque le sel est chargé sur la colonne, créant des espaces vides ; ainsi, en changeant la géométrie du matériau de garnissage de la colonne 537 tout au long de sa durée de vie.

538

539 Configuration de la grande colonne - La grande colonne est garnie des composants répertoriés à l'annexe B 540 comme suit (Figure C2) : Un disque à mailles en céramique est placé à la base de la grande colonne pour supporter 541 le lit de billes de catalyseur Pt-alumine. Les billes d'alumine Pt de 5 mm de diamètre sont ajoutées à moins de 542 200 mm du haut de la colonne, et des billes d'alumine platinée de 2 mm de diamètre sont ajoutées au-dessus de 543 des plus grosses billes de catalyseur jusqu'à un niveau situé à 120 mm du haut de la colonne. . Le plus petit catalyseur est 544 puis surmonté de sphères 6-10 Pt comme décrit ci-dessus. 545

546 Les colonnes doivent être retirées et reconditionnées chaque semaine ou à chaque fois que des données de mauvaise qualité surviennent. 547 La colonne se dévitrifiera au fur et à mesure que le sel pénètre dans la matrice de quartz, devenant « crayeuse » et fragile 548 après un certain nombre de cycles de chauffage et de refroidissement ; ainsi, il faut prendre soin d'inspecter les colonnes pour 549 signes de faiblesse ou de fissures lors du reconditionnement. Le reconditionnement des colonnes comprend la suppression
550 Sphères de Pt, catalyseur et maille de la colonne, rinçage de la colonne de quartz et de tout le contenu de Pt 551 avec de l'eau ultra pure pour éliminer le sel, puis combustion de la colonne de quartz et du contenu de Pt à 450°C

Machine Translated by Google

552 pour sécher puis réemballer avec le contenu rincé. Le maillage et les sphères en platine peuvent être réutilisés pendant 4 à 6
553 semaines s'ils sont correctement nettoyés ; c'est-à-dire, faire tremper dans l'eau et agiter pour éliminer l'accumulation de sel.
Le catalyseur Pt alumina 554 devrait durer environ 12 à 16 jours d'analyse. Laissez toujours la colonne et son contenu 555 refroidir
avant de reconditionner ou de remballer les colonnes. L'annexe D fournit une description étape par étape du
reconditionnement de la colonne.
557
558 3.4 Détecteurs
559
560 Selon le manuel d'utilisation Shimadzu, la cellule NDIR des séries TOC-V et L réalise une détection (0,3 µmole C L^{-1}
561), le niveau de plus élevé pour la méthode d'oxydation catalytique par combustion 562 . Le système Shimadzu TNM utilise un
détecteur de chimiluminescence pour mesurer le signal excité 563 NO_2 créé en combinant le gaz NO, généré par HTC à 720 ºC,
avec O_3 à l'intérieur du 564
détecteur. Selon le fabricant, la limite de détection de chimiluminescence pour TN est ≤ 0,05 mg L^{-1}
565). (3,57 µmole N L^{-1}
566
567 3.5 Logiciel
568
569 L'analyseur de COT inclut le logiciel chromatographique Shimadzu conçu pour permettre le contrôle par PC 570 de l'ensemble
du système ; il comprend la programmation de l'échantillonneur automatique, les courbes d'étalonnage, l'acquisition et la sortie
d'affichage en temps réel, l'intégration de la zone de pic et les drapeaux de contrôle de qualité pour les données brutes. Les comptages
de surface brute 572 sont exportés sous forme de fichier texte délimité par des tabulations pour un traitement ultérieur et le calcul
de la concentration de carbone 573 et/ou d'azote.
574
575 4. Procédures opérationnelles
576
577 Les procédures décrites ci-dessous sont des recommandations basées sur la méthode HTC réalisée avec un système 578
Shimadzu TOC- VCSH ou TOC-LCSH . Les opérations sur d'autres instruments 579 commerciaux ou faits maison varieront.

580
581 Fonctionnement quotidien et procédures :
582 1) Préparation et entretien des instruments ; vides système
583 2) Préparation de la courbe standard
584 3) Matériaux de référence 585 4)
Échantillons inconnus
586 5) Exporter les données brutes/calculer la concentration de l'échantillon
587
588 4.1 Préparation des instruments et entretien quotidien ; vides système
589
590 L'état de préparation du système est évalué chaque jour avant l'analyse des échantillons. La ligne de base de l'instrument doit se
situer à 591 0 mV avant le démarrage, indiquant que le bruit électrique est minime et qu'aucun problème immédiat avec le 592
NDIR ou le générateur de gaz n'est évident. Le logiciel Shimadzu fournit un « moniteur 593 de fond » général pour indiquer
l'état de préparation de l'instrument (position et stabilité de base, températures du four 594 et du déshumidificateur). Si
la position de base ou les fluctuations dépassent les préréglages, l'instrument 595 indique automatiquement un état non prêt.

596

Machine Translated by Google

597 Le blanc du système est évalué en injectant un volume d'eau à faible teneur en carbone (LCW) identique au volume 598 utilisé lors de l'analyse de l'échantillon (100 µL) et en mesurant la surface du pic. Ce blanc représente 599 le signal CO2 de fond du système (catalyseur et tube de combustion) et doit être 600 soustrait de chaque échantillon analysé. La véritable eau vierge doit avoir un COD inférieur à la limite de détection 601. Shimadzu recommande que les blancs soient échantillonnés à partir du piège à eau pure interne pour que le 602 y parvienne, mais d'après notre expérience, cette opération modifie le "volume d'espace mort" dans le système analytique 603, modifiant la forme du pic et affectant le blanc de la machine au cours du 604. courir. Il est recommandé de générer de l'eau à blanc à l'aide d'un système d'eau ultrapure commercial 605 couplé à un kit d'oxydation UV (c'est-à-dire des systèmes Nanopure™ de résistance 18,2 MΩ avec une cartouche de matières organiques ultrabasse 606, une stérilisation UV et un filtre de 0,2 µm ou des systèmes MilliQ®). Le programme Hansell Lab at 607 608 material (CRM) et les concentrations internes de LCW peuvent être contre-vérifiées par rapport à cela.

L'Université de Miami fournit LCW (0-1 µmole C L-1) dans le cadre de leur référence consensuelle

609 L'ordonnée à l'origine de la courbe standard (faite dans le même LCW) fournit une évaluation 610 indépendante de la teneur en C ou TDN dans l'eau à blanc plus le « blanc machine ». 611

612 De l'eau vierge oxydée aux UV est générée quotidiennement et placée dans des bouteilles Pyrex® précombustées (500 - réservoir vierge). 613 Sur les systèmes Shimadzu TOC-V et l'échantillonneur automatique Teledyne Tekmar, un nombre illimité de prélèvements d'échantillons 615 à partir du réservoir, ce qui est nécessaire pour la colonne conditionnement et de nombreuses analyses de 616 blancs tout au long d'une série donnée. Pour prélever un échantillon du réservoir vierge, attribuez un échantillon 617 au flacon zéro dans le tableau d'échantillons Shimadzu ; cette bouteille peut être échantillonnée de nombreuses fois 618 tout au long d'une campagne d'analyse. Les valeurs à blanc du système varient d'un système TOC à l'autre en raison des configurations internes du 619 et de l'utilisation des colonnes. Voir l'annexe C pour un exemple de valeurs de blanc typiques 620 générées sur plusieurs systèmes TOC. Si le conditionnement d'une nouvelle colonne est suffisant, vide

621 pics diminueront et les zones de pics d'eau de mer se stabiliseront et seront hautement répétables (Figs. C6 et 622 C7). Nous passons généralement la majeure partie de la journée de travail à diagnostiquer l'état de préparation du système. Une fois les tâches de maintenance quotidiennes 623 terminées (voir l'annexe D), une série de 15 blancs est analysée à partir du port n° 1, 624 suivi de 15 autres échantillons où les blancs sont ensuite alternés avec de l'eau de mer (remplir plusieurs flacons 625 avec la même eau de mer et les placer sur échantillonneur automatique, prélever plusieurs fois dans chaque flacon). Une fois que 626 blancs et échantillons d'eau de mer répondent à ces critères, la colonne et le système sont prêts à fonctionner et 627 un ensemble d'échantillons avec des étalons, des blancs et des eaux de référence sont préparés pour une 628 analyse d'une nuit. 629

630 4.2 Courbe standard
631

632 DOC - Les systèmes sont standardisés quotidiennement avec une courbe d'étalonnage en quatre points de glucose ou d'hydrogénophtalate de potassium 633 (KHP) réalisée en LCW. Les concentrations standard de travail sont 634 réparties uniformément pour encadrer la plage dynamique des concentrations océaniques de COD (généralement 25, 50, 635 75, 100 µM C). 636

637 TDN - Une courbe d'étalonnage en cinq points du nitrate de potassium (KNO3) dissous dans LCW est utilisée 638 (généralement 3, 8, 16, 24 et 48 µM N) pour encadrer les plages de concentration océanique.
639

Les étalons 640 sont analysés au début de l'exécution de chaque journée, avant les échantillons, pour surveiller la réponse du système 641. Des étalons de travail sont préparés par gravimétrie chaque semaine. Il s'agit de 642 dilutions indépendantes préparées à partir d'une souche primaire concentrée, qui est faite mensuellement en

Machine Translated by Google

643 LCW. La courbe standard résultante est utilisée pour calculer les concentrations de DOC et de TDN dans les étapes de traitement post-644. Ce facteur de réponse quotidien doit être suivi pour chaque système utilisé et rarement 645 changements au cours de la durée de vie d'une colonne. Les modifications du débit à travers les colonnes et dans le 646 NDIR sont également surveillées car elles modifieront le facteur de réponse. Reportez-vous à la section 5 pour les directives détaillées de préparation de l'étalon 647.
648
649 4.3 Documents de référence
650
651 Un élément essentiel pour maintenir l'exactitude et l'intercomparabilité entre les laboratoires et 652 au sein des laboratoires au fil du temps est l'utilisation systématique de références d'eau de mer. Tous les échantillons doivent être 653 systématiquement comparés à un ensemble de références qui incluent ou ont été calibrés par rapport à 654 matériel de référence consensuel (CRM) comme celui fourni par le programme CRM de l'Université de Miami 655 (Hansel 2005). Ces CRM incluent l'eau de mer profonde, moyenne et de surface ainsi que les références LCW 656 qui sont calibrées par des analystes internationaux indépendants du DOM. Pour des raisons pratiques, il est 657 recommandé que les laboratoires individuels génèrent un ensemble de matériaux de référence « maison » dans de grands volumes 658 qui sont calibrés par rapport aux MRC. Un exemple de préparation de référence « maison » 659 pourrait inclure la collecte de 10 à 20 L chacun de filtré (GF/F) à partir d'un gradient vertical de DOM, c'est-à-dire : 660 eau de mer de surface, mésopélagique et bathypélagique, acidification à pH 2-3, et partitionnement en 661 plusieurs centaines de flacons en verre (35 ml) pour chaque profondeur. Alternativement, s'il est impossible d'accéder à de grands volumes d'eau de mer, un lot d'eau de mer artificielle peut être préparé, un composé de carbone organique 663 ajouté et acidifié, qui peut servir de référence « interne ». Toute eau de référence « maison » 664 doit être calibré régulièrement par rapport aux MRC pour s'assurer que la concentration en carbone reste stable 665 (à +/- 3 de la valeur calibrée). Stockées correctement, ces références restent stables pendant au moins un an. Il est recommandé que l'ensemble de références « maison », qui encadrent la plage dynamique de l'ensemble d'échantillons, soit analysé plusieurs fois au cours d'une analyse donnée (c'est-à-dire tous les 8 668 -10 échantillons) comme diagnostic de la stabilité du système. et l'assurance de la qualité des données. Ce La pratique consistant à utiliser des références « internes » étalonnées sur de longues périodes s'avère particulièrement utile pour assurer la comparabilité d'une série à l'autre. 671

672 4.4 Analyse des échantillons (méthode NPOC)
673
674 L'eau de mer recueillie dans des flacons en verre de 40 ml, acidifiée au moment de la collecte et stockée sous forme liquide 675 peut être chargée directement sur l'échantillonneur automatique. Il est d'usage dans nos laboratoires de n'échanger que les septa avant l'analyse, en remplaçant les septa non percés utilisés lors de la collecte par des septa percés qui sont utilisés (et réutilisés) uniquement pendant l'analyse sur l'instrument TOC. Lorsque l'analyse COT est terminée, les septa non percés sont remis dans le même flacon pour remettre les échantillons en stockage.
679 Cette séquence permet de conserver les septa non percés pour des prélèvements répétés après nettoyage.
680 Les échantillons congelés doivent être : d'abord entièrement décongelés à température ambiante (il ne doit pas rester de glace avant de procéder), soigneusement mélangés au vortex et transférés dans un flacon en verre si nécessaire. Si le transfert de l'échantillon 682 est nécessaire, il est recommandé d'utiliser des aliquotes de 1 à 2 ml d'eau d'échantillon pour rincer un flacon 683 brûlé 3 fois avant de le remplir à un minimum de 15 ml par flacon. Un volume d'échantillon de 15 684 ml permet plusieurs analyses sur un échantillon si nécessaire. 685

686 Les échantillons d'eau de mer "inconnus" doivent être analysés à l'aide de la méthode NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon 687) sur le système Shimadzu TOC. Voir le manuel de l'utilisateur de Shimadzu TOC pour 688 "Principes d'analyse NPOC" et "Informations techniques relatives à l'analyse" (zone de pic et

Machine Translated by Google

forme 689). Les utilisateurs peuvent définir des paramètres pour établir leur propre méthode ; voir le manuel de l'utilisateur Shimadzu TOC 690 pour des détails étape par étape sur la configuration de la méthode logicielle. Pour les échantillons d'eau de mer, l'option "meilleur 3 sur 691 5" du logiciel est couramment utilisée. Pour cette méthode, 3 ml d'échantillon pré-acidifié correspondent à 692 aspiré dans la seringue d'injection de 5 ml et aspergé pendant 1,5 minute à un débit de 100 ml min-1
693 avec du gaz sans CO2 (le temps d'aspersion doit être testé empiriquement). Des aliquotes de 100 µL d'échantillon sont 694 injectées dans le tube de combustion jusqu'à ce qu'au moins trois injections répétées respectent l'écart type de zone de pic (SD) spécifié par Shimadzu 695 de 0,1 ou un CV ≤ 2 % 696 atteint (les critères de , ou jusqu'à ce que cinq injections soient réplication sont appliqués séparément au DOC et au TDN) . La zone de pic DOC ou TDN 697 résultante est intégrée au logiciel chromatographique Shimadzu. Il est recommandé qu'une série d'analyses 698 soit organisée de manière à ce que tous les 8 à 10 échantillons inconnus soient encadrés par un ensemble de références (ou MRC) et de blancs « dans la maison 699 », et que le nombre total d'inconnus soit limité à un maximum de 700 de 30-36 par cycle (42-48 pour les grandes colonnes) pour éviter le colmatage de la colonne de quartz 701 pendant le cycle. Cette configuration offre également suffisamment d'espace pour les étalons, les références et les blancs sur l'échantillonneur automatique 702 à 68 emplacements. Voir l'annexe E pour un exemple de journal de bord d'exécution.
703

