Machine Translated by Google

GO-SHIP Repetir Hidrografia:

Determinação de carbono orgânico dissolvido (DOC) e nitrogênio total dissolvido (TDN) na água do mar usando análise de combustão de alta temperatura

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

1. Instituto de Ciências Marinhas/Departamento de Ecologia, Evolução e Biologia Marinha, Universidade da Califórnia Santa Bárbara, CA, EUA
2. Departamento de Ciências Oceânicas, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, FL, EUA

Agradecimentos:

Este manual foi escrito por equipes técnicas da University of California Santa Barbara (Craig Carlson Microbial Oceanography Lab) e University of Miami (Dennis Hansell Organic Biogeochemistry Lab). O suporte para este trabalho foi fornecido pela National Science Foundation dos EUA (NSF OCE 1436748 para DAH, OCE 2023500 para CAC) e pelo programa Simons Foundation International BIOS-SCOPE para CAC.

Os autores agradecem a equipe técnica, alunos e equipes de campo nos laboratórios Carlson e Hansell ao longo dos anos que contribuíram para o desenvolvimento desses métodos. Agradecemos também a Juliet Hermes, do Global Ocean Observaving System (líder da Equipe de Trabalho GOOS sobre Melhores Práticas) e do Ocean Best Practices System (OBPS), pela orientação sobre o desenvolvimento e compartilhamento de melhores práticas para a comunidade oceânica.

Os autores também gostariam de reconhecer e agradecer aos seguintes colegas científicos por extensa revisão do manuscrito e comentários construtivos e sugestões para melhorias:

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

Machine Translated by Google

46 **Índice:** 47 48 **1.**

Introdução…….4 49 50 **2. Coleta de amostras e**

Armazenamento……5 51 2.1 Frascos de amostra……. …….5 52 2.2 Filtros…… .5 53 2.3 Procedimento de amostragem de Niskin…….6 54 2.4 Preservação e armazenamento de amostras……. ……..8 55 56 **3.**

Instrumentação…… …….9 57 3.1 Sistema Shimadzu HTC modificado…….10 58 3.2 Gás de arraste……. …….11 59 3.3 Coluna de combustão…… ……11 60 3.4 Detectores……...13 61 3.5 Software…… ……...13 62 63 **4. Procedimentos Operacionais…… ……...…13** 64 4.1 Preparação do instrumental e

manutenção diária; espaços em branco do sistema……...13 65 4.2 Curva padrão…… ….14 66 4.3 Material de referência……..……..15 67 4.4 Análise de amostras (método NPOC)…… ……...…...15 68 4.5 Exportação e processamento de dados…… ……..16 69 70 **5. Normas……...17** 71 5.1

Suprimentos…….17 72 5.2 Padrões primários…… …….17 73 5.3 Normas de trabalho…… ……...17 74 75 **6. Controle de Qualidade…….18** 76 6.1 Validação do método…

…….18 6.1.2 Limites de qualidade analítica…… …….19 77 78 6.2 Avaliação do desempenho do laboratório…….20 79 6.3 Garantia de qualidade…… …….20 80 6.3.1 Compilação e avaliação de dados GO SHIP…… …..20 6.3.2 Comparações de dados interlaboratoriais……..21 81 82 83 **7. Documentação…… ……22** 84 7.1 Relatórios de análise de

DOM…… ……..22 85 7.2 Arquivos de dados da garrafa……...22 86 87 **Referências…… ……23** 88 89 **Apêndice A……**

……...26 90 Resultados experimentais: coleta e armazenamento de amostras.

Efeitos do tipo de garrafa, manuseio e condições de armazenamento 91 em amostras DOM

Machine Translated by Google

92 **Apêndice B…….33** 93 Equipamento de amostragem e consumíveis recomendados; Suprimentos e consumíveis para análise 94 95 **Apêndice**

C…….35 96 Configuração do sistema Shimadzu HTC e manutenção 97 98 **Apêndice**

D……...42 99 Sistema Shimadzu HTC: manutenção recomendada para análise de amostras de água do mar 100 101 **Apêndice**

E……...46 102 Exemplo de execução diária de DOC 103 104 **Apêndice**

F……...47 105 Dados de validação do método 106 107 **Apêndice G……**

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

Machine Translated by Google

1. Introdução

Matéria orgânica dissolvida (DOM), definida operacionalmente como matéria orgânica que passa por um filtro de submícrons, é uma mistura complexa de moléculas orgânicas composta de carbono, hidrogênio e oxigênio, bem como nitrogênio, fósforo e enxofre. Resolver a dinâmica de cada fração DOM ajuda a elucidar as maiores questões do ciclo biogeoquímico do DOM. A ~662 ±32 Pg (1015 g) C, o carbono orgânico dissolvido oceânico (DOC) é um dos maiores reservatórios biorreativos de carbono no oceano (Williams e Druffel, 1987; Hansell e Carlson, 1998a; Hansell et al . , 2009), e é comparável à massa de C inorgânico na atmosfera (MacKenzie, 1981; Eppley *et al.,* 1987; Fasham *et al.,* 2001). As perturbações nas fontes ou sumidouros do reservatório DOC oceânico impactam o equilíbrio entre o CO_2 oceânico e atmosférico, talvez tornando-o climaticamente significativo (Ridgwell e Arnt, 2014). Além disso, a maior parte do estoque permanente de nitrogênio fixado na superfície do oceano (<200m) está na forma de nitrogênio orgânico dissolvido (DON).
(Bronk, 2002; Aluwihare e Meador, 2008; Letscher *et* al., 2013). Como tal, é importante compreender os processos que controlam a distribuição, inventários e fluxos de DOC e DON no oceano global.