704 4.5 Exportation et traitement des données

705 Un exemple de post-traitement : corrections et calcul des concentrations
706

707 Il est recommandé d'examiner les pics du blanc, de la référence et de l'échantillon après chaque analyse pour rechercher 708 des anomalies. Si le cycle analytique s'est déroulé sans interruption ni erreur, alors les données de pic brutes 709 sont exportées pour le traitement final et QA/QC. Si une erreur ou une interruption est constatée, une analyse est interrompue et les échantillons sont réanalysés.
711

712 Les fichiers sont enregistrés sous forme de texte délimité par des tabulations et exportés depuis le logiciel Shimadzu pour un traitement ultérieur 713 hors ligne. Les données de pic brutes (surface) sont triées par ID d'échantillon et toutes les injections sont regroupées et 714 moyennées pour les échantillons vierges, standard, de référence et « inconnus ». Les injections signalées par le logiciel Shimadzu 715 comme valeurs aberrantes sont exclues des moyennes de zone, en maintenant 3 injections pour tout échantillon 716 donné. Un blanc machine moyen est déterminé pour tous les blancs tout au long de l'analyse d'une journée 717 (il s'agit généralement d'une moyenne d'au moins 10 à 20 blancs) et est soustrait de tous les échantillons, 718 étalons et références. Une analyse de régression linéaire est effectuée sur les étalons d'étalonnage 719 corrigés à blanc (étalons de glucose à 4 points ou KHP pour DOC ou étalons à 5 points KNO3 pour TDN).
720 Les courbes d'étalonnage ne sont pas forcées par zéro et doivent avoir un coefficient de corrélation ≥0,995.
721 La pente est utilisée pour calculer les concentrations d'échantillons à partir des zones de pic comme ci-dessous :
722

723 µmol C ou N par L = (surface moyenne de l'échantillon - surface moyenne à blanc de la machine) / (pente de la courbe standard 724)
725

726 Il est recommandé que les blancs soient analysés fréquemment tout au long d'une analyse comme diagnostic des performances du système 727 (reportez-vous à l'annexe E pour l'espacement de 10 à 20 blancs dans une analyse typique). Les blancs 728 pour chaque système doivent être évalués quotidiennement et les valeurs doivent rester à l'intérieur de (+/- 3) tout au long d'une analyse. Une dérive systématique ou un changement rapide des valeurs à blanc en dehors de cette plage au sein d'un essai donné ou entre des essais sur la durée de vie du tube de combustion indiquent un problème dans le tube de combustion, son matériau de garnissage, les pièges ou une obstruction dans le flux du gaz. Si 732 une dérive ou des décalages dans les valeurs à blanc sont détectés au cours d'une analyse, l'analyse doit être signalée comme 733 douteuse et réexécutée si nécessaire.
Le débit doit être vérifié pour déterminer si le colmatage ou

Machine Translated by Google

734 contre-pression dans le système s'est développée. Si le problème persiste, le tube de combustion, le matériau d'emballage 735 et les siphons doivent être remplacés.
736

Les références CRM 737 et/ou « internes » sont également utilisées pour évaluer les performances du système 738 analytique. Il est recommandé qu'un ensemble de références « internes », calibré par rapport aux MRC, soit exécuté 3-739 5 fois tout au long d'une analyse et moyenné. Si les références ne répondent pas aux valeurs étalonnées ou aux spécifications de stabilité 740 (à +/- 3 de la valeur étalonnée, et le CV quotidien pour chaque référence 741 doit être d'environ 2 %), alors un contrôle de maintenance doit être effectué sur le système analytique, le tube de combustion 742 et les pièges changés / reconditionnés si nécessaire, et la course répétée. Les 743 références doivent rester stables dans le temps et d'un système à l'autre. Il est recommandé que "dans la maison"
744 références doivent être calibrées par rapport au CRM environ toutes les 6 semaines. Il est également recommandé que 745 plusieurs ensembles de références « internes » soient préparés et stockés afin de maintenir des ensembles 746 qui se chevauchent de matériel calibré.
747

748 5. Normes
749

750 5.1 Fournitures
751

752 Il est essentiel d'avoir des concentrations précises de solutions étalons, et pour le COD et le TDN, des précautions 753 doivent également être prises pour éviter la contamination lors de la préparation des stocks. Pour cette raison, le verre 754 flacons (chauffés à 450°C pendant ≥ 4 h) sont utilisés pour préparer la solution mère primaire. Notez que la verrerie volumétrique 755 ne doit pas être utilisée pour préparer des étalons car une température élevée affectera la précision de la graduation volumétrique. Les composés standard secs doivent être conservés dans un dessiccateur 757 sous vide pour garantir la qualité. Les solutions sont préparées par gravimétrie à température ambiante 758 en utilisant des balances analytiques avec une résolution de 0,0001 g. Des stocks de travail de plus grand volume peuvent être préparés en diluant le stock primaire dans des bouteilles en verre brûlées en utilisant de l'eau ultra pure.
760

Les pipettes 761 utilisées pour toute préparation standard doivent être propres au COD (l'utilisation doit être limitée au COD 762 uniquement - ne jamais utiliser une pipette qui a été utilisée avec des fixateurs ou des substances volatiles). De plus, l'utilisation d'embouts de pipette non autoclavés est suggérée, car le processus de stérilisation peut entraîner la lixiviation 764 des matières organiques de la matière plastique. Toutes les pointes de pipette doivent être rincées avec du HCl 4 M avant la préparation de l'étalon 765.
766

767 5.2 Étalons primaires
768

769 DOC - L'hydrogénophtalate de potassium (KHP) ou le glucose de haute qualité (pureté ≥ 99,8 %) sont les composés de généralement utilisés comme étalon de carbone. A 10 mmol L-1 Le stock primaire C est préparé dans l'eau ultrapure 770 771 comme détaillé dans le SOP3.
772

773 TDN – Le nitrate de potassium de haute qualité (pureté ≥99,8 %) (KNO3) est recommandé comme étalon d'azote. A 10 mmol L-1 Le stock primaire de 774 N est préparé comme indiqué dans le SOP4.
775

776 5.3 Normes de travail
777

778 Les étalons de travail sont préparés en diluant le stock primaire aux concentrations souhaitées à l'aide d'un LCW à température ambiante. Au moins quatre concentrations différentes d'étalons de travail sont

Machine Translated by Google

780 approprié (en mettant entre parenthèses la plage de concentration d'échantillon attendue) et doit être analysé quotidiennement au 781 début de chaque analyse d'échantillon. Reportez-vous aux SOP3 et 4 pour un guide étape par étape sur la préparation de solutions standard 782 en utilisant du glucose et du nitrate de potassium comme exemples. 783

784 6. Contrôle de qualité
785

786 Afin de fournir à la communauté des mesures standard de la qualité analytique de la méthode 787 DOC et TDN HTC dans l'eau de mer, nous présentons ici des lignes directrices pour le contrôle de la qualité (CQ). Ce 788 consiste en (1) une démonstration initiale de la capacité du laboratoire (validation de la méthode) et (2) 789 lignes directrices pour évaluer les performances du laboratoire par l'analyse continue des blancs d'instruments, 790 normes d'étalonnage et du matériel de référence analysé comme échantillons. 791

792 6.1 Validation de la méthode
793

794 Tous les paramètres sont définis et calculés conformément aux recommandations de l'Union 795 internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) en établissant une approche uniforme pour 796 les caractéristiques de performance du processus de mesure chimique (IUPAC 1995).
797

798 Valeur critique (Lc) - Déterminée à l'aide de blancs (pour cette méthode, les blancs sont de l'eau ultrapure 799 800 selon provenant de systèmes NanopureTM avec cartouche à faible COT, lumière UV et filtre final de 0,2 µm) IUPAC 1995 (Equation 11):
801

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

802
803

804 blancs ont été analysés en double à des dates distinctes (un minimum de 30 blancs par jour sur 7 805 analyses pour le DOC, et > 20 blancs par jour sur 4 analyses pour le TDN). Voir l'annexe F pour plus de détails.
806

807 Limite de détection (DL) - La limite de détection de la méthode est établie à l'aide d'un échantillon d'eau dopé 808 à faible concentration comme dans l'IUPAC 1995 (équation 14) :
809

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

810
811

813 Pour cette méthode 25 µmol C L-1 échantillons pour DOC et 3 µmol N L-1 pour le TDN ont été préparés et 812 analysés à des dates distinctes (5 lots individuels sur 7 cycles pour le DOC et 4 lots sur 4 814 cycles pour le TDN). Voir l'annexe F pour plus de détails. La limite de détection doit être déterminée chaque année, 815 ou chaque fois qu'il y a un changement significatif dans la configuration ou la réponse de l'instrument.
816

817 Limite de quantification (LQ) – Exprimée à l'aide de l'écart type relatif par défaut (RSV) 818 de l'IUPAC de 10 % et en utilisant la norme d'étalonnage la plus faible (IUPAC 1995, équation 22) :

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

819
820 Pour cette méthode calculée en utilisant les normes d'étalonnage les plus basses (25 µmol C L-1 pour DOC et 3
821 µmol N L-1 pour TDN). Voir l'annexe F pour plus de détails.

Machine Translated by Google

822 Tableau 1 : Résultats de la validation de la méthode pour l'analyse du COD et du TDN dans l'eau de mer à l'aide de la méthode HTC 823.

Caractéristique	COD (µmol C L-1)	TDN (µmol N L-1)
Valeur critique (Lc)	2,5	0,5
Limite de détection (LD)	4,3	0,9
Limite de quantification (LQ)	11.6	2.0
Gamme d'échantillons d'eau de mer typiques	32 – 86	3 – 50

824 Remarque - les plages de concentration typiques de COD et de TDN dans l'eau de mer sont bien supérieures à Lc, LD et LQ

825 indiquant que la méthode HTC est appropriée pour les analyses de DOC et de TDN à des concentrations typiques 826 dans l'eau de mer.

827

828 6.1.2 Limites de qualité analytique

829

830 Précision – Évaluée par l'utilisation d'un matériau de référence consensuel comme contrôle (il n'y a pas de norme nationale ou internationale 831 pour le COD de l'eau de mer). La communauté a accepté le CRM distribué par 832 le Laboratoire Hansell, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science (RSMAS), 833 University of Miami. Les concentrations doivent rester dans la plage des valeurs consensuelles (comme 834 rapporté par Hansell Lab : https://hansell-lab.rsmas.miami.edu/ consensus-reference 835 material/index.html) à ± 2 % (pour le DOC) et ± 2-6 % pour le TDN (selon la plage de concentration du 836). Voir l'annexe G pour plus de détails.

837

838 Précision

839

840 Répétabilité – La meilleure précision interne pouvant être obtenue peut être évaluée par des observations répétées 841 de flacons d'échantillons répétés sur une courte période de temps. Les conditions telles que le type d'instrument et l'opérateur 842 doivent rester constantes. Voir l'annexe G pour plus de détails.

843

844 Reproductibilité - Le complément externe de la répétabilité, évalué en analysant 845 lots identiques d'échantillons avec la même méthode parmi différents laboratoires pour évaluer la reproductibilité des résultats. Cette méthode a utilisé des intercomparaisons effectuées sur des lots de 847 eaux de référence entre les laboratoires Carlson et Hansell DOM de 2018-2019. Voir l'annexe G.

848

849 Tableau 2 : Résumé des limites de qualité analytique pour l'analyse du COD et du TDN dans l'eau de mer à l'aide de la méthode HTC

	COD	TDN
Précision [plage]	±2 % [40-75 µmol C L-1]	±2 % [8-32 µmol N L-1] ±6 % [4-6 µmol N L-1]
Précision - répétabilité	±0,6 µmol C L-1	±0,6 µmol C L-1 ±0,7 µmol N L-1
Précision - reproductibilité [gamme basse/moyenne/haute]	@[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 Évaluation des performances du laboratoire
856 Comme indiqué dans les sections 4 et 5, l'utilisation de blancs, d'étalons d'étalonnage et de matériaux de référence 857 permet des contrôles continus des performances de l'instrument. Une fois que les exercices de validation ont été effectués et que la méthode a été établie dans un laboratoire, l'évaluation continue de la qualité des données doit avoir lieu fréquemment afin de maintenir un contrôle de qualité strict. Le tableau ci-dessous présente un résumé des recommandations pour évaluer les séries de données DOC et TDN à l'aide de la méthode HTC telle que présentée ici.

862

863 Tableau 3 : Critères et lignes directrices suggérés pour le contrôle de la qualité

Indicateur CQ	Acceptation/Action Limites d'action		Fréquence (par course)
Référence consensuelle Matériel (CRM)	La valeur doit se situer dans la plage consensuelle indiquée	Si le CRM ne fait pas partie du gamme rapportée, rediffusion	5 ampoules ou flacons de CRM par cycle d'étalonnage de référence. Doit se chevaucher avec de nouveaux lots de produits internes matériel de référence.
Référence interne Matériel (calibré par rapport au CRM)	à +/- 3 de la valeur calibrée	Si en dehors des 3 , rediffusion	Minimum 2 flacons de chaque deep & référence de surface par analyse, avec 2-3 observations par flacon.
Courbe d'étalonnage - Corrélation Coefficient (R)	≥0,995	Si <0,995, relancer	Courbe de 4 à 5 points sur toute la plage d'analyse (~25-100 µmol C L-1 pour DOC et ~3-50 µmol N L-1 pour TDN), analysée au début de l'analyse de chaque jour avant les échantillons

864

865 6.3 Assurance qualité (AQ)
866

867 Si une analyse satisfait aux spécifications de CQ décrites ci-dessus pour les performances analytiques, les données sont 868 acceptés et examinés plus en détail dans le contexte de la collecte et des métadonnées supplémentaires disponibles. Si l'exécution n'a pas satisfait à ces exigences initiales, le système est vérifié et l'exécution entière est répétée. 871

872 6.3.1 Compilation et évaluation des données GO-SHIP
873

874 Pour GO-SHIP, les données DOM sont compilées à l'aide des journaux de bord et fusionnées avec des fichiers de données de bouteilles 875 contenant toutes les autres données chimiques et physiques disponibles, puis tracées dans Ocean Data View 876 (Schlitzer, R., Ocean Data View, https: // odv.awi.de, 2021). Les graphiques initiaux des profils verticaux et / 877 ou les graphiques de contour sont utiles pour identifier les valeurs aberrantes potentielles. Tous les échantillons en dehors d'une plage raisonnable de 878 pour les valeurs océaniques de COD/TDN sont signalés comme potentiellement contaminés ou suspectés de 879 880 erreur de manipulation (valeurs <30 ou >90 µmol C kg-1 , <3 ou >50 µmol N kg-1).