Antes da década de 2000, havia falta de dados de alta qualidade para descrever e quantificar adequadamente DOM no oceano. Na década de 1980, a controvérsia sobre os métodos de DOC e análises de nitrogênio total dissolvido (TDN) na água do mar (Williams e Druffel, 1988) resultou em esforços da comunidade de geoquímica marinha para melhorar a precisão da medição e estabelecer a comparabilidade inter dos conjuntos de dados (Sharp et al. 1995; Sharp et al., 2002a, Sharp et al. 2002b), procedimentos em branco adequados (Benner e Strom, 1993) e métodos usando materiais de referência (Hansell, 2005). O método de Combustão de Alta Temperatura (HTC) usando instrumentos comerciais como o Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC) Shimadzu agora são comuns para medir DOC e TDN em água do mar. Avanços na habilidade analítica e maior frequência de amostragem global do oceano (através de sites de séries temporais e em conjunto com programas de escala de bacia, como o US Global Ocean Ship-Based Hydrographic Investigation Program (US GO-SHIP)) melhoraram muito temporais e resolução espacial da variabilidade DOC (Hansell et al., 2009; Carlson et al. 2010).
Além disso, as contribuições de DOM para a ecologia e biogeoquímica da coluna de água do oceano foram iluminadas.

Este artigo descreve procedimentos para coleta e medição de DOC e NDT (o último usado para derivar a concentração de nitrogênio orgânico dissolvido) em amostras discretas de água do mar e é adequado para os níveis oceânicos de DOC (normalmente <80 µmol C kg- 1). Ele apresenta as melhores práticas para alcançar uma determinação aprimorada usando o método HTC seguindo a abordagem de Carlson et al. (2010), que tem sido usado em cruzeiros US GO-SHIP desde 2003. A abordagem básica permanece a mesma, mas os analisadores foram otimizados ao longo dos anos. Os instrumentos discutidos e os procedimentos descritos são os específicos dos métodos empregados no Laboratório Hansell da Escola Rosenstiel de Ciências Marinhas e Atmosféricas da Universidade de Miami e do Laboratório Carlson da Universidade da Califórnia Santa Bárbara. Este documento baseia-se nas diretrizes existentes para análise de DOC em água do mar (Tappin e Nimmo, 2019) e procura fornecer atualizações detalhadas e protocolos passo a passo sobre coleta e armazenamento de amostras, otimizando os sistemas Shimadzu TOC para alto rendimento de amostras de água do mar , e práticas de avaliação/controle de qualidade (QA/QC) usando calibração e materiais de referência. Além disso, apresentamos procedimentos metodológicos para TDN acoplado

Machine Translated by Google

184 análise usando sistemas Shimadzu TOC. Escolhemos destacar os Instrumentos Shimadzu Scientific 185 devido à facilidade de uso de seus instrumentos TOC disponíveis no mercado e excelente limite de detecção de 186, mas outros fabricantes com recursos de detecção equivalentes ou
187 máquinas também podem ser apropriadas. 188

189 **2. Coleta e Armazenamento de Amostras**
190

191 Técnicas de amostragem e manuseio adequados são essenciais para fornecer dados de alta qualidade. As águas oceânicas
192 Hansell et al. 2009) com concentrações de carbono orgânico dissolvido (DOC) de 35-80 (DMC) C-kg-1 e 1900-2200 µmol,kg-1
193) e são facilmente 194 contaminados por meio de manuseio inadequado, aparelhos inadequadamente limpos, exposição atmosférica 195 inadvertida a contaminantes voláteis ou condições inadequadas de armazenamento. Os métodos aqui descritos 196 visam minimizar essas fontes de erro.

197

198 2.1 Garrafas de amostra
199

200 Recomenda-se que as amostras sejam filtradas diretamente do frasco de coleta (ou seja, frasco Niskin) 201 através de um filtro em linha (veja abaixo) e em um frasco de amostra pré-limpo. Para minimizar o manuseio,
202, recomendamos frascos de vidro de 40 mL pré-combustíveis que se encaixem no amostrador automático Shimadzu TOC. Esses Os frascos 203 são feitos de vidro borosilicato Tipo I quimicamente inerte. Embora possam ser adquiridos com certificação 204 limpa (atendendo aos requisitos da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) para 205 testes de contaminantes ambientais potencialmente nocivos em amostras de água ou solo e análise TOC 206), descobrimos que não são suficientemente limpos para baixa concentração medições oceânicas DOC 207. Preparamos frascos internamente conforme abaixo para serem limpos e livres de substâncias que possam influenciar a análise. Se o vidro for logisticamente desafiador, as amostras também podem ser coletadas em frascos de polietileno de alta densidade (HDPE) ou policarbonato (PC) lavados com ácido
209. Testes mostraram que a concentração de DOC medida em frascos de vidro, PC e HDPE são comparáveis no µmol L-1
210

211 (Apêndice A). Os recipientes de amostras de vidro e plástico são reutilizáveis após 212 limpeza adequada. Antes do primeiro uso, ou entre os usos, os frascos de HDPE ou PC devem ser embebidos em 1M
Ácido clorídrico 213 (grau ACS Plus com certificação HCl, consulte o Apêndice B), enxaguado com água orgânica total de 214 carbonos (TOC) (UV -Nanopure™ ou UV- MilliQ® gerado e doravante referido como 215 “água ultrapura/UW”) , e secar completamente ao ar antes de tampar. Frascos de vidro são mais fáceis de preparar e garantir que estejam limpos. Estes são esvaziados, enxaguados 3x com UW, secos e aquecidos
217 a 450°C por ÿ4 horas para remover orgânicos (a temperatura máxima de trabalho recomendada pelo fabricante 218 para este tipo de vidro borosilicato é de 500°C). O uso de Politetrafluoretileno
Septos ou tampas de silicone revestidos com 219 (PTFE) são recomendados para os frascos de vidro, e é recomendado 220 que sejam embebidos em HCl 1M, enxaguados com água ultrapura e secos entre os usos. Consulte o procedimento operacional padrão passo a passo 221 (SOP1) para obter os procedimentos de limpeza detalhados e o Apêndice B para 222 equipamentos sugeridos.
223

224 2.2 Filtros
225

226 DOM é definido operacionalmente como a fração de matéria orgânica total que passa por um filtro submicron 227 (ou seja, 0,22 - 0,7 ÿm). Na prática, os oceanógrafos geralmente usam filtros Whatman® GF/F 228 (tamanho nominal de poro 0,7 ÿm) como o limite entre as frações de matéria orgânica 229 particulada e dissolvida (Knap et al. 1996). Esses filtros de fibra de vidro de borosilicato são mais comumente usados para

Machine Translated by Google

230 medidas a granel de DOC e TDN (Carlson et al. 1998), pois podem ser facilmente preparadas por pré-combustão e a taxa de fluxo através dos filtros é ideal para amostragem rápida em linha. Os filtros GF75 232 (tamanho nominal de poro de 0,3 ÿm) também são apropriados, pois podem ser queimados e podem ser preferidos 233 ao medir simultaneamente subfrações de DOM (como aminoácidos), onde o máximo
234 exclusão de partículas do pool dissolvido é desejada. Para matéria orgânica dissolvida a granel
235, não resolvemos as diferenças entre o uso de GF75 e GF/F. Os filtros GF75 e/ou 236 GF/F são preparados por combustão a 450°C por 4 horas em embalagens de alumínio. Não excedemos 237 450°C porque a matriz do filtro pode ser alterada em temperaturas mais altas. Depois que os pacotes de filtro 238 são resfriados, o pacote de folha contendo os filtros é selado em sacos plásticos secundários até o uso.
239 Aconselha-se a embalar apenas os filtros necessários para um único molde em cada pacote de alumínio para evitar 240 longa exposição de filtros queimados a contaminantes orgânicos voláteis transportados pelo ar
241

242 Em preparação para a amostragem, um filtro é colocado em um filtro de policarbonato de 47 mm pré-limpo 243 cartucho (consulte SOP2). A filtração por gravidade é sempre recomendada para evitar a ruptura das células e o rasgo 244 dos filtros. Consulte SOP1 para obter detalhes sobre a preparação do filtro e limpeza do cartucho em linha e 245 Apêndice B para obter informações relevantes sobre o produto. 246

247 2.3 Procedimento de amostragem de Niskin
248

249 É importante selecionar um espaço de trabalho DOM-clean no laboratório de bordo (ou seja, bem ventilado 250 e livre de compostos orgânicos voláteis, fixadores orgânicos, tinta fresca, marcadores permanentes, fumaça, etc.) e 251 manter esta área em um ambiente limpo moda para armazenar, limpar e preparar equipamentos de amostragem diariamente. Cubra a bancada com forro absorvente e substitua com frequência. O equipamento de amostragem 253 (por exemplo, porta-filtros, tubos de silicone) deve ser limpo em uma solução ácida diluída (1M
254 HCl) antes de cada uso (SOP1). Recomenda-se a utilização de etiquetas pré-impressas; alternativamente,
255 a marcação com marcadores só deve ser feita quando os frascos estiverem hermeticamente fechados, pois os marcadores permanentes 256 contêm solvente que pode contaminar as amostras.
257

258 Luvas devem ser usadas durante a coleta e manuseio de DOM para minimizar a contaminação.
259 Luvas de nitrilo sem pó, polietileno e vinil sem látex são opções seguras, pois apresentam baixa lixiviação 260 orgânica quando expostas à água do mar. Como as amostras DOM podem ser facilmente contaminadas, 261 recomenda-se que a coleta da roseta CTD ocorra o mais rápido possível após a amostragem 262 de gás. Também é recomendado que qualquer amostra da roseta antes da coleta de 263 amostras DOM use luvas. Se isso não for possível, todo esforço deve ser feito para não tocar na torneira do frasco 264 Niskin (isto é, o caminho do jato de água, do Niskin ao frasco de amostra, deve ser mantido 265 muito limpo). Mais importante ainda, qualquer amostragem anterior ao DOM deve evitar o uso de graxa ou tubos 266 Tygon®, pois estes são conhecidos por contaminar o DOM no nível µmolar. Se Tygon® for 267 inevitável para outros amostradores, é recomendável fornecer uma pequena seção de tubo de silicone como um adaptador entre 268 o Niskin e o Tygon®. A graxa mecânica das operações do navio (por exemplo, lubrificante CTD wire 269) nunca deve entrar em contato com a torneira ou válvula de amostragem da garrafa Niskin.