881 Les échantillons signalés sont soit comparés à des réplicats, soit réanalysés pour confirmation. Si des erreurs d'analyse sont suspectées, des profils entiers ou des sous-ensembles d'échantillons (y compris la valeur problématique et les échantillons environnants) sont réanalysés. Lors de la réanalyse de l'échantillon, si les spécifications analytiques sont respectées et que les données restent anormalement élevées ou basses, les données sont signalées mais signalées comme douteuses ou mauvaises selon les codes d'indicateur de qualité WOCE (tableau 4).
886

Machine Translated by Google

887 Tableau 4. Codes de qualité des données des paramètres des
bouteilles WHP 888 (https://www.nodc.noaa.gov/woce/woce_v3/wocedata_1/whp/exchange/exchange_format_desc.htm)

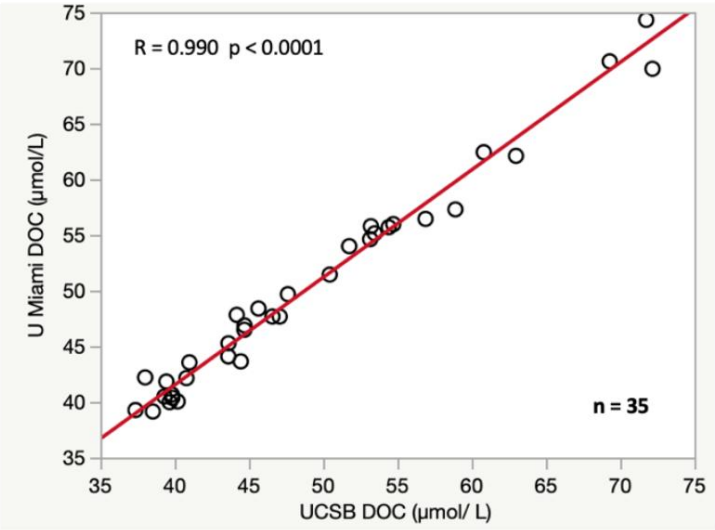
WHP bottle parameter data quality codes	Description
1	Sample for this measurement was drawn from water bottle but analysis not received. Note that if water is drawn for any measurement from a water bottle, the quality flag for that parameter must be set equal to 1 initially to ensure that all water samples 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 Comparaisons de données interlaboratoires

892 Il est recommandé que les échantillons et les références soient périodiquement partagés entre les groupes analytiques
893 pour assurer la comparabilité interlaboratoires. La figure 1 est un exemple d'intercomparaisons entre les laboratoires 894
University of Miami et UCSB DOM.

895



Intercept	Slope	LowerCL	UpperCL	Alpha
2.886968	0.96601	0.919523	1.014848	0.05000

896

897 Figure 1. Résultats des comparaisons interlaboratoires menées entre l'UCSB et l'Université de 898 Miami entre 2017
et 2018. Les échantillons comprennent des comparaisons de CRM, des références internes et 899 profils de terrain
collectés à divers endroits dans les océans Pacifique et Atlantique. Les échantillons étaient

Machine Translated by Google

900 répartis également entre les groupes pour analyse. Le coefficient de corrélation montre une forte relation 901 entre les données UCSB et UMIAMI (R = 0,990, p < 0,001). La régression orthogonale 902 (variances univariées, prin comp) utilisant le logiciel JMP (JMP®, Version <15>. SAS Institute Inc., 903 Cary, NC, 1989–2021) donne un intervalle de confiance de 0,919-1,015 pour la pente, qui inclut 1,0 904 et montre une forte concordance entre les valeurs rapportées par chaque laboratoire sur une large 905 plage dynamique, donnant confiance dans des résultats exacts et précis pour les données GO-SHIP collectées 906 et analysées comme décrit dans ce guide des meilleures pratiques. 907

908 7. Documents

909

910 7.1 Rapports d'analyse DOM

911 Voici des exemples de métadonnées incluses dans les rapports de croisière GO-SHIP DOM :

912 • Désignation de la croisière et chercheur(s) principal(aux)

913 • Noms et affiliations des techniciens qui ont collecté des échantillons de DOM en mer

914 • Nombre de stations occupées et d'échantillons collectés (fréquence d'échantillonnage)

915 • Procédures d'échantillonnage et de stockage

916 • Noms et affiliations des techniciens qui ont analysé les échantillons de MOM à terre

917 • Nombre d'échantillons analysés

918 • Méthodes d'analyse (matériel & méthodologie)

CRM) • Procédures de traitement des données et contrôle qualité (calculs, exactitude, précision 919 920 et limites de détection, informations

921 • Tous les détails des problèmes ou des dépannages survenus avec l'échantillonnage ou

922 analyse

923 • Références scientifiques

924

925 7.2 Fichiers de données de bouteilles

926

927 Les données de l'analyse DOM (DOC et TDN) sont fusionnées avec les fichiers d'échange de bouteilles du CCHDO basés 928 sur les identifiants d'échantillon (station/coulée/profondeur/identifiant de bouteille).

929

930 Une fois les données fusionnées avec d'autres paramètres chimiques dans le fichier de la bouteille, les composés organiques dissous 931 - NO_3^- - NO_2^- l'azote (DON) est calculé comme la différence entre le TDN et le DIN [NH_4^+].

Comme le 932 DON est une variable dérivée, il n'est pas déclaré (c'est-à-dire qu'il n'est pas inclus dans le fichier des bouteilles).

933

934 Les résultats finaux sont rapportés en unités de µmol kg-1 . Si possible, mesure directe de la salinité de l'échantillon 935 et la température analytique sont utilisées pour calculer la densité moyenne de l'eau de mer. En pratique, nous avons constaté 936 que l'application d'une densité moyenne d'eau de mer de 1,027 kg m-3 à la colonne d'eau de l'océan ouvert 937 échantillons de MOM, par rapport à la mesure directe de la densité de l'échantillon, donne une différence inférieure à 0,01 µmole kg-1 938 (c'est-à-dire moins que la résolution analytique). Cependant, lorsque la salinité et une température de laboratoire analytique moyenne sont disponibles ou dans les régions où la salinité varie fortement, une correction de densité plus précise est déterminée et appliquée pour chaque échantillon. Chaque paramètre comprend 941 un champ pour les drapeaux de contrôle de qualité. 942

943

944

945

Machine Translated by Google

946 références
947

948 Aluwihare, LI, et Meador, T. (2008). "Composition chimique de l'azote 949 organique dissous marin", dans Nitrogen in the Marine Environment, eds DG Capone, DA Bronk, MR
950 Mulholland et EJ Carpenter (Burlington, MA : Academic Press), 95–140.
951

952 Benner R. et Strom, M. (1993). Une évaluation critique du blanc analytique associée à 953 mesures de COD par oxydation catalytique à haute température. Mar. Chem. 41, 153-160.
954

955 Bronk, DA (2002). « Dynamics of DON », dans Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic 956 Matter, 1re éd., édité par DA Hansell et CA Carlson (Academic Press, San Diego, CA), 957 153–247.

958

959 Carlson, CA, Ducklow, HW et Michaels, AF (1994). Flux annuel de carbone organique 960 dissous de la zone euphotique du nord-ouest de la mer des Sargasses. Nature 371, 405–408.
961

962 Carlson, CA, Ducklow, HW, Hansell, DA et Smith, WO (1998). Répartition du carbone organique 963 lors des efflorescences phytoplanctoniques printanières dans la polynie de la mer de Ross et la mer des Sargasses.
964 Limnologie et océanographie 43, 375-386.
965

966 Carlson, CA, Hansell, DA, Nelson, NB, Siegel, DA, Smethie, WM, Khatiwala, S., Meyers, 967 MM et Halewood, E. (2010). Exportation de carbone organique dissous et reminéralisation subséquente dans les domaines mésopélagiques et bathypélagiques du bassin nord-atlantique. Deep 969 Sea Res. II 57, 1433-1445.

970

971 Cauwet, G. (1978). Chimie organique des particules d'eau de mer. Concepts et développements.
972 Oceanologica Acta 1(1). 99-105.
973

974 Eppley, RW, Stewart, E., Abbott, MR et Owen, RW (1987). Estimation de la production océanique 975 à partir de la chlorophylle dérivée par satellite : informations tirées de l'ensemble de données Eastropac. Oceanologica Acta SP, 976 109-113.
977

978 Fasham, MJR, Balino, BM, Bowles, MC, Anderson, R., Archer, D., Bathmann, U., Boyd, P., 979 Buesseler, K., Burkill, P., Bychkov, A., Carlson , C., Chen, CTA, Doney, S., Ducklow, H., 980 Emerson, S., Feely, R., Feldman, G., Garcon, V., Hansell, D., Hanson, R., Harrison , P., Honjo, 981 S., Jeandel, C., Karl, D., Le Borgne, R., et al. (2001). Une nouvelle vision de la biogéochimie océanique 982 après une décennie de Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS). Ambio 30 (SPEC. ISS. 10), 4-31.
983

984 Hansell, DA (1993). Résultats et observations de la mesure du COD et du DON à l'aide de 985 techniques de combustion catalytique à haute température. Mar. Chem. 41, 195-202.
986

987 Hansell, DA (2005). Programme de matériaux de référence de carbone organique dissous. Eos, Transactions,
988 American Geophysical Union 86 (35), 318.
989

990 Hansell, DA, et Carlson, CA (1998). Gradients océaniques profonds des concentrations de carbone organique 991 dissous. Nature 395, 263-266.

Machine Translated by Google

992 Hansell, DA, Carlson, CA, Repeta, DJ et Shlitzer, R. (2009). Matière organique dissoute dans 993 l'océan : Une controverse stimule de nouvelles idées. Océanographie 22, 202-211.
994

995 Hansell, DA, Carlson, CA et Schlitzer, R. (2012). Élimination nette des principales fractions de carbone organique 996 marins dissous dans l'océan souterrain. Cycles biogéochimiques mondiaux, 26(1), 997 [GB1016].
998

999 Union internationale de chimie pure et appliquée. (1995). Nomenclature dans l'évaluation de 1000 méthodes analytiques, y compris les capacités de détection et de quantification (IUPAC 1001 Recommendations 1995). Pur & Appl. Chem., 67 (10), 1699-1723.
1002

1003 Knap, A., Michaels, A., Close, A., Ducklow, H. et Dickson, A. (1996). Protocoles pour les mesures de base de l'étude conjointe sur les flux océaniques mondiaux (JGOFS) en 1004. JGOFS, Réimpression des manuels de la COI et des guides 1005 n° 29, UNESCO 1994.
1006

1007 Letscher, RT, Hansell, DA, Carlson, CA, Lumpkin, R., & Knapp, AN (2013). 1008 azote organique dissous dans l'océan de surface mondial : distribution et devenir. Global Biogeochemical 1009 Cycles, 27, 141-153.

1010

1011 MacKenzie, FT (1981). "Cycle mondial du carbone : quelques puits mineurs pour le CO2." Dans Flux of Organic 1012 Carbon by Rivers to the Ocean (GE Likens, FT MacKenzie, JE Richey, JR Sedell et K. 1013 K. Turekian, éd.), 360-384. Département américain de l'énergie, Washington, DC.
1014

1015Mopper, K., et Qian, J. (2006). Analyse de l'eau : déterminations du carbone organique. Encyclopédie 1016 de chimie analytique, en ligne © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.
1017

1018 Novak, MG, Cetinić, I., Chaves, JE et Mannino, A. (2018). L'adsorption du carbone organique 1019 dissous sur des filtres en fibre de verre et son effet sur la mesure du carbone organique 1020 particulaire : un exercice de laboratoire et de modélisation. Limnol. Oceanogr. : Méthodes. 16, 356-366. 1021

1022 Peltzer, ET, et Brewer, PG (1993). Quelques aspects pratiques de la mesure du COD – échantillonnage de 1023 artefacts et problèmes analytiques avec des échantillons marins. Chimie marine 41(1-3), 243-252.
1024

1025 Ridgwell, A., et Arndt, S. (2014). « Why Dissolved Organics Matter: DOC in Ancient Oceans 1026 and Past Climate Change », dans Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter, 1re éd., 1027 édité par DA Hansell et CA Carlson (Academic Press, San Diego, CA), 1-19 .
1028

1029 Schlitzer, R. (2021). Vue des données océaniques, https://odv.awi.de.
1030

1031 Sharp, JH (1993). La controverse sur le carbone organique dissous : une mise à jour. Océanographie 6, 45 – 1032 50.
1033

1034 Sharp, JH, Benner, R., Bennett, L., Carlson, CA, Fitzwater, SE, Peltzer, ET, Tupas, LM 1035 (1995). Analyses du carbone organique dissous dans l'eau de mer : la comparaison des méthodes JGOFS EqPac 1036. Mar. Chem. 48, 91-108.
1037

Machine Translated by Google

1038 Sharp, JH, Carlson, CA, Peltzer, ET, Castle-Ward, DM, Savidge, KB et Rinker, KR 1039 (2002a). Interétalonnage final de la large communauté de carbone organique dissous et utilisation préliminaire des matériaux de référence 1040 DOC. 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. et Doval, MD (2002b). Une comparaison préliminaire des méthodes pour 1044 la mesure de l'azote organique dissous dans l'eau de mer. Mar. Chem. 78(4), 171-184.
1045 Tappin, AD, Nimmo, M. (2019). “Analyse de l'eau | Eau de mer : organique dissoute
1046 Carbone. Dans Encyclopedia of Analytical Science (3e éd.), Éditeurs : 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. et Waniek, JJ (2007). Détermination du carbone organique particulaire (POC) 1051 dans l'eau de mer : L'importance méthodologique relative des gains et pertes artificiels dans deux
1052 techniques à base de filtres en fibre de verre. Chimie marine 105, 208–228. 1053

1054 Walsh, TW (1989). Azote total dissous dans l'eau de mer : une nouvelle méthode de combustion à haute température 1055 et une comparaison avec la photo-oxydation. Chimie marine 26, 295-311.
1056
1057 Williams, PM, et Druffel, ERM (1987). Radiocarbone dans la matière organique dissoute dans le centre de l'océan Pacifique Nord 1058. Nature 330, 246-248.
1059
1060 Williams, PM, et ERM Druffel. (1988). Matière organique dissoute dans l'océan : Commentaires 1061 sur une controverse. Océanographie 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 Annexe A

1085 Résultats expérimentaux : collecte et stockage des échantillons. Effets du type de bouteille, de la manipulation et des conditions de stockage sur les échantillons de MOM.

1087

1170 Comme indiqué dans la section 2 de ce manuel, des techniques d'échantillonnage et une manipulation appropriées sont essentielles pour fournir des données de haute qualité. Une série de tests a été menée à l'UCSB pour mettre en évidence certaines sources d'erreur 1090 courantes et donner un aperçu de nos recommandations méthodologiques.

1091

1092 Sélection des bouteilles d'échantillons 1093 Des tests ont été effectués pour comparer des échantillons de carbone organique dissous (COD) stockés 1094 congelés ou acidifiés/à température ambiante dans des bouteilles en verre ou en plastique (PC = polycarbonate, HDPE = polyéthylène haute densité). Toute la verrerie a été précombustée et toutes les bouteilles en plastique ont été lavées à l'acide 1096 avant la collecte. Des échantillons ont été prélevés via une bouteille Niskin dans la mer des Sargasses en septembre 1097 2012 et analysés à l'UCSB dans le mois suivant la collecte. Aucune différence systématique n'a été résolue pour la mesure du COD en vrac entre les types de bouteilles lorsqu'elles étaient correctement nettoyées ou si un échantillon était stocké congelé ou acidifié à température ambiante (Figure A1). Étant donné que la combustion du verre 1100 est la méthode la plus simple pour s'assurer que les récipients de stockage peuvent être rendus sans matières organiques, et que les 40 flacons de borosilicate de 1101 ml peuvent être chargés directement sur l'échantillonneur automatique Shimadzu (minimisant davantage la manipulation du 1102), il est recommandé d'utiliser du verre borosilicate flacons lorsque cela est possible sur le plan logistique. Des bouteilles en PEHD et en PC correctement nettoyées sont des alternatives acceptables et peuvent être plus robustes pendant le transport d'échantillons, mais en raison de problèmes de lixiviation des matières organiques du plastique lorsqu'elles sont en contact avec de l'acide pendant de longues périodes, le verre est le type de bouteille préféré.