270

271 Se uma amostra é ou não filtrada antes da análise depende do objetivo da medição. Se 272 DOC e TDN forem as variáveis de interesse, todas as amostras devem ser filtradas. No entanto, o 273 manuseio de filtros e aparelhos pode aumentar o potencial de contaminação, portanto, em alguns casos, a filtragem 274 pode ser ignorada. Na maioria das águas oligotróficas ou profundidades > 250m de distância das margens do oceano 275, DOC é o componente dominante do TOC, excedendo o estoque de carbono de orgânicos

Machine Translated by Google

276 partículas em várias ordens de magnitude (Cauwet 1979; Hansell et al. 2012). Em áreas 277 de alta produtividade, uma porção substancial de carbono orgânico na zona eufótica pode estar presente na forma 278 particulada, e muitas dessas partículas podem ser grandes e distribuídas heterogeneamente em uma amostra 279, de modo que esses tipos de amostra devem ser filtrados. A Figura A2 apresenta perfis verticais de 280 TOC e DOC em regiões contrastantes como exemplo. Como componentes importantes dos ciclos globais de carbono 281, a medição precisa de cada fração é crítica para restringir o balanço de massa do carbono 282 em modelos oceânicos. Para consistência ao amostrar em ambientes oligotróficos e eutróficos 283, a filtragem é recomendada, no mínimo, para todas as amostras ÿ250 m. Em ambientes 284 oligotróficos, um filtro pode ser reutilizado para várias amostras consecutivas ao redor da roseta 285 para conservar recursos. Recomenda-se filtrar as amostras da maior profundidade para a mais rasa; As concentrações de partículas 286 geralmente aumentam perto da superfície do oceano, o que pode causar o entupimento do filtro 287 ou a interrupção das partículas, exigindo o uso de mais filtros para uma estação. Estudos 288 mostraram que o DOC pode sorver para locais ativos em filtros GF/F, o que levanta a questão se

A filtração 289 através de GF/F remove a matéria orgânica do filtrado DOC. Aproximadamente 60 mL da amostra 290 são passados por um novo filtro durante o procedimento de lavagem e enxágue do frasco. Testes após 291 a etapa de enxágue do filtro e da garrafa não mostram mais remoção de carbono orgânico do filtrado DOC 292 293 matéria pode ser resolvido no µmol kg-1 nível (Figura A3). Esses resultados sugerem que a sorção de orgânica dissolvida para filtros GF/F queimados satura os locais ativos em um filtro queimado 294 rapidamente (dentro de ~ 60 mL) e não é um Preocupação com a remoção de DOC ao filtrar amostras para análise de 295 DOM em massa.
296

As amostras 297 devem ser filtradas por gravidade na roseta por meio de um cartucho de filtro em linha que abriga um filtro GF/F 298 queimado e conectado diretamente à torneira Niskin por meio de um tubo 299 de silicone platinizado de limpeza ácida (Cole-Parmer, Apêndice B). Este tipo de tubo de silicone curado com platina oferece durabilidade 300 e minimiza a lixiviação orgânica em comparação com Tygon®. Enxágue o recipiente de amostra e tampe-o três 301 vezes com água de amostra antes de enchê-lo até três quartos (consulte o SOP2 para obter instruções passo a passo 302 instruções). É importante coletar volume suficiente para análise e minimizar a área da superfície 303 em relação ao volume do recipiente (mínimo de 15 mL em um frasco de vidro ou 30 mL em um frasco HDPE 304 para cada analito desejado, DOC ou TDN) enquanto também tomando cuidado para não encher demais o recipiente da amostra 305. Vale a pena repetir que cuidados devem ser tomados durante a amostragem para evitar contaminantes 306 óbvios, como fumaça de cigarro, fumaça de tinta, fumaça excessiva de motor na baía de amostragem, 307 ou solventes orgânicos nos laboratórios, etc. Equipamento de amostragem (filtros queimados e vidraria 308 em particular) devem ser mantidos cuidadosamente selados até o momento da amostragem para evitar a absorção de contaminantes transportados pelo ar em superfícies limpas. Sempre registre eventos incomuns relacionados às 310 amostras; adicione notas que podem ser úteis para explicar os resultados.
311

312 *Exemplo de Plano de Coleta* - Para US GO-SHIP seções, 24-36 garrafas Niskin (24-36 profundidades em toda a coluna de água 313) são amostradas em estações alternadas (ou seja, a amostragem da estação para DOM 314 ocorre em intervalos de ÿ60 milhas náuticas). Para outras campanhas, as decisões de amostragem em relação à resolução 315 horizontal ou vertical dependerão dos objetivos científicos do projeto. Para avaliar o erro de manipulação de 316 amostras, recomenda-se que amostras replicadas sejam coletadas aleatoriamente de um 317 subconjunto de profundidades ao longo de um perfil hidrográfico. Para as seções US GO-SHIP atuais, a prática padrão 318 é replicar 2 frascos Niskin por 36 frascos moldados (~6% de replicação no conjunto de amostras).
319
320
321

Machine Translated by Google

322 2.4 Preservação e armazenamento de amostras
323 Muitos instrumentos analíticos DOM não são estáveis o suficiente para realizar análises no mar; portanto, o armazenamento seguro de amostras é essencial. Após a coleta na roseta, as amostras podem ser preservadas e armazenadas para análise posterior em um laboratório em terra usando vários métodos. 326

327 *Armazenamento congelado* - Amostras de água do mar coletadas em vidro não devem ser armazenadas em temperaturas 328 abaixo de -20°C, pois temperaturas mais frias (por exemplo, < -40°C) podem resultar na quebra do vidro após 329 descongelamento. Se o armazenamento em temperaturas < -20°C for a única opção disponível, o uso de recipientes de amostragem de plástico 330 (HDPE ou PC) é uma alternativa segura para análises de DOC/TDN em massa. Congeladas 331 amostras que foram acidificadas só devem ser armazenadas em vidro, pois o plástico irá lixiviar após exposição prolongada ao ácido. Para amostras coletadas em plástico e não acidificadas, é importante congelar 333 o mais rápido possível após a coleta para evitar alterações na matéria orgânica devido à atividade biológica 334. Ao armazenar amostras congeladas, é imperativo que essas amostras não sejam enchidas demais, pois a água 335 se expandirá com o congelamento. Testes mostraram que um gradiente de salinidade é configurado durante o congelamento 336 com salmoura alta / água com alto DOC sendo potencialmente deslocada através das roscas da tampa se 337 a garrafa estiver cheia demais (Figura A4). Essa extrusão resulta em uma concentração de DOM diluída, 338 tornando a amostra comprometida. Deve-se tomar cuidado para congelar as amostras na posição 339 vertical e verificar se as tampas estão bem fechadas antes do congelamento e armazenamento e novamente antes do 340 envio. Separe as amostras congeladas de qualquer outro material orgânico volátil armazenado para 341 prevenir a contaminação orgânica volátil transportada pelo ar. Amostras congeladas podem ser armazenadas com segurança por períodos de 342 anos (Apêndice A). Antes da análise, as amostras congeladas devem ser completamente descongeladas à temperatura ambiente 343 e homogeneizadas. O uso de um dispositivo mecânico, como um misturador de vórtice, é ideal. O misturador 344 deve ser ajustado para uma velocidade alta o suficiente para que um vórtice seja visível e se estenda da superfície 345 da amostra até o fundo do recipiente.
346
347 *Armazenamento de líquidos e ácidos* - O envio de amostras congeladas é caro e muitas vezes não confiável; assim, uma 348 alternativa ao armazenamento congelado é a coleta em frascos de vidro, acidificação e armazenamento na forma líquida. 349 As amostras devem ser acidificadas logo após a coleta, adicionando 2 µl de ácido clorídrico 4M (ACS 350 ou grau de traço de metal) por 1 mL de amostra. Esta proporção de ácido/amostra deve levar a amostra a 351 pH 2-3. Verifique periodicamente as amostras para garantir que esse pH baixo seja alcançado. Isso pode ser feito 352 extraindo alguns mL de amostra (usando uma ponteira não estéril e uma pipeta limpa DOC) e usando esse volume 353 para molhar uma tira de pH. Nunca mergulhe uma tira de pH diretamente em uma amostra, pois isso resultará em 354 contaminação. Em pH 2-3, a atividade biológica é interrompida, garantindo o armazenamento seguro, e as espécies inorgânicas de 355 carbonos são convertidas em CO_2 e posteriormente desgaseificadas da solução da amostra com aspersão 356 no sistema TOC no momento da análise (aspersão no momento da coleta da amostra não é 357 recomendado, pois menos manuseio é melhor para prevenir a contaminação). Uma pipeta repetidora com ponta limpa com ácido 358 é recomendada para adição de ácido (consulte SOP2). Recomenda-se preparar 359 um lote de 100 – 500 mL de HCl 4M usando ácido 360 de alta pureza (Certificado ACS Plus, Apêndice B) diluído com água ultrapura e, em seguida, aliquotar e selar o 4M HCl em 1-2 mL de vidro 361 pré-combusto ampolas. Aconselha-se que uma nova ampola seja empregada para cada nova estação de amostragem e 362 restos não utilizados sejam descartados para evitar contaminação.

363
364 O momento da acidificação dependerá da atividade biológica do sistema 365 ambiental, mas as amostras de oceano aberto permanecem estáveis se acidificadas dentro de uma hora após a coleta. Aconselha-se 366 que as amostras sejam armazenadas em um espaço de laboratório escuro e livre de compostos orgânicos voláteis à temperatura ambiente, ou em uma geladeira 367 (4°C) ou câmara ambiental (<20°C). Nunca use tampas com septos perfurados quando

Machine Translated by Google

368 coleta de amostras, pois a contaminação da amostra pode ocorrer durante o transporte e armazenamento; se forem usados septos 369, sempre certifique-se de que o revestimento de PTFE esteja voltado para a amostra (Figura A5). Com esses 370 cuidados, testes mostram que amostras acidificadas também podem ser armazenadas na ordem de anos (Figuras 371 A6 e A7). 372

373 O transporte de amostras acidificadas em frascos de vidro é uma opção viável, desde que o contêiner de transporte seja 374 bem acolchoado para evitar quebras durante o transporte. Inserções de espuma em caixas de campo de plástico corrugado 375 ou caixas de papelão com divisores de amostra colocadas em um recipiente rígido ou refrigerador funcionam bem 376 (consulte SOP2 e Apêndice B para peças). Mais importante ainda, as amostras em plástico ou vidro devem ser 377 bem tampadas e permanecer na vertical para minimizar a contaminação durante o transporte.
378
379 **3. Instrumentação**
380

381 Existem vários sistemas HTC personalizados e comerciais que foram descritos anteriormente 382 (Peltzer e Brewer, 1993; Benner et al., 1993; Hansell, 1993; Carlson et al, 1994; Sharp et al., 383 2002; Hansell e Carlson , 1998); no entanto, descobrimos que o Shimadzu TOC-VCSH e a série 384 TOC-LCSH mais recente são instrumentos HTC de alto rendimento que fornecem faixas apropriadas, confiabilidade 385 e sensibilidade para medições de água do mar. Assim, enquanto outros instrumentos também podem ser 386 apropriados para análises HTC de água do mar, limitamos nossa discussão aos sistemas Shimadzu TOC-V e 387 TOC-L neste guia de melhores práticas. Esses modelos são acoplados com amostradores automáticos Shimadzu ASI 388 V/ASI-L, que acomodam frascos de vidro de 40 mL para maior eficiência de processamento.