1106

1107

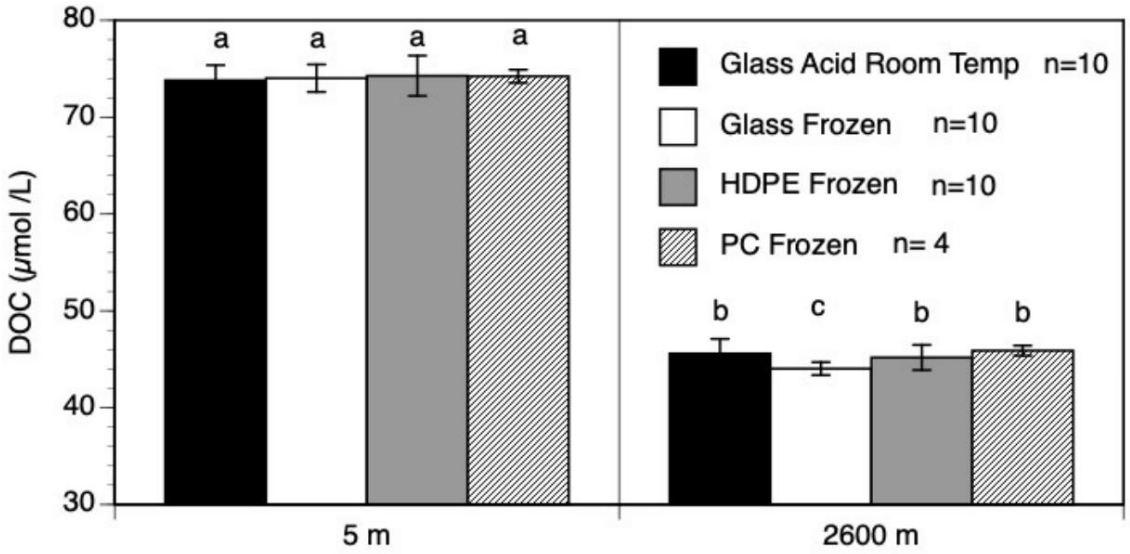


Figure A1. Comparaison des échantillons de COD (filtrés GF/F) stockés congelés vs acidifiés/à température ambiante dans différents types de bouteilles. Les barres d'erreur représentent l'écart type. Les lettres qui sont différentes indiquent une différence statistique à l'aide d'un test de Tukey-Kramer après que des analyses de variance ont été effectuées (α = 0,05).

1108

Machine Translated by Google

1109 Filtration
1110
1111 La filtration est une étape nécessaire pour assurer la séparation des particules des matières organiques dissoutes.
1112 Cependant, la filtration ajoute une étape de manipulation supplémentaire qui peut entraîner une contamination si 1113 elle n'est pas effectuée correctement. En raison du potentiel de contamination pendant l'échantillonnage, certaines études dans 1114 systèmes oligotrophes renoncent à la filtration et seul le carbone organique total (COT) est analysé car le COT est souvent impossible à distinguer du COD dans la précision analytique (Mopper et Qian, 2006) dans ces 1116 systèmes. Cependant, le POC peut devenir quantitativement important dans les eaux de surface des systèmes côtiers ou eutrophes qui présentent une productivité élevée. La figure A2 présente les profils verticaux du COT et du COD 1118 mesurés dans des régions contrastées telles que l'océan Austral (A) par rapport à la mer oligotrophe des Sargasses 1119 (B) et illustre l'erreur de méthode par rapport à l'erreur qui serait introduite en utilisant le COT 1120 plutôt que le COD dans de tels paramètres.

1121

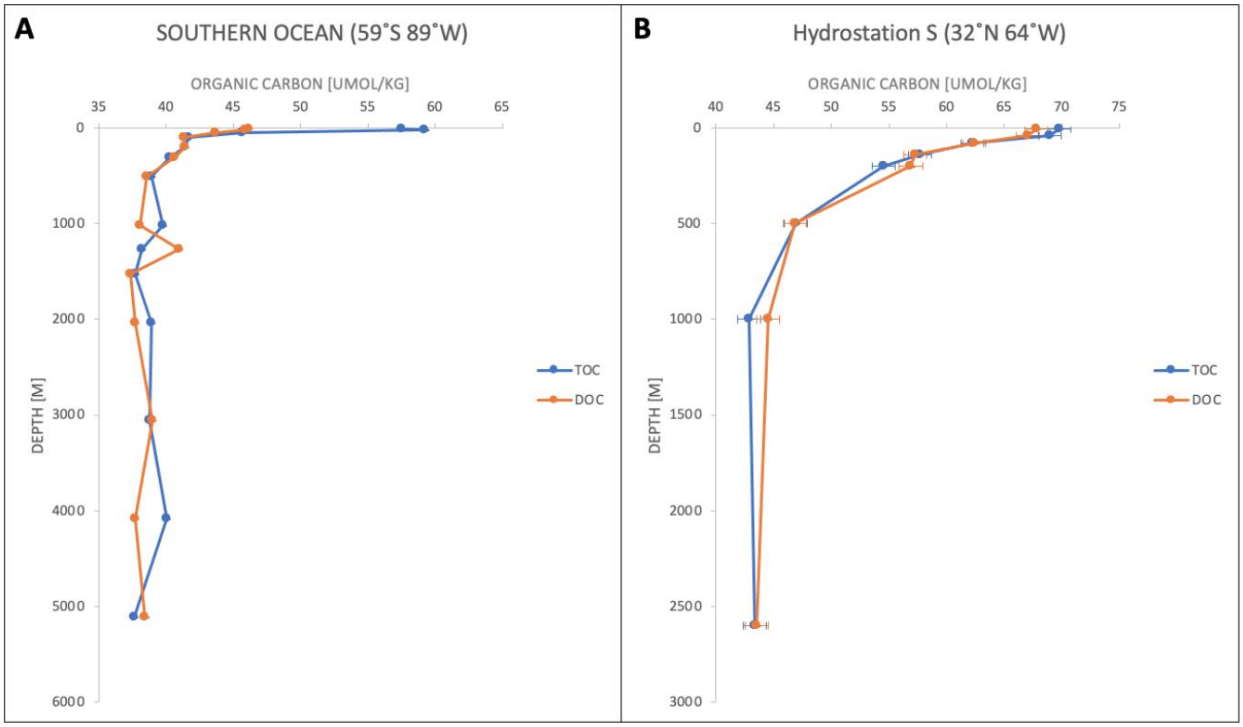


Figure A2. Profils verticaux du COT et du COD dans les régions présentant une productivité de surface élevée (A) par rapport à un cadre oligotrophe (B). Dans (B), les barres d'erreur représentent l'écart type des échantillons en triple, tandis que dans (A), seuls des flacons simples ont été collectés en raison de contraintes d'échantillonnage.

1122

1123 Évaluation du potentiel d'extraction du COD par filtration GF/F - Comme décrit dans le document, pour 1124 minimiser la manipulation, nous recommandons que la filtration soit effectuée en ligne via une filtration par gravité à travers un 1125 filtre en fibre de verre brûlé lorsque cela est possible. La combustion des filtres en fibre de verre crée des sites 1126 actifs qui peuvent absorber la DOM, ce qui soulève des questions quant à savoir si l'élimination de la matière organique de la mesure 1127 de COD en vrac a été soulevée (Novak et al., 2018; Turnewitsch et al., 2007) . Pour tester 1128 si la sorption de DOM sur le filtre GF/F a conduit à une élimination résoluble (extraction) du carbone 1129 organique du filtrat DOC en vrac, une expérience a été menée à l'UCSB. Première eau de mer côtière

Machine Translated by Google

1130 a été filtré à travers une membrane filtrante en polyéthersulfone (PES) de 142 mm 0,2 um prérincée, pour éliminer les particules organiques, et recueilli dans une tourie en polycarbonate (PC) nettoyée à l'acide. Le filtrat 1132 a été partagé en quinze flacons et immédiatement acidifié (DOC initial). Ensuite, le filtrat 1133 de 0,2 µm a été filtré à différents volumes d'une bonbonne à travers un filtre GF/F brûlé de 47 mm (dans un porte-filtre 1134 PC) pour évaluer si l'extraction du COD pouvait être résolue. L'eau a coulé 1135 en continu de la bonbonne à travers le filtre GF/F et le filtrat a été collecté dans une série 1136 de flacons de borosilicate de 40 ml (après rinçages) après que divers volumes allant de 60 à 730 ml 1137 aient traversé le filtre GF/F (DOC filtré GF/F). Le volume total d'eau qui a traversé le 1138 GF/F à chaque point d'échantillonnage a été pris en compte. Le processus a été effectué un total de trois 1139 fois avec un GF/F brûlé à chaque fois. Tous les échantillons filtrés GF/F ont été acidifiés et stockés à 14 °C avec les contrôles DOC initiaux jusqu'à ce que l'analyse soit effectuée dans la semaine suivant la collecte. Les résultats n'ont montré aucune différence résoluble dans les concentrations de COD en vrac entre le filtrat de 0,2 1142 µm qui n'avait pas été exposé aux sites actifs GF/F (DOC initial) et le filtrat de 0,2 um que 1143 avaient été exposés aux sites actifs filtrés GF/F après divers volumes de filtration (GF/F filtré 1144 DOC) (Figure A3). Ainsi, les résultats suggèrent que la sorption du COD sature rapidement les sites actifs sur les filtres en fibre de verre (c'est-à-dire pendant la durée du rinçage du filtre et du rinçage des flacons) et ne conduit pas à un décapage résoluble du filtrat de COD en vrac (Figure A3).
1147
1148

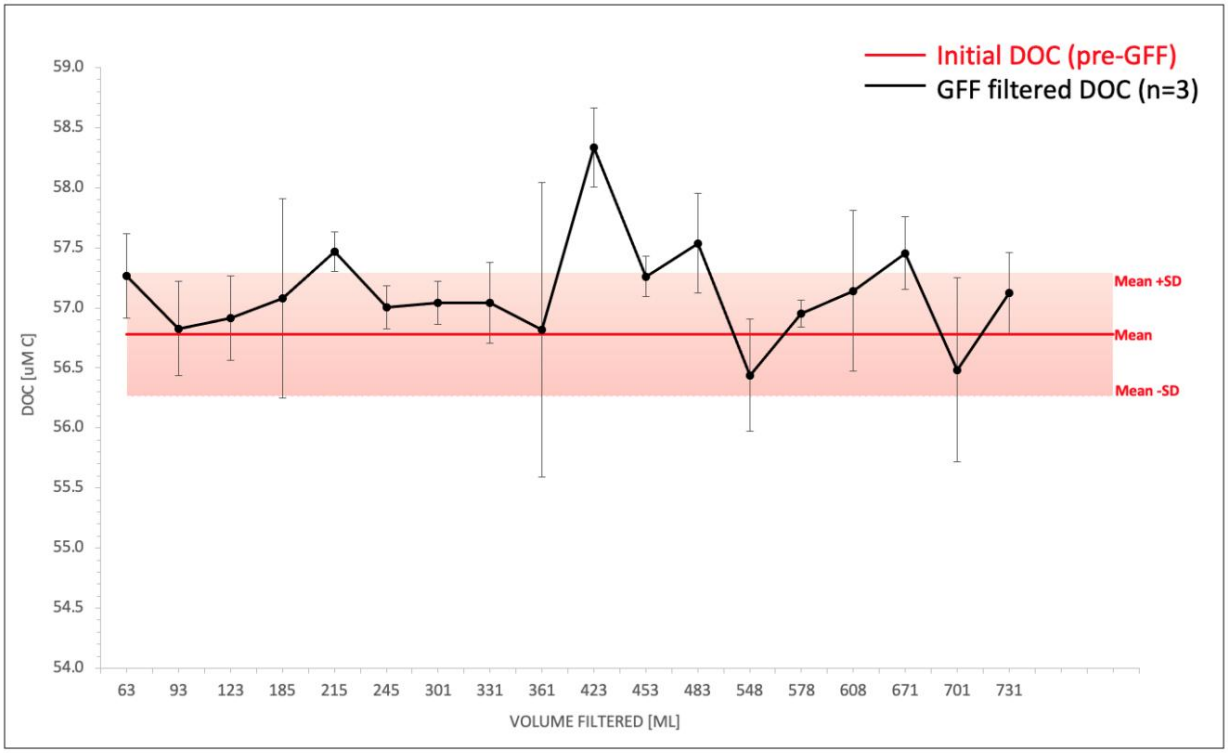


Figure A3. Test de filtration montrant aucune perte résoluble dans les concentrations de COD entre le filtrat de 0,2 µm qui n'avait pas été exposé à des sites actifs GF/F brûlés et le filtrat de 0,2 µm qui avait été exposé (filtré) à des sites actifs de filtres GF/F brûlés à des volumes de filtration de 60 - 730 ml. Les barres d'erreur représentent l'écart type des résultats expérimentaux répétés trois fois avec le même filtrat de 0,2 µm et trois filtres GF/F différents.

Machine Translated by Google

1149 Précautions de manipulation des bouteilles

1150 La figure A4 montre l'importance de ne pas trop remplir les bouteilles d'échantillon. La congélation conduit à une stratification 1151 des concentrations de COD et de la salinité dans la bouteille d'échantillon (panneau A). Dans les cas 1152 où les échantillons étaient trop remplis (plus que les ¾ pleins recommandés) et congelés (panneau B), une 1153 perte de saumure riche en COD à partir des filetages du bouchon a été observée (C) ; ainsi, diluer les concentrations de DOC 1154 dans la bouteille ou le flacon de collecte (panneau C). Il est donc essentiel de ne jamais trop remplir un conteneur d'échantillons 1155 avant la congélation, et lors de la décongélation, il est tout aussi important de bien mélanger les échantillons 1156 via un vortex avant l'analyse.

1157

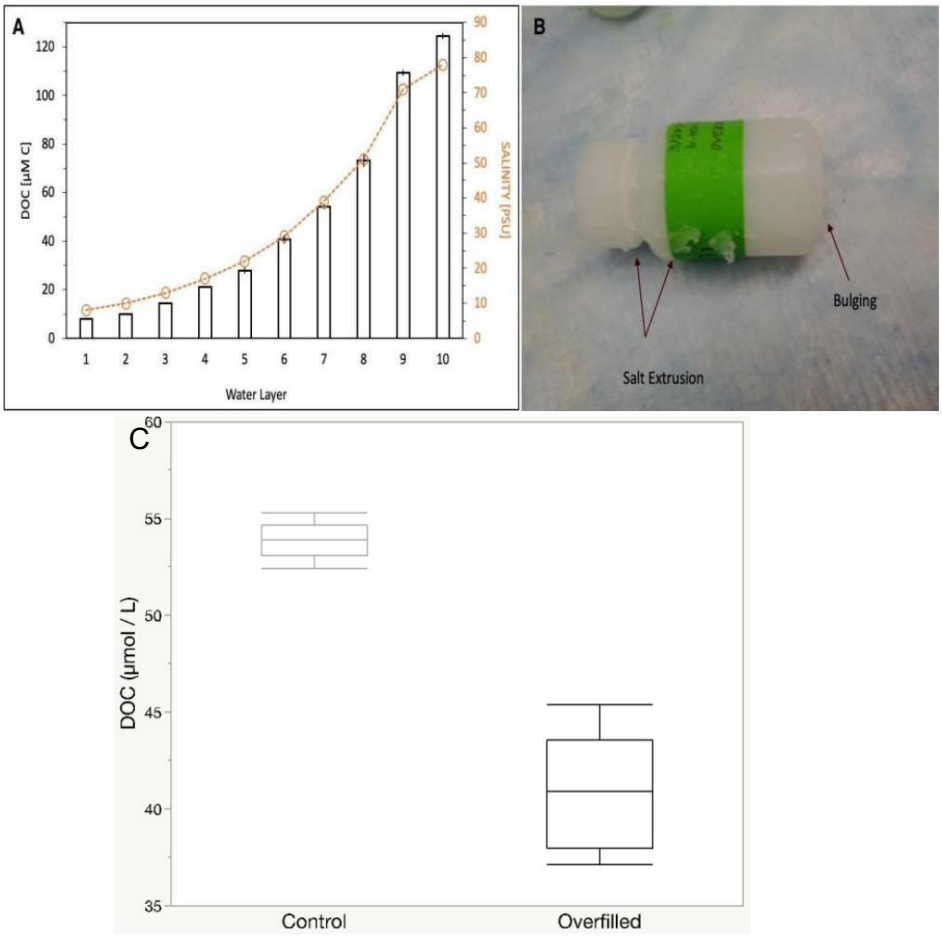


Figure A4. L'effet de la congélation sur la salinité et les gradients de COD dans les échantillons congelés et l'impact potentiel du remplissage excessif des flacons congelés. (A) Des bouteilles de 2 litres ont été remplies d'eau de mer et congelées pendant la nuit, puis placées sur la paillasse et laissées décongeler sans mélange. Des couches séquentielles de 150 ml ont été doucement aspirées par le haut et des mesures de salinité et de COD pour chaque couche ont été effectuées. Les cercles oranges indiquent la salinité de chaque couche et les colonnes représentent la concentration de COD dans chaque couche. Les barres d'erreur représentent l'écart type. (B) Exemple d'une bouteille en PEHD trop remplie, montrant le sel accumulé sur les filets et le long du côté lorsque de l'eau riche en DOC à haute salinité a été expulsée lors de la congélation. (C) Comparaison de la concentration de COD dans les bouteilles stockées congelées aux ¾ pleines (témoin ; n = 5) et trop remplies (comme indiqué dans le panneau B ; n = 5). Les données démontrent qu'un remplissage excessif peut entraîner le déplacement de la saumure du conteneur de stockage, entraînant avec lui une concentration élevée de COD et entraînant une faible concentration dans le volume restant dans le conteneur.

Machine Translated by Google

1158 Des tests supplémentaires ont souligné l'importance de petits détails tels que le bon scellement des flacons en verre.
1159 La figure A5 montre les concentrations de COD pour les échantillons d'eau de mer en haute mer qui ont été reçus à notre
1160 installation pour analyse. A réception il a été constaté que certains des flacons en verre borosilicaté contenaient 1161 septa qui avaient déjà été percés (a), laissant les échantillons exposés lors de l'expédition et 1162 stockage, ou que les septa étaient à l'envers dans le bouchon, laissant les septa côté silicone face à l'échantillon 1163 plutôt qu'au côté téflonné (b). Des échantillons répétés avec des septums intacts et correctement orientés ont ensuite été analysés, révélant le niveau de contamination qui peut résulter d'une mauvaise fermeture des bouteilles d'échantillons. 1166

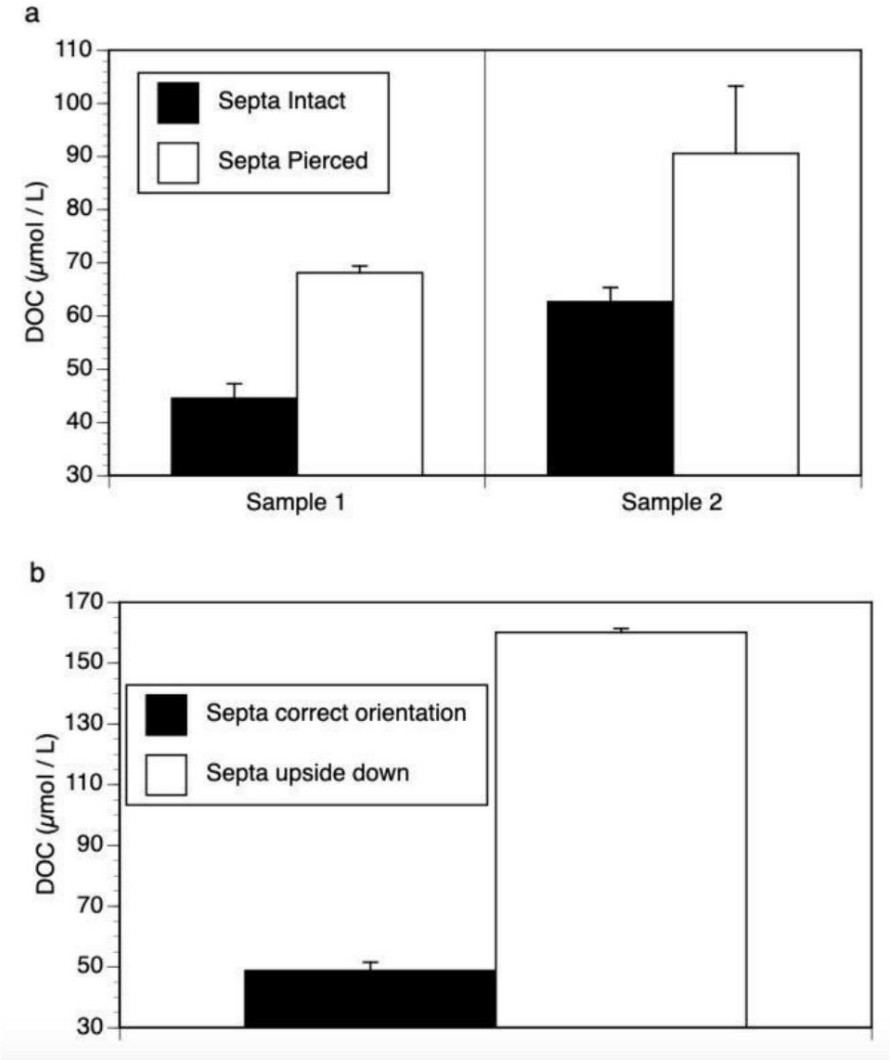


Illustration A5. Exemple de contamination par le COD pouvant résulter d'une mauvaise fermeture du flacon d'échantillon. (a) Contamination qui peut survenir lorsque les échantillons sont stockés et expédiés dans des bouchons dont les septums sont percés. (b) Contamination potentielle qui peut survenir lorsque les échantillons sont stockés dans des bouteilles où les septa sont placés à l'envers dans le bouchon. Les barres d'erreur représentent l'écart type pour les injections répétées d'un seul échantillon.

1167
1168

Machine Translated by Google

Stockage d'échantillons

Si des précautions sont prises, des échantillons d'eau de mer peuvent être prélevés sur le terrain, expédiés à l'échelle internationale et stockés en toute sécurité de l'ordre des années. Les figures A6 et A7 montrent les résultats d'expériences de stockage à long terme sur des échantillons congelés et acidifiés/température ambiante.

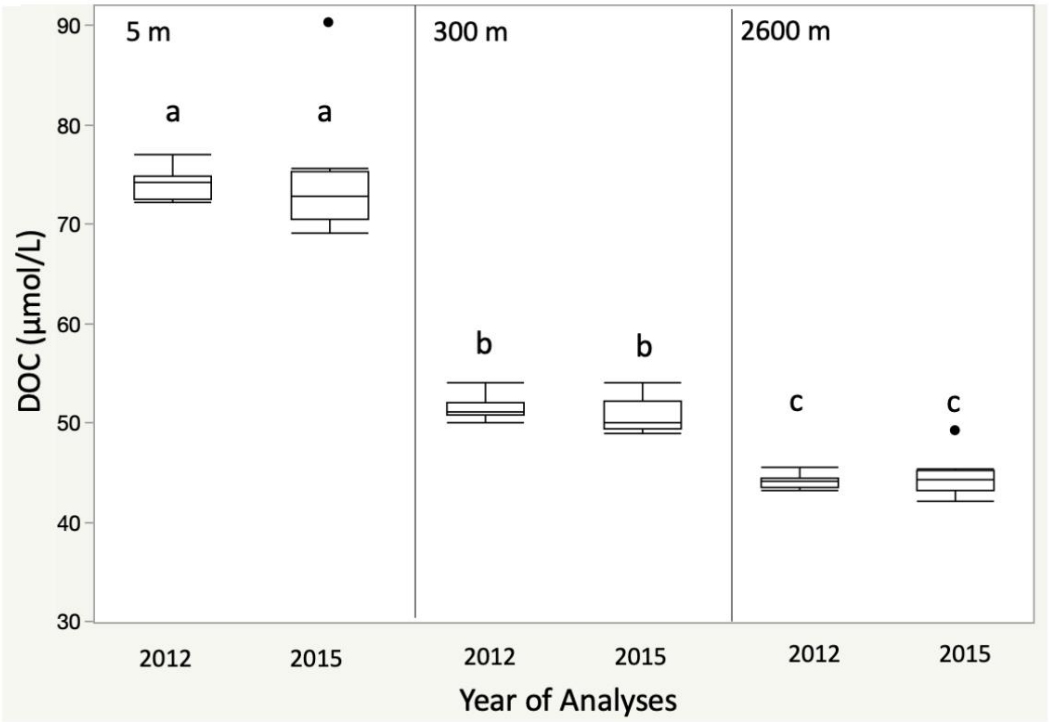
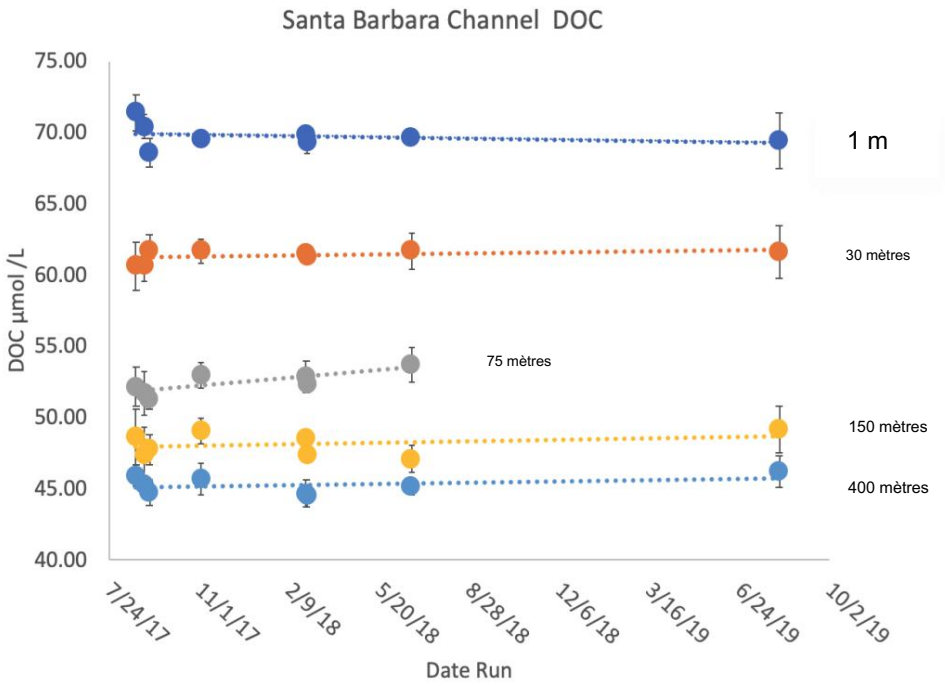


Illustration A6. Diagramme en boîte et en moustaches du stockage à long terme d'échantillons de COD congelés. Echantillons d'eau de mer collectés en mer des Sargasses à 5, 300 et 2600 m en 2012 (fioles en verre borosilicaté) et analysés dans le mois suivant le prélèvement. Les échantillons ont été remis en stockage et réanalysés à nouveau en 2015. n = 10 pour toutes les profondeurs. La ligne dans la boîte représente la valeur médiane, le bas de la boîte représente la valeur du 2e quartile, le haut de la boîte représente le 3e quartile de la plage de données et la moustache représente la plage de données (hors valeur aberrante ; points). Les lettres différentes indiquent une différence statistique à l'aide d'un test de Tukey-Kramer après que des analyses de variance ont été effectuées (α = 0,05). Il n'y avait pas de différence significative dans les échantillons congelés analysés à trois ans d'intervalle.