389 Uma unidade Shimadzu TNM-1/TNM-L Analyzer pode ser acoplada ao instrumento para fornecer TDN 390 análise. As unidades TNM compartilham o tubo de combustão e o catalisador com a unidade TOC, de modo que a manutenção 391 seja minimizada para a operação adicional. Nesta configuração do sistema, é possível 392 executar análises DOC ou TDN de forma autônoma ou executar análises acopladas (DOC e TDN), pois cada 393 detector funciona independentemente. 394

Análise DOC 395 - O conteúdo DOC da água do mar é definido como a concentração de carbono 396 remanescente em uma amostra de água do mar após a remoção de partículas e carbono inorgânico. As concentrações de DOC 397 são determinadas por um método HTC realizado em um Shimadzu TOC modificado como 398 previamente descrito por Carlson et al. (2010). Uma amostra pré-acidificada (filtrada no momento da coleta de 399 para remover o POC) é colocada em uma seringa de injeção de 5 mL e aspergida (100 mL/min) por 400, no mínimo, 1,5 minutos com gás livre de CO_2, produzindo uma amostra contendo apenas carbono orgânico 401 não purgável. Réplicas (100 µL) da amostra pulverizada resultante são injetadas em um tubo de combustão de quartzo 402 aquecido a 680 - 720°C, onde o carbono orgânico é queimado/oxidado a 403 CO_2 . O CO_2 resultante e o gás de arraste (taxa de fluxo de 168 mL/min) passam pelo desumidificador eletrônico interno 404 Shimadzu, um coletor de água com perclorato de magnésio (quando a análise de nitrogênio 405 não está sendo conduzida), um coletor de haleto de malha de cobre, um coletor de 0,45 µm filtro de partículas e, em seguida, 406 no analisador de gás infravermelho não dispersivo Shimadzu (NDIR). O sinal de CO_2 resulta em um pico de amostra 407 no qual a área do pico é integrada ao software cromatográfico Shimadzu. 408

Análise de 409 TDN - O teor de TDN da água do mar é definido de forma semelhante como a concentração de 410 nitrogênio combinado restante em uma amostra de água do mar após a remoção do nitrogênio particulado.
411 TDN é determinado independentemente através do método de combustão de alta temperatura (Walsh, 1989) 412 em um Shimadzu TOC modificado com analisador Shimadzu TNM conectado. O gás de arraste é fornecido a uma taxa de fluxo de 413 168 mL/min e o ozônio (O_3) é gerado pela unidade TNM a uma taxa de fluxo de 0,5 L/min.

Machine Translated by Google

414 Réplicas (100µL) de amostra filtrada são injetadas no tubo de combustão aquecido a 720°C, 415 onde o TN na amostra é convertido em óxido nítrico (NO). A corrente de gás resultante é então passada através do desumidificador eletrônico interno Shimadzu, uma armadilha de haleto de malha de cobre, um filtro de 0,45
417 µm, e no analisador de quimioluminescência, onde o gás NO seco reage com O3 para 418 produzir um óxido nitroso excitado. O sinal de fluorescência resultante é detectado pelo detector de quimioluminescência Shimadzu 419 TNM. A área de pico resultante é integrada ao software cromatográfico Shimadzu 420. Observe a ausência de um coletor de perclorato de magnésio nesta configuração 421, pois este coletor remove NO (veja abaixo, Seção 3.1). 422

423 *Análise DOC/ TDN acoplada* - Um método duplo é possível usando o software Shimadzu para fornecer 424 análises de DOC e TDN em uma amostra simultaneamente. Uma amostra filtrada é analisada para cada 425 analito conforme detalhado acima, com o forno TOC ajustado para 720°C, a omissão do coletor de água de perclorato de magnésio 426 em linha e cada detector relatando separadamente. Análises acopladas podem 427 levar a contrapressão no sistema analítico que pode afetar a qualidade do pico NDIR; assim, é 428 recomendado que os analistas monitorem de perto a qualidade da forma de pico da saída NDIR (DOC) 429 no modo de operação de análise dupla.

430

431 3.1 Sistema Shimadzu HTC modificado para otimização de sinal
432

Os usuários do 433 devem primeiro consultar os manuais do instrumento do fabricante para obter informações específicas sobre inicialização, operação do 434 e manutenção. Para otimizar as amostras de água do mar, as condições operacionais dos analisadores 435 Shimadzu TOC foram ligeiramente modificadas em relação ao sistema modelo do fabricante.
436

437 A serpentina de condensação é removida e o headspace do coletor de água pura é reduzido para 438 minimizar o espaço morto do sistema. O purgador de água pura é um reservatório de vidro que acumula 439 vapor d'água que se condensa ao sair do tubo de combustão. Este reservatório pode ser usado para 440 determinar o branco do instrumento - se mantido adequadamente, isso pode resultar em brancos equivalentes a 441 análises de injeções de água ultrapura de laboratório. No entanto, não recomendamos esta opção, pois 442 descobrimos que o acúmulo de sedimentos nesta armadilha pode danificar a seringa. Além disso, 443 amostragem frequente do condensado deste coletor pode alterar o espaço “morto” dentro do sistema 444 que pode afetar a forma do pico e a consistência dos resultados ao longo de uma execução analítica. Descobrimos que 445 mantendo um headspace reduzido no purgador de água pura e a remoção da serpentina de condensação resulta em 446 melhor formato de pico. Consulte o Apêndice C para obter detalhes.

447

448 de carbono inorgânico dissolvido (DIC) na forma de 449 de CO2, bicarbonato e carbonato. DIC é removido da amostra antes de injetar a água 450 na coluna de combustão acidificando a um pH de 2-3 (4M HCl, grau ACS, Apêndice B) e 451 borrifando com gás de arraste livre de CO2 por vários minutos (ou seja, 3 mL de amostra pulverizada por 1,5 minutos a uma taxa de fluxo de 100 mL min-1
452). Após a aspersão, uma alíquota de amostra (50 -200 µL
453 dependendo da concentração DOC) é injetado na coluna de combustão. O carbono orgânico 454 é queimado em CO2 e o gás de arraste move o vapor de água, haletos e CO2 resultantes da coluna 455 através de uma série de armadilhas e filtros para purificar o sinal de CO2. 456

457 O vapor de água interfere na detecção NDIR e deve ser removido. Depois de passar pela coluna de combustão 458, o gás carreador é passado para o desumidificador eletrônico Shimadzu, um resfriador 459 Peltier refrigerado ajustado para 1ºC, onde uma fração significativa do vapor d'água se condensa e é

Machine Translated by Google

460 removido do fluxo de gás. Descobrimos que a adição de um coletor de água em linha 461 contendo perclorato de magnésio $Mg(ClO_4)_2$ (Apêndice B) ajuda a remover ainda mais o vapor de água 462, aguça a forma do pico e minimiza os picos de cauda do traço NDIR; assim, melhorando 463 a reprodutibilidade das injeções. Para análises de DOC, o coletor de $Mg(ClO_4)_2$ deve ser substituído no mínimo a cada dois dias ou assim que o dessecante parecer saturado (consulte o Apêndice D para obter instruções do 465). Observe que a armadilha $Mg(ClO_4)_2$ não deve ser incluída se o NDT estiver sendo medido 466 simultaneamente, pois o $Mg(ClO_4)_2$ úmido remove o NO e, portanto, interfere na análise do NDT. 467

468 Os halogênios liberados com a combustão da água do mar também podem interferir na detecção NDIR de 469 CO_2; portanto, é imperativo remover os halogênios do fluxo de gás pós-combustão. A armadilha de halogênio proprietária Shimadzu 470 (Nº de peça 630-00992) ou borbulhar o gás através da solução AgCl 471 são meios eficazes de remover halogênios. Uma alternativa econômica é embalar um purgador de haleto 472 com lã de Cu (Apêndice B) e conectar em linha logo após o purgador de $Mg(ClO_4)_2$. A lã Cu 473 apresentará sinais de descoloração após exposição a halogênios; ele deve ser trocado quando a descoloração do 474 atingir 2 cm da saída do sifão (Apêndice D). Recomenda-se que os coletores de 475 $Mg(ClO_4)_2$ e haletos sejam colocados verticalmente para que o fluxo de gás suba pela parte inferior dos coletores.
476

477 Antes de entrar no NDIR, o gás passa por um filtro de membrana (0,45 µm, Apêndice B) para 478 remover as partículas do gás de arraste. Usando um medidor de vazão digital, deve-se tomar cuidado para 479 monitorar a vazão do gás de arraste antes e depois do coletor de partículas para garantir que não haja redução na vazão. Se houver queda na vazão em mais de 3 mL min^{-1} a partir desse 480 481 entrando na coluna o filtro deve ser substituído.
482

483 Recomenda-se que toda vez que a coluna for substituída, a vazão seja verificada nos pontos 484 entrando na porta de injeção, na base da coluna, antes e depois dos purgadores de halogênio $Mg(ClO_4)_2$ e 485 e antes e depois da filtro de partículas (Apêndice C).
486

487 3.2 Gás de arraste
488

489 Existem várias opções em relação ao gás de arraste livre de CO_2 necessário para operar o sistema HTC, 490 mas alta qualidade é necessária para obter baixos níveis de fundo no detector. Podem ser usados gases comprimidos 491, como oxigênio ou nitrogênio de pureza ultra alta (UHP 99,995%). Se o ar comprimido 492 estiver disponível, uma opção econômica é integrar um gerador de gás Parker Balston® TOC no encanamento de gás 493 do sistema HTC. Este sistema utiliza oxidação catalítica e tecnologias de absorção de oscilação de pressão 494 para remover hidrocarbonetos e gerar gás livre de CO_2. A longo prazo, 495 a opção de gerador de gás é uma alternativa estável e de baixo custo aos cilindros de gás comprimido. O gás livre de CO_2 496 é usado tanto como gás de arraste quanto como gás de aspersão e deve ser fornecido a uma pressão de 497 200-300 kPa. 498

499 3.3 Coluna de combustão 500

A Shimadzu oferece dois tamanhos de colunas, uma coluna de pequeno diâmetro (18 mm DI x 20 mm OD, compatível com 501 TOC-V e TOC-L) e uma coluna de grande diâmetro (27 mm ID x 30 mm OD, TOC -L somente com 502 kit adaptador especial) que pode acomodar mais carregamento de sal antes de trocar ou recondicionar 503 a coluna. Em nossa experiência, um sistema analítico devidamente condicionado pode processar 504 aproximadamente 30 a 36 amostras de água do mar por execução analítica (não incluindo brancos, padrões e referências de água do mar 505) com diâmetro pequeno e 42 a 48 amostras de água do mar por execução analítica com