Machine Translated by Google



1184

1185 Illustration A7. Essai de stabilité au stockage de l'eau de mer acidifiée. Les échantillons de COD collectés à 1, 30, 75, 150 1186 et 400 m du canal de Santa Barbara ont été acidifiés à un pH de 2-3 et répartis dans 1187 nombreux flacons de borosilicate et stockés à température ambiante. Des échantillons répétés (3-5) de chaque profondeur de 1188 ont été acidifiés et analysés à différentes dates. Les données moyennes sont tracées pour chaque profondeur sur 1189 fois. Les données montrent que les échantillons sont restés stables au cours de 2 ans lorsqu'ils ont été stockés 1190 acidifiés à température ambiante. Les barres d'erreur représentent l'écart type. Les lignes en pointillés sont des régressions linéaires montrant au cours de trois mois qu'il n'y a eu aucun changement statistiquement significatif à n'importe quelle profondeur
d'échantillonnage. 1193
1194
1195
1196
1197
1198
1199
1200
1201
1202
1203
1204
1205
1206
1207
1208
1209
1210

Machine Translated by Google

1211 Annexe B

1212 Matériel d'échantillonnage et consommables recommandés

1213

	Fabricant	Numéro de pièce
Article Flacon borosilicaté de 40 ml, transparent, avec septum collé (non traité)	Thermo Scientific	34040C/DB
Porte-filtre en ligne en polycarbonate, 47 mm	Laboratoire Pall	1119
Verre sans liant Filtres en microfibre GF/F Cercles, 47 mm	GE Santé Whatman	1825047
Flacon PEHD de 60 ml	Thermo Scientific	21040002
Acide chlorhydrique, certifié ACS Plus, 36,5 à 38,0 %, Fisher Chemical	Scientifique Fisher	A144SI-212
Tube en silicone polymérisé au Pt	Cole Parmer	ZM-96410-15
Eppendorf™ Repeater™ Ordinateur de poche manuel M4 Distributeur de pipettes	Eppendorf	4982000322
Norme Eppendorf™ Combitips advanced™ Pointes de pipette	Eppendorf	0030089430
Boîte de commande spéciale, style pizza	Flexcon www.flexcontainer.com	HDPP polyvalent (16 x 8 3/8 x 3 7/8 DE)
Expéditeur de flacons avec insert en mousse à 9 trous	Conteneurs Environnementaux de Qualité Inc.	OF6000

1214

1215

1216

1217

1218

1219

1220

1221

1222

1223

1224

Machine Translated by Google

1225 Fournitures & consommables pour analyses 1226

Article	Fabricant Quartz	Numéro de pièce
Quartz Tubing pour petits tubes (18 mm ID x 20 mm OD) (diamètre intérieur de 4 mm x diamètre extérieur de 6 mm)	Scientific Inc.	100018B, 100004B
Tubes en quartz pour grands tubes (diamètre intérieur de 6 mm x diamètre extérieur de 8 mm) (17 mm ID x 20 mm OD) (27 mm DI x 30 mm DE)	Quartz Scientifique Inc.	100006B, 100017C, 100027C
Combustion TC préfabriquée Tube (petite colonne)	Instruments Scientifiques Shimadzu Inc.	638-41323-00
Haute teneur en sel préfabriquée Tube de combustion (grande colonne)	Instruments Scientifiques Shimadzu Inc.	638-42076-00
Commande spéciale Platinum Gaze (45 mesh 145 x 145 mm carré)	Exeter Analytique Inc.	0240-1147D
Sensibilité normale Platine Catalyseur (support boules d'alumine 5/64")	Instruments Scientifiques Shimadzu Inc.	638-60116-00
Platinum Catalyst Large billes pour High Salts Kit (support billes d'alumine)	Instruments Scientifiques Shimadzu Inc.	638-60193-00
Perchlorate de magnésium Anhydre (Certifié ACS)	Scientifique Fisher	M54212
Tube en polyéthylène (pièges de séchage) 16 mm ID x 19 mm OD (0,675 x 0,75 po) 6"	Bel-Art™ SP Logiciels scientifiques	F199610000
Bobine de laine de cuivre, FINE - 5LB	Palmer Engineered Products	7165010
Filtre à membrane, 0,45 µm	Instruments Scientifiques Shimadzu Inc.	046-00042-12
Polyprowool, 150 g	Instruments Scientifiques Shimadzu Inc.	630-00325-00

1227
1228
1229
1230
1231
1232

Machine Translated by Google

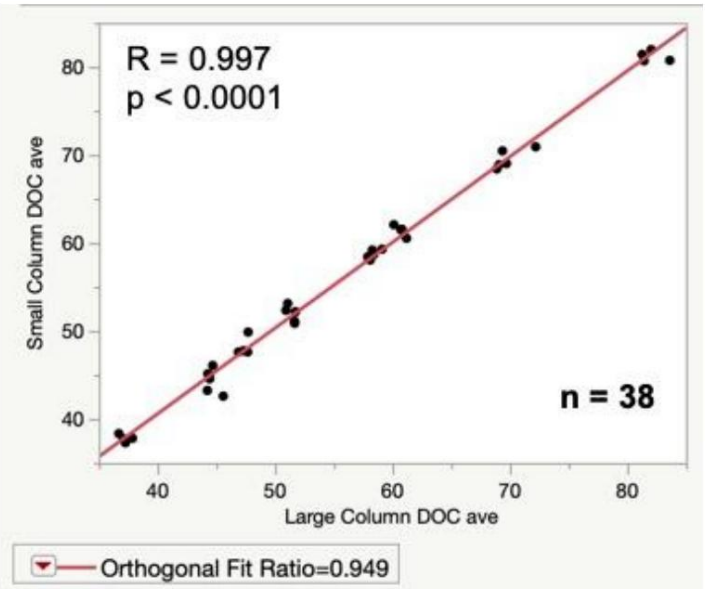
Annexe C

Configuration et maintenance du système Shimadzu HTC

Essais de configuration des tubes de combustion

Un système Shimadzu TOC à l'UCSB a été configuré au format petite colonne (TOC-V) et un au format grande colonne (TOC-L) ; Les sorties DOC ont été comparées. Les résultats démontrent un excellent accord entre les deux configurations de système pour les analyses DOC (Figure C1).

L'une ou l'autre configuration est acceptable pour les échantillons d'eau de mer.



Intercept	Slope	LowerCL	UpperCL	Alpha
1.6185	0.974049	0.947435	1.001411	0.05000

Figure C1. Résultats d'une régression orthogonale à l'aide du logiciel JMP (JMP®, Version <15>. SAS Institute Inc., Cary, NC, 1989-2021) comparant les données DOC générées sous des configurations de petites et grandes colonnes à l'aide d'un Shimadzu TOC-V et TOC-L, respectivement. Le filtrat GF/F a été collecté de la surface jusqu'à 400 m du canal de Santa Barbara.

Machine Translated by Google

1253 Dimensions et configuration du tube de combustion

1254 Comme indiqué à la section 3, il est possible de se procurer des matériaux en quartz pour fabriquer des tubes de 1255 combustion dans la maison si un atelier de soufflage de verre est accessible. La figure C2 fournit les dimensions du tube de quartz et la figure 1256 montre le garnissage du tube de combustion tel que décrit à la section 3.2. Reportez-vous à l'annexe B pour les pièces 1257 nécessaires. 1258

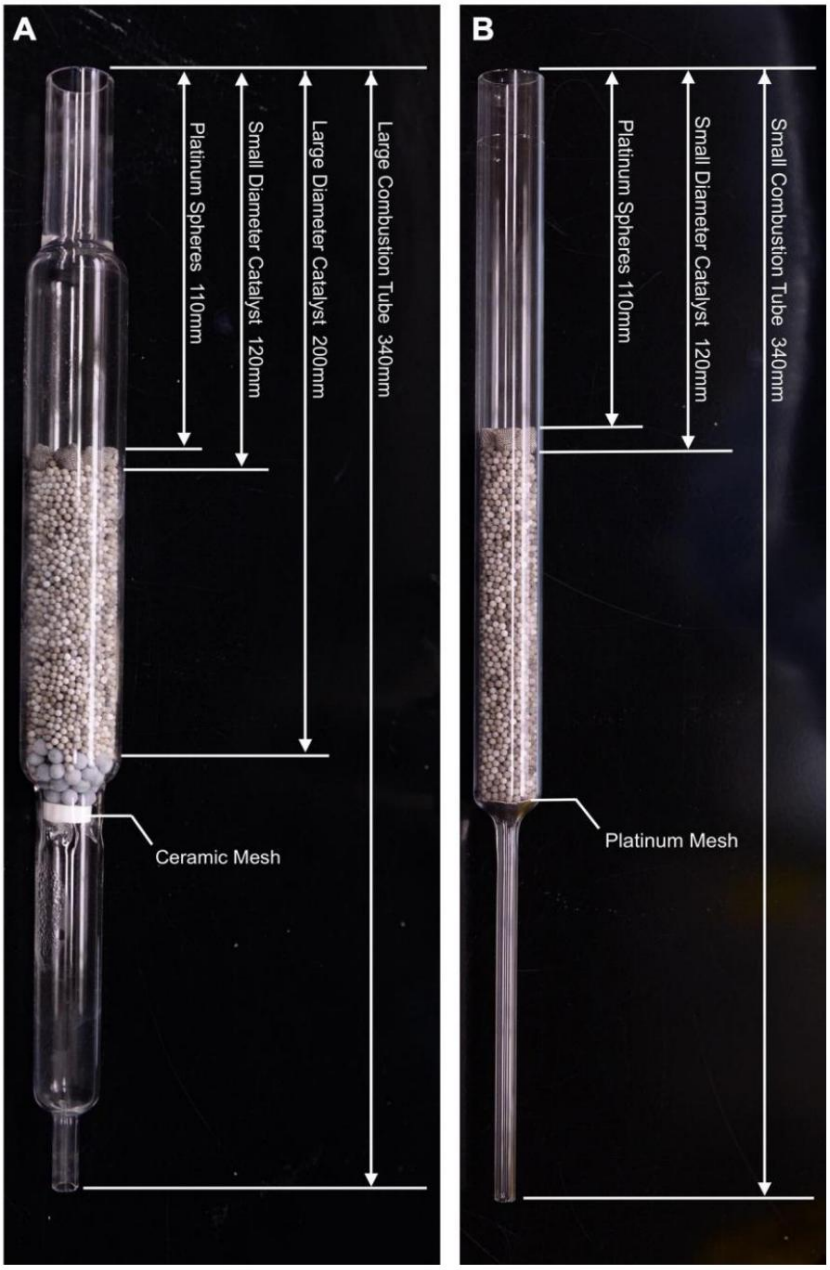


Figure C2. Dimensions et emballage pour grandes (A) et petites (B) colonnes de combustion.

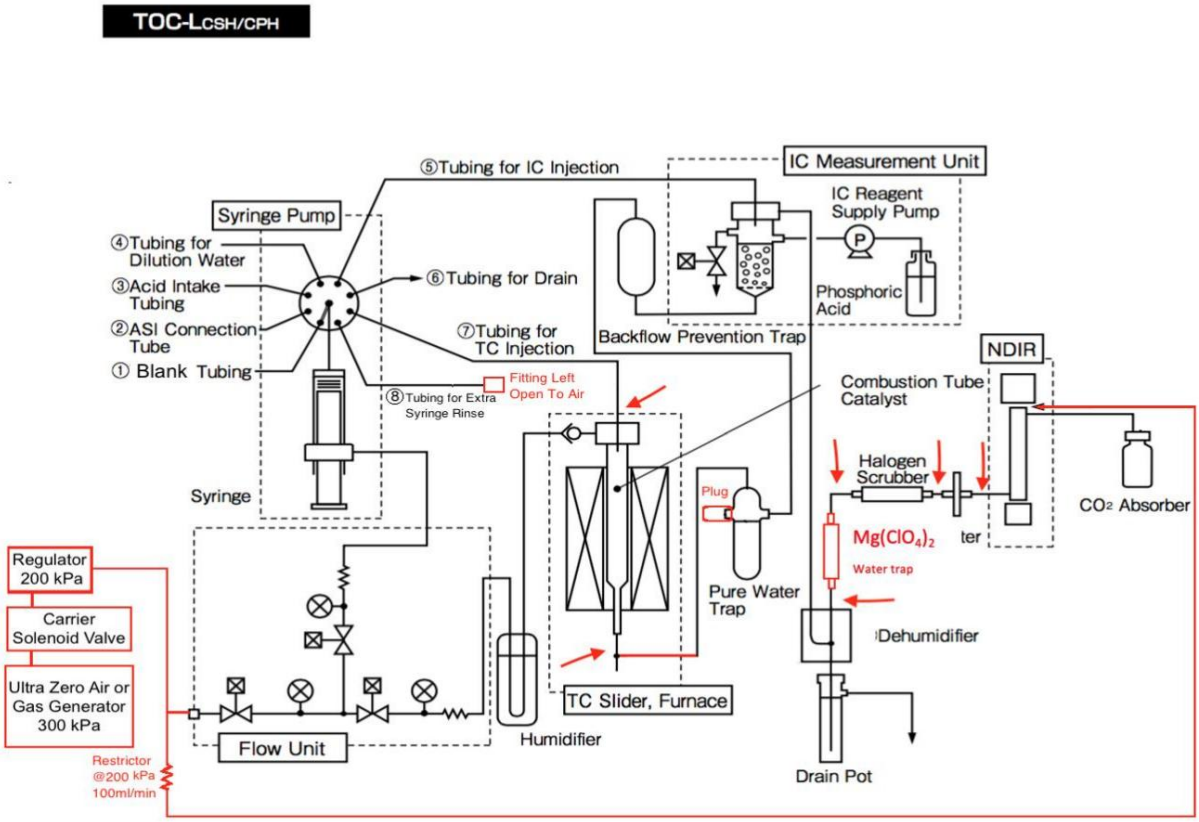
1259

1260

1261

Machine Translated by Google

1262 Modification des systèmes Shimadzu TOC
1263 La figure C3 fournit un diagramme montrant les modifications pour l'optimisation du signal discutées dans la section 1264 de la section 3. Un piège en ligne - Mg(ClO4)2, a été ajouté pour éliminer la vapeur d'eau du flux de gaz 1265. L'inspection quotidienne du système doit inclure une vérification du débit à divers points 1266 comme indiqué. La figure C4 donne une vue du piège à perchlorate ajouté ainsi que l'orientation du piège à eau pure à l'intérieur d'un système COT-V. Comme indiqué dans la section 3, le piège à eau pure a été légèrement incliné (de sorte que le flux de gaz passe juste au-dessus de la surface de l'eau et que des bulles 1269 sont observées, mais aucune eau n'est aspirée dans la conduite). Cette modification réduit l'espace de tête 1270 du piège et maintient un volume constant dans le système tout en conservant le piège en tant que captage 1271 pour les particules (des sédiments de couleur grise peuvent être observés s'accumulant à la base du piège 1272 sur la figure C4, il s'agit d'une ventilation produit des billes de catalyseur au platine). Comme le montre le panneau 1273 (C) de la Fig. C4, nous avons réduit l'espace mort du système en supprimant le serpentin de condensation et en le remplaçant par une section de tube plus petite de sorte que la connexion soit la suivante : petit tube de combustion 1275 avec 6 mm tube de base -> coude de raccord de tube PTFE 6mm à 6mm (tel que 1276 Swagelok® T-6M0-9) -> tube en verre ou PTFE 6mm OD, 4mm ID, 50mm de long (atelier de verre UCSB 1277 fait maison) -> réducteur de raccord de tube PTFE union 6mm à 3mm (comme Swagel 1278 3M) -> Tube PTFE 3 mm OD, 2 mm ID, 500 mm de long -> Piège à eau pure.
1279



1280

1281 Illustration C3. Schéma des systèmes UCSB Shimadzu, adapté du manuel Shimadzu TOC-L 1282 et montrant le piège Mg(ClO4)2 ajouté en ligne. Les flèches rouges indiquent les points recommandés pour 1283 contrôles de débit quotidiens.

Machine Translated by Google

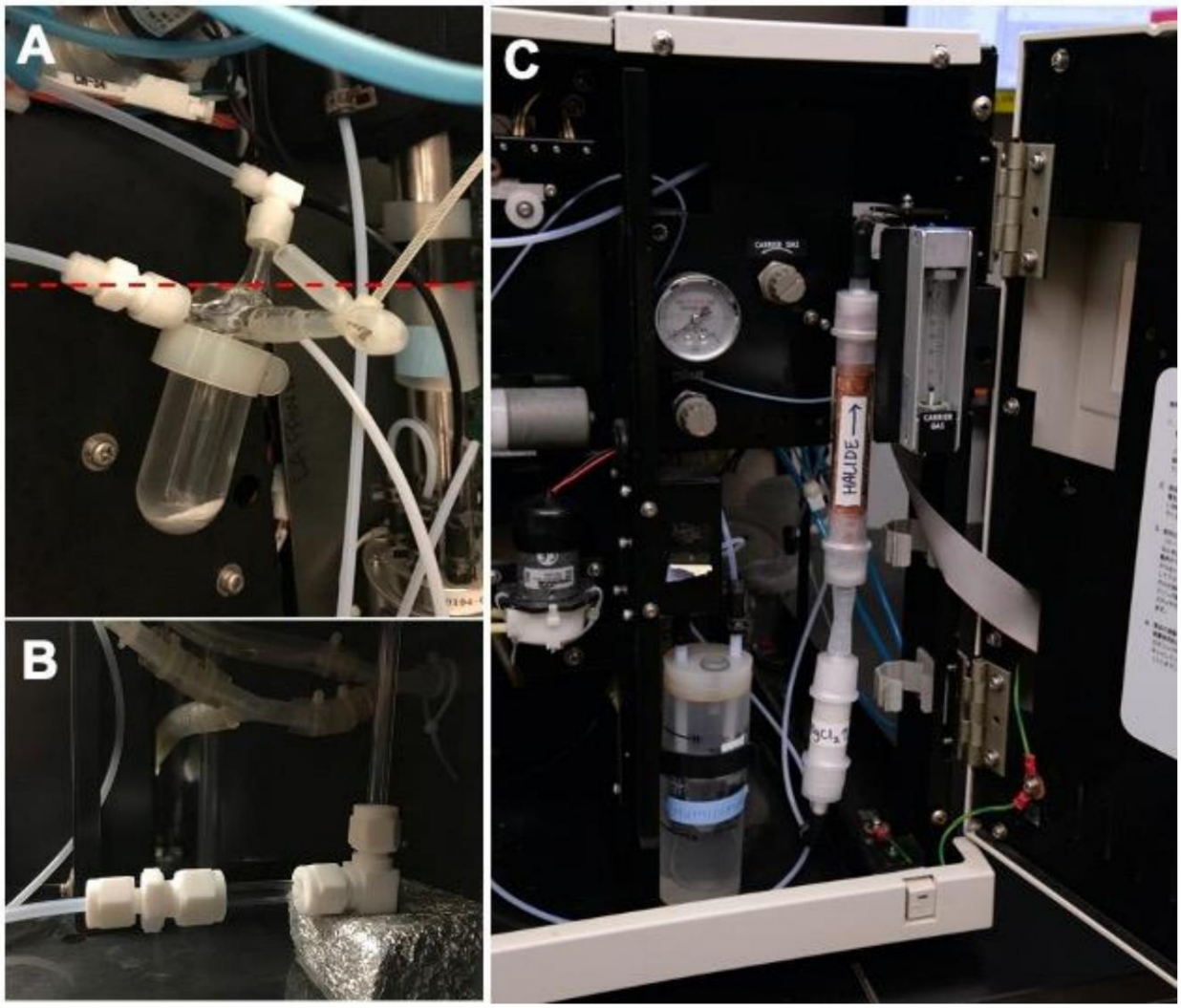


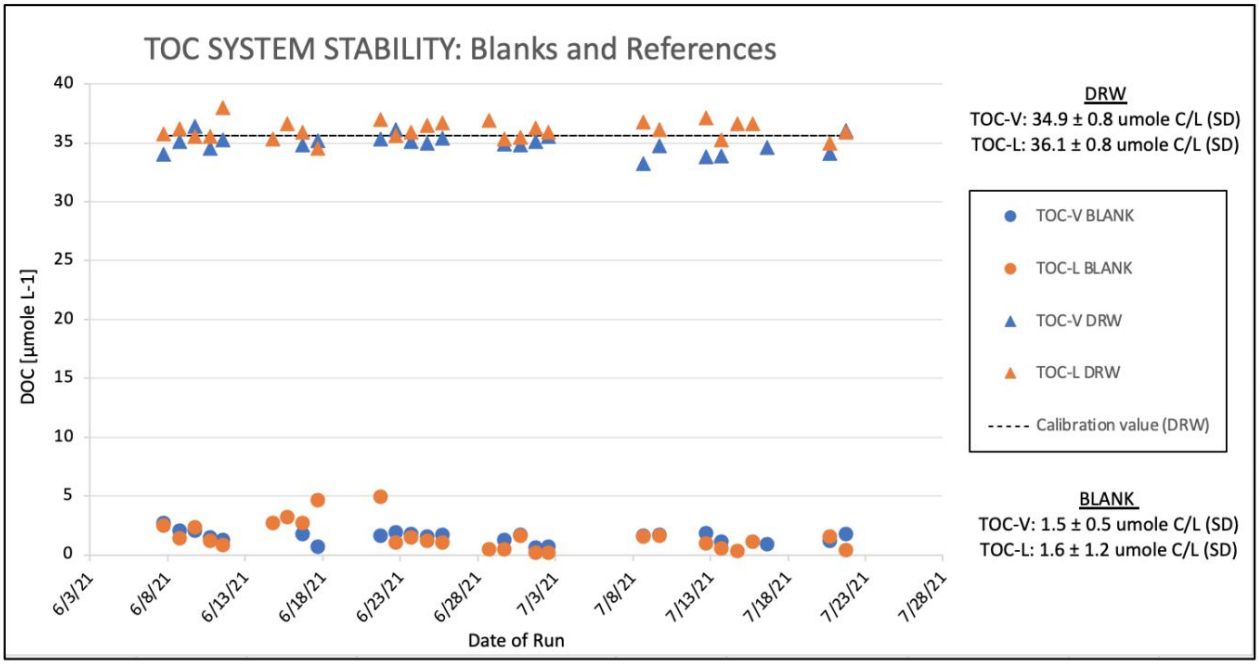
Illustration C4. Modifications du système. Orientation du piège à eau pure (A), vue de la sortie du tube de combustion avec le serpentin de condensation retiré (B) et des pièges aux halogénures et $Mg(ClO_4)_2$ (C) dans un système COT-V. Notez que le piège à eau pure a été légèrement incliné. Les sédiments du catalyseur pulvérisé peuvent s'accumuler dans ce piège ; par conséquent, nous ne recommandons pas de l'échantillonner comme un blanc d'eau pure. Il est recommandé que les pièges à $Mg(ClO_4)_2$ et aux halogénures soient placés verticalement pour minimiser les espaces vides et pour que le flux de gaz soit vers le haut à travers le fond des pièges.

Machine Translated by Google

1301 Évaluation quotidienne du système

1302 Comme décrit dans la section 4, il est essentiel d'évaluer quotidiennement les performances du système avant de commencer une 1303 analyse d'échantillon. L'état de préparation du système est indiqué par des critères tels qu'une ligne de base stable, des blancs faibles et 1304 pics d'eau de mer reproductibles. Les figures C5 à C7 fournissent des exemples d'évaluation du système.

1305



1306

1307

1308 Figure C5. Exemple de concentrations typiques à blanc et de stabilité dans les systèmes Shimadzu TOC-V et 1309 TOC-L. Les valeurs des blancs du système sur l'une ou l'autre configuration du système restent en moyenne inférieures à 2 µmole C L-1 1310 sur le long terme, résultant en une bonne stabilité de référence lorsque les échantillons sont 1311 corrigés à blanc.

1312

1313

1314

1315

1316

1317

Machine Translated by Google

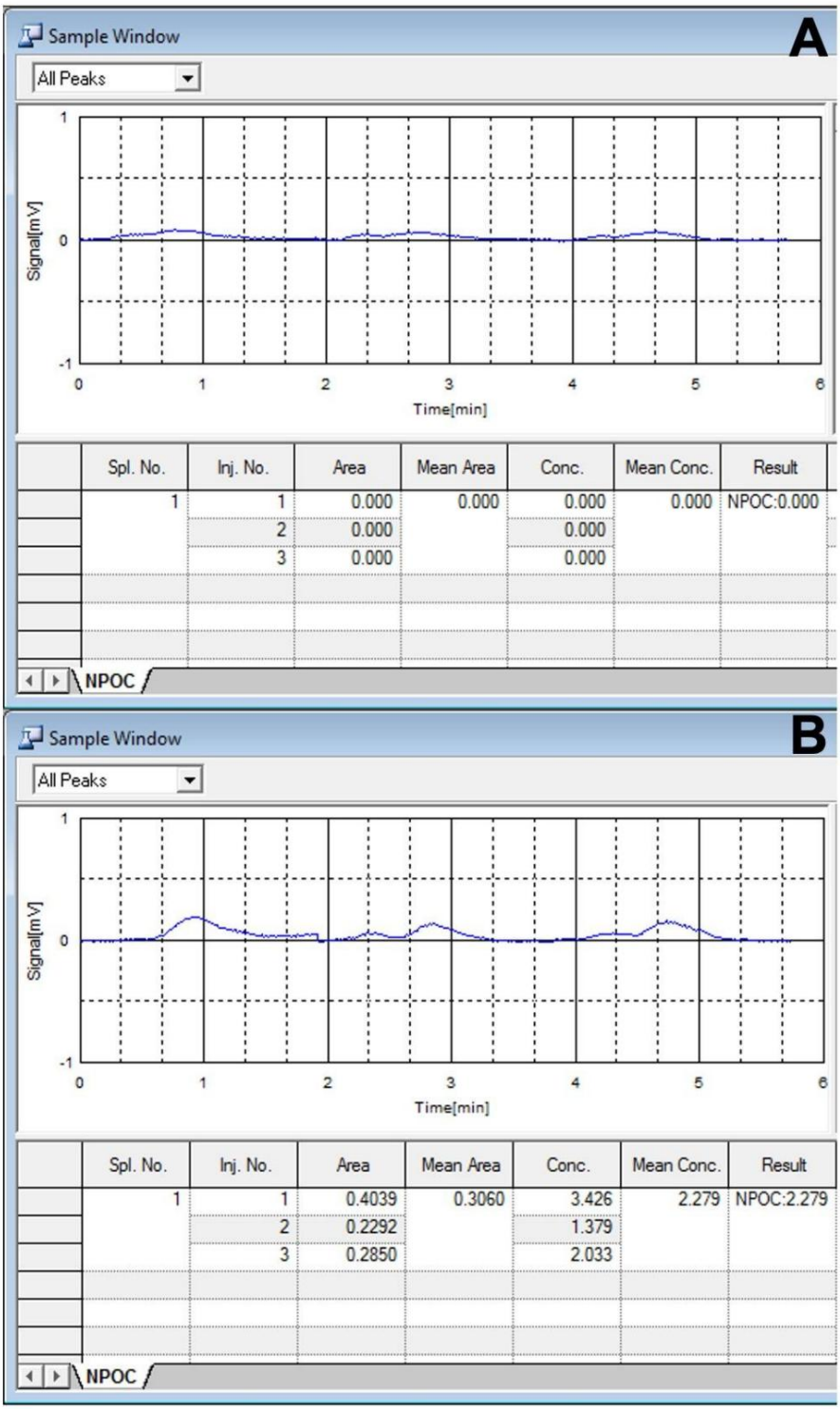
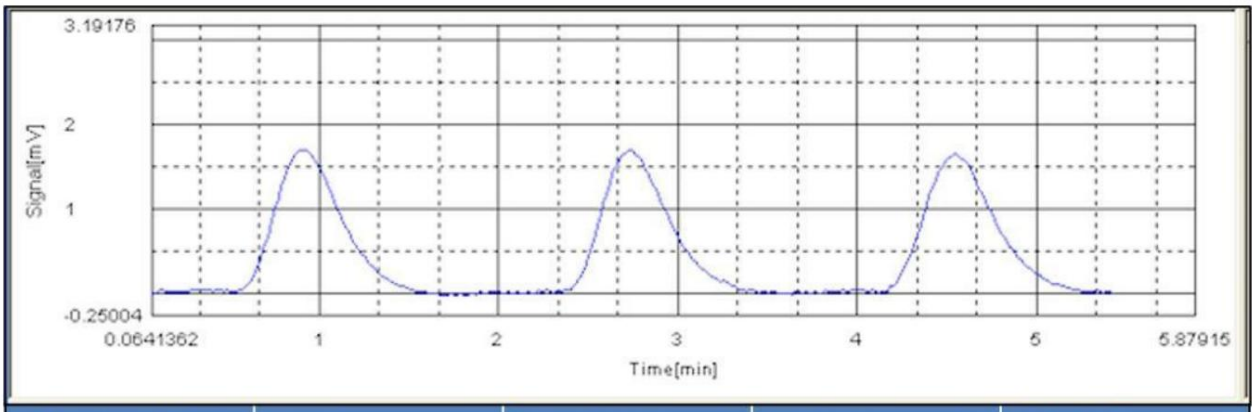


Illustration C6. État de préparation du système – évaluation vierge. (A) La position de base est proche de 0 mV et stable, et les pics d'eau vierges sont inférieurs à la détection et reproductibles, ce qui donne une valeur nulle. Le système est prêt à fonctionner. (B) Exemple de mauvais pics de blanc - la reproductibilité est médiocre et les décalages de ligne de base sont évidents. Recommander un conditionnement supplémentaire de la colonne.

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			

Illustration C7. État de préparation du système – échantillon d'eau de mer montrant 3 injections hautement reproductibles.

Machine Translated by Google

Annexe D

Système Shimadzu HTC : maintenance recommandée pour l'analyse d'échantillons d'eau de mer

TÂCHES QUOTIDIENNES

1. Remplissez les réservoirs de COT :

Remplissez tous les réservoirs suivants avec de l'eau ultra pure. Si vous utilisez un récipient de transfert (bouteille en verre de 2,5 litres), assurez-vous de rincer avec 20 ml 2x avant le remplissage.

Humidificateur (le gaz vecteur est humidifié pour une analyse à haute sensibilité)

Pot de vidange (le niveau est essentiel pour empêcher le gaz porteur de s'échapper du tuyau de vidange).

Rinçage ASI

Flacon d'eau ultra pure "0"

2. Nettoyez le curseur d'injection :

Tirez le curseur du bloc d'injection en retirant la vis

Vaporisez de l'eau ultra pure pour éliminer l'accumulation de sel et essuyez avec Kimwipes®

Vérifiez également le bloc d'injection pour le sel, utilisez Kimwipe® humide pour éliminer l'excès de sel

Réassembler le curseur

3. Régénérer la chambre IC (uniquement sur les modèles CSH/CPH) :

Sous le menu Instrument > Maintenance > Régénération de la solution CI

Sélectionnez Démarrer

Sélectionnez Fermer une fois terminé

4. Changer le piège à perchlorate :

A changer tous les 2-3 jours, ou après chaque rodage de colonne

Assemblage recommandé :

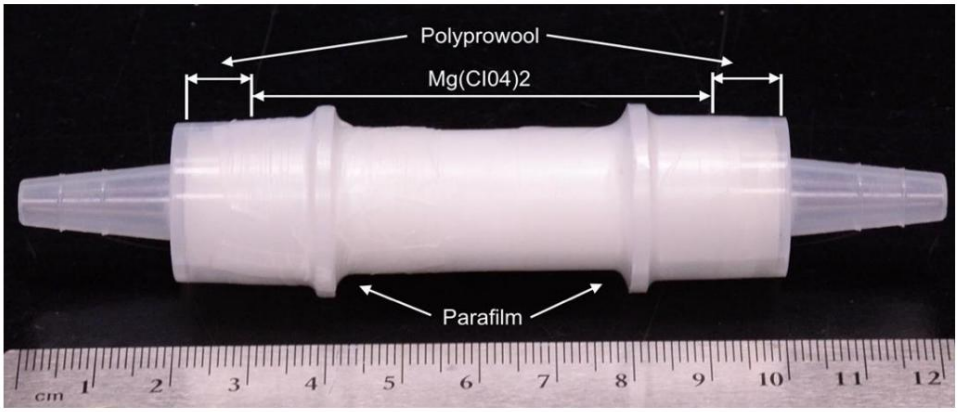
Tube en polyéthylène de 80 mm avec bouchons barbelés

Avec un côté coiffé, emballez dans 10 mm de polyprowool

Remplir lâchement de Mg(ClO4)2 en laissant 10 mm à l'extrémité du tube

Emballez l'extrémité restante avec 10 mm de polyprowool et un capuchon

Enveloppez bien les deux extrémités avec du parafilm



Machine Translated by Google

5. Changer l'épurateur aux halogénures :

A changer une fois que le cuivre se décolore à moins de 2 cm de la sortie du siphon

Assemblage recommandé :

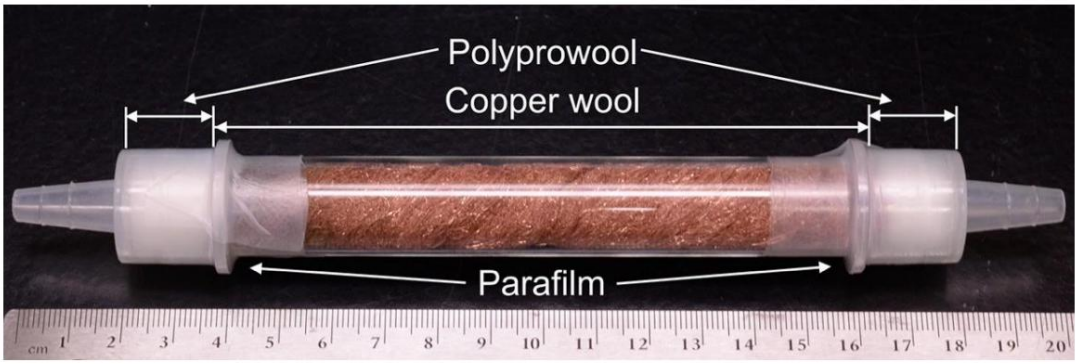
Tube en verre de 160 mm (un tube en polyéthylène peut également être utilisé) avec du polyéthylène casquettes barbelées

Avec un côté coiffé, emballer dans 15 mm de polyprowool

Pack en laine de cuivre laissant 15mm en bout de tube

Emballez l'extrémité restante avec du polyprowool de 15 mm et un capuchon

Enveloppez fermement les deux extrémités avec du parafilm



6. Vérifiez le spray d'injection :

Une fois le carrousel chargé et les tables d'échantillons connectées, démarrez l'analyse avec un flacon sans titre « 0 » et changez la méthode en injections « 10 sur 10 ». Cela vous laisse suffisamment de temps pour vérifier le spray d'injection et corriger si nécessaire.

Vérifiez le spray en regardant le haut de la colonne depuis la gauche de l'instrument ET depuis l'avant de l'instrument. La pulvérisation doit être dirigée vers le centre du tube de combustion. Une lampe de poche aide à visualiser le spray.

Si la pulvérisation est déplacée vers la gauche ou la droite, vers l'arrière ou vers l'avant, ajustez légèrement la base de la colonne pour corriger la pulvérisation.

Une fois corrigé, laissez l'instrument continuer à fonctionner.

7. Vérification du débit :

À l'aide d'un débitmètre, vérifiez que le débit de gaz vecteur est constant dans le système.

Voir l'annexe C (Figure 10) pour les points de contrôle typiques :

Entrer dans le port d'injection

A la base du tube de combustion

Avant et après les pièges à perchlorate et halogène

Avant et après le filtre à particules

En cas de baisse de débit de plus de 3 ml min-1 (d'où le débit entre dans la colonne) le filtre doit être remplacé.

Machine Translated by Google

TÂCHES HEBDOMADAIRES

1. Reconditionnement de la colonne de combustion :

La colonne de quartz se dévitrifiera au fur et à mesure que le sel s'infiltrera dans la matrice de quartz et deviendra « crayeuse » et fragile après plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement ; il faut donc veiller à inspecter régulièrement les colonnes. Les colonnes doivent être retirées chaque semaine ou à tout moment. Une mauvaise qualité des données indique qu'une dégradation du catalyseur au platine s'est produite.

À partir du logiciel TOC, éteignez la fournaise et laissez le tube de combustion refroidir complètement avant de le manipuler

En haut de la colonne, retirez la vis du bloc d'injection et retirez le curseur

Retirez également le tube d'injection TC du côté du bloc d'injection

À la base de la colonne, déconnectez la tubulure et le raccord coudé

Retirez délicatement la colonne du COT et retirez le bloc d'injection

Vider le contenu de la colonne (maille Pt, catalyseur et sphères) dans un bécher en verre

Inspectez soigneusement la colonne pour des signes de faiblesse ou de fissures. Si le quartz apparaît très dévitrifié (aspect crayeux), il doit être éliminé et une nouvelle colonne préparée.

Si la colonne reste vitreuse et ne montre aucun signe de fissures, elle peut être rincée abondamment avec de l'eau ultra pure, brûlée à 450°C pour sécher et remballée.

Inspectez la maille et les sphères pour l'usure. Le maillage s'assombrit et le maillage se contracte (les sphères semblent rétrécir) à mesure que le sel et la chaleur dégradent le platine.

Ceux-ci peuvent être trempés dans de l'eau ultra pure, vortexés pour éliminer le sel et brûlés à 450 ° C pour sécher pour être réutilisés plusieurs fois (un lot d'écran Pt et de sphères devrait durer 4 à 6 semaines, en fonctionnement continu et dépendra de débit d'échantillons).

Inspectez les perles de catalyseur Pt. S'il est fortement dégradé (semble également excessivement "crayeux" et surfaces rugueuses ou craquelées), le catalyseur doit être éliminé et la colonne doit être remplie de matrice fraîche. Si les sphères semblent en bon état, elles peuvent être rincées avec de l'eau ultra pure pour éliminer le sel, brûlées à 450°C pour sécher et reconditionnées dans une colonne. (Les billes de catalyseur Pt doivent durer 12 à 16 passages en fonction de la charge d'échantillon dans la colonne)

Si vous préparez une matrice fraîche pour une colonne, notez que le catalyseur est livré avec une épaisse couche de « poussière » grise de Pt provenant du processus de fabrication et doit être rincé abondamment avec de l'eau ultra pure avant d'être emballé dans une colonne pour gagner du temps lors du conditionnement du système COT.

Reportez-vous à l'Annexe C (Figure A8) pour le remballage de la colonne avec une matrice reconditionnée ou fraîche et des écrans de support Pt.

2. Vider les déchets de COT

Chaque semaine, ou lorsqu'il est plein, jetez-le correctement conformément aux directives de santé et de sécurité environnementales (l'eau est acide; devra être neutralisée).

TÂCHES MENSUELLES

1. Pointe de la seringue et du piston

un. L'embout du piston de la seringue doit être inspecté périodiquement pour détecter toute usure, fuite, bulle, accumulation de sel et de particules.

Machine Translated by Google

b. Si une usure, des fuites, des bulles ou une accumulation sont apparentes, suivez la procédure du manuel Shimadzu pour retirer la seringue. Nettoyez la seringue et l'embout du piston avec de l'eau ultra pure et remplacez-les en suivant la procédure indiquée dans le manuel.

c. Si vous voyez une usure excessive sur la pointe du piston après le nettoyage, ou si le piston a été fuite avant le retrait, le piston doit être remplacé. Voir le manuel Shimadzu pour remplacer la pointe du piston.

je. Si le piston fuit toujours après son remplacement, le verre de la seringue peut être usé et la seringue doit être remplacée.

ii. S'il y a encore des bulles en excès, il peut être nécessaire de remplacer la seringue ou le rotor. Suivez le manuel Shimadzu pour le dépannage.

2. Glissière d'injection et joints toriques

un. Inspectez le curseur d'injection et les joints toriques pour l'usure.

b. Le joint torique du curseur d'injection supérieur est en téflon et finira par s'user. Inspectez le joint torique pour voir s'il est aplati ou cassé et remplacez-le en conséquence. Le deuxième joint torique noir s'aplatira avec le temps et doit également être remplacé lorsqu'il est apparent.

c. Inspectez le curseur d'injection pour détecter tout accroc ou éraflure profond et remplacez-le s'il y en a. trouvé.

3. Joint torique du tube de combustion

un. Inspectez périodiquement le joint torique du tube de combustion.

b. S'il y a des coupures sur le joint torique, si le tube de combustion ne s'adapte plus parfaitement au bloc d'injection ou si des fuites sont apparentes par le haut du tube de combustion, le joint torique du tube de combustion doit être remplacé.

TÂCHES ANNUELLES

1. Générateur de gaz

un. Si vous utilisez un générateur de gaz sans CO2/hydrocarbures, il est important de suivre l'entretien annuel.

b. Pour un modèle Parker Balston® TOC-1250, qui est utilisé par l'UCSB, les filtres sont remplacés chaque année et le module catalyseur est remplacé tous les trois ans. Selon votre source d'air comprimé, cet entretien peut se produire plus ou moins souvent.

Machine Translated by Google

1511 Annexe E

1512 Exemple d'exécution quotidienne d'un DOC

1513

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

1514

1515

1516

Machine Translated by Google

Appendice F

Données de validation de méthode

La validation de la méthode est un élément essentiel qu'un laboratoire doit mettre en œuvre pour s'assurer qu'il est capable de fournir des données de qualité. Pour maintenir une approche uniforme et internationalement reconnue, nous avons suivi les recommandations et la nomenclature de l'Union internationale 1623 de chimie pure et appliquée (IUPAC) en établissant une approche uniforme pour les caractéristiques de performance 1624 du processus de mesure chimique (IUPAC 1995) et fournissons plusieurs 1525 paramètres qui caractérisent l'analyse du DOC&TDN dans l'eau de mer par la méthode Shimadzu HTC 1526 présentée ici.

Valeur critique (Lc)- la valeur significative minimale d'un signal net estimé ou d' une 1529 concentration, appliquée comme discriminateur par rapport au bruit de fond.

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

Tableau F1. Calcul de la valeur critique (Lc) pour l'analyse du COD à l'aide de la méthode Shimadzu HTC 1533 pour les échantillons d'eau de mer. Une analyse de 257 blancs sur 7 passages indépendants de la table des matières au cours de 1534 d'une année (janvier-décembre 2020) a été utilisée.

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

Tableau F2. Calcul de la valeur critique (LC) pour l'analyse TDN à l'aide de la méthode Shimadzu HTC 1538 pour les échantillons d'eau de mer. 4 exécutions de système indépendantes avec 129 échantillons vierges au total au cours de 1539 d'une année (janvier-novembre 2020) ont été analysées.

Machine Translated by Google

1551 Limite de détection (LD) – Valeur minimale détectable (vraie) de la variable chimique (mesure 1552 de la capacité de détection inhérente d'un processus de mesure chimique).
1553
1554 Limite de quantification (LQ) – Valeur minimale quantifiable (vraie) (capacité de quantification inhérente 1555 d'un processus de mesure chimique).
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 Tableau F3. Limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ) pour l'analyse du COD à l'aide de la
1560) ont été préparés à partir d'échantillons d'eau de mer prélevés à des stations distantes (5 lots sur 4 opérations, janvier-décembre
2020). Comme 1562 recommandé dans (IUPAC 1995), en raison des degrés de liberté plus petits (v≤ 25),
un facteur de correction 1563 (4v/(4v+1)) pour 2t est appliqué pour tenir compte du biais dans S. 1564

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 Tableau F4. Limite de détection (LD) et limite de quantification (LQ) pour l'analyse TDN à l'aide de la méthode
1568) ont été préparés à partir d'échantillons d'eau de mer prélevés à des stations distantes (4 lots sur 4 opérations, janvier-novembre 2020). Comme
recommandé dans 1570 (IUPAC 1995), en raison des degrés de liberté plus petits (v≤ 25), un facteur de
correction (4v/(4v+1)) pour 2t 1571 est appliqué pour tenir compte du biais dans S.

1572
1573
1574
1575
1576
1577
1578
1579

Machine Translated by Google

1580 Appendice G

1581 Limites de qualité analytique 1582

1583 Précision - évaluée en utilisant le matériel de référence consensuel comme contrôle. 1584

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***

1585 CRM Tableau G1. Détermination de la précision pour DOC. Toutes les données sont rapportées en µmole C L-1. Les valeurs 1586 1587 sont généralement signalées sous la forme d'une plage de valeurs. Pour calculer la précision en pourcentage d'erreur relative, nous 1588 avons pris la moyenne des valeurs consensuelles rapportées pour chaque lot, comme fourni par le laboratoire Hansell 1589 (https://hansell-lab.rsmas.miami.edu/_assets/pdf/table1-2021 .pdf)

1590

1591

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***

Les

Tableau G2. Détermination de la précision pour TDN. Toutes les données sont rapportées en µmole NL^{-1} . Consensus valeurs 1592 1593 1594 sont généralement rapportées sous la forme d'une plage de valeurs. Pour calculer la précision en pourcentage d'erreur relative 1595, nous avons pris la moyenne des valeurs consensuelles rapportées pour chaque lot, comme fourni par le laboratoire Hansell 1596 (https://hansell-lab.rsmas.miami.edu/_assets/pdf/table1-2021 .pdf) 1597 1598 1599

1600
1601
1602
1603
1604
1605
1606
1607
1608
1609
1610
1611
1612
1613
1614
1615
1616
1617
1618

Machine Translated by Google

1619 Précision (Répétabilité) – reflète la meilleure précision interne réalisable. Les observations sont 1620 mutuellement indépendantes et les conditions sont maintenues constantes (même instrument, opérateur qualifié et 1621 analyse sur une courte période).
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 Tableau G3. Précision DOC (répétabilité). Pour cet exercice, un total de 69 questionnaires remplis indépendamment 1626 flacons de la même eau (eau de mer filtrée GFF) ont été analysés pendant 3 jours sur le même système TOC-V 1627 par des opérateurs qualifiés. L'écart type fournit une mesure de la répétabilité et était de 0,6 µmole C L-1 1628 pour les échantillons de COD d'eau de mer en utilisant la méthode Shimadzu HTC.
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 Tableau G4. Précision TDN pour les échantillons d'eau de mer à l'aide de la méthode Shimadzu HTC. Plusieurs 1632 observations de CRM en eau de mer profonde (5 ampoules par cycle) sur deux cycles (même système COT et 1633 opérateur) ont été utilisées pour évaluer l'écart type comme mesure de répétabilité. L'IUPAC 1634 recommande au moins 4 observations par ensemble de références.

1635

1636 Précision (Reproductibilité) – complément externe à la répétabilité. L'objectif est d'évaluer dans quelle mesure 1637 résultats sont reproductibles dans les laboratoires utilisant la même méthode.

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 Tableau G5. Des comparaisons interlaboratoires ont été effectuées entre les laboratoires Carlson et Hansell 1641 en utilisant des lots identiques de matériaux de référence sur toute la plage de mesure pour les échantillons d'eau de mer 1642. La reproductibilité est l'écart type des résultats des tests de répétabilité multiples où 1643 les conditions de mesure ont été modifiées (dans ce cas, le laboratoire est la condition changeante 1644 mais la même méthode/le même type d'instrument/et les mêmes opérateurs qualifiés ont été utilisés. 1645

1646

1647

1648

1649