Machine Translated by Google

506 a coluna de grande diâmetro. Comparações diretas mostram que qualquer configuração é aceitável para 507 amostras de água do mar (Figura C1). Após 4-5 execuções (~ 400-900 injeções de água salgada), com qualquer tipo de coluna 508, normalmente observamos acúmulo de sal na coluna, resultando em contrapressão do sistema que 509 se manifesta como uma forma de pico ruim do traço de infravermelho não dispersivo (NDIR) e subseqüente injeção de 510 pobre e replicação de referência. Assim, recomenda-se que, no processamento de 511 alto rendimento de amostras de água do mar, o tubo de combustão, material de embalagem e vários coletores sejam 512 trocados ou limpos semanalmente, conforme descrito abaixo (consulte o Apêndice D para obter um exemplo de 513 cronograma de manutenção preventiva). 514

515 Os tubos de combustão são compostos de vidro de quartzo que pode ser adquirido diretamente da Shimadzu 516 ou, alternativamente, se o pesquisador tiver acesso a uma loja de sopro de vidro ou a um fornecedor 517 preferencial, o quartzo pode ser fabricado usando as dimensões da Figura C2. Consulte o Apêndice B para 518 números de peça associados.
519

520 A embalagem da coluna de combustão também foi ligeiramente modificada da orientação do fornecedor: 521

Configuração de coluna pequena 522 - A coluna pequena é embalada com suprimentos listados no Apêndice B como 523 a seguir (Figura C2): Uma camada única de malha de Platina (Pt) de 13x13mm é colocada na base da coluna 524 para suportar o leito de Pt- grânulos de catalisador de alumina. Esferas de Pt-alumina de 2 mm de diâmetro são adicionadas a 120 mm do topo da coluna. Uma camada adicional de gaze de Pt, enrolada frouxamente 526 em esferas de 5 mm, é colocada em uma única camada no topo das esferas de alumina platinizadas. Essas esferas de Pt 527 atendem a três propósitos: 1) fornecem uma massa térmica sólida que permite uma rápida combustão 528 da amostra; 2) a superfície sólida protege a integridade dos grânulos de alumina 529 subjacentes; assim, preservando a geometria da matriz e evitando a pulverização e os “buracos de minhoca” 530 que se desenvolvem se a amostra for injetada diretamente nos grânulos de alumina de Pt; e, 3) as esferas maiores de Pt 531 permitem que o sal penetre mais profundamente no material da matriz da coluna, retardando assim o desenvolvimento de 532 tampões de sal enquanto mantém um bom fluxo de gás por um período de tempo mais longo. Nossa experiência é que 533 adicionando travesseiros de Pt melhora a forma de pico do traço NDIR e replicação de injeções, e 534 estende a duração da vida útil da coluna ao analisar a água do mar. Nota: não recomendamos 535 o uso de lã de quartzo para separar as camadas do material de enchimento, pois ele se desvitrifica à medida que o sal é carregado 536 na coluna, criando espaços vazios; assim, alterando a geometria do material de enchimento da coluna 537 ao longo de sua vida útil.

538

539 *Configuração da coluna grande* - A coluna grande é preenchida com os componentes listados no Apêndice B 540 como segue (Figura C2): Um disco de malha de cerâmica é colocado na base da coluna grande para suportar 541 o leito de grânulos catalisadores de Pt-alumina. Os grânulos de Pta-alumina de 5 mm de diâmetro são adicionados a 542 200 mm do topo da coluna, e os grânulos de alumina platinizada de 2 mm de diâmetro são adicionados no topo 543 dos grânulos de catalisador maiores a um nível de 120 mm do topo da coluna . O catalisador menor é 544, então coberto com esferas de 6-10 Pt, conforme descrito acima. 545

546 As colunas devem ser removidas e recondicionadas semanalmente ou a qualquer momento em que surgirem dados de baixa qualidade.
547 A coluna desvitrificar-se-á à medida que o sal se infunde na matriz de quartzo, tornando-se “calcária” e frágil 548 após vários ciclos de aquecimento e arrefecimento; portanto, deve-se tomar cuidado para inspecionar as colunas quanto a sinais de fraqueza ou rachaduras durante o recondicionamento. O recondicionamento de colunas inclui a remoção Esferas de 550 Pt, catalisador e malha da coluna, lavando a coluna de quartzo e todo o conteúdo de Pt 551 com água ultrapura para remover o sal, depois queimando a coluna de quartzo e o conteúdo de Pt a 450°C

Machine Translated by Google

552 para secar e depois embalar novamente com o conteúdo lavado. A malha e as esferas de Pt podem ser reutilizadas por 4-6.553 semanas se forem limpas adequadamente; ou seja, mergulhe em água e agite para remover o acúmulo de sal. O catalisador Pt alumina 554 deve durar aproximadamente 12-16 dias de análise. Sempre deixe a coluna e seu conteúdo 555 esfriar antes de recondicionar ou reembalar as colunas. O Apêndice D fornece uma descrição 556 passo a passo do recondicionamento de colunas.
557
558 3.4 Detectores
559
560 De acordo com o manual do usuário Shimadzu, a célula NDIR nas séries TOC-V e L atinge uma detecção (0,3 µmol C L^{-1} 561), o nível de 4 µg C L^{-1} é adequado para o método de oxidação catalítica de combustão 562. O sistema Shimadzu TNM usa um detector de quimioluminescência para medir o sinal 563 NO2 excitado criado pela combinação do gás NO, gerado através do HTC a 720ºC, com O3 dentro do 564 detector. De acordo com o fabricante, o limite de detecção de quimioluminescência para TN é ÿ 0,05 mg L^{-1} 565). (3,57 µmol N L^{-1}
566
567 3.5 Software
568
569 O analisador de TOC inclui software cromatográfico Shimadzu projetado para permitir o controle de PC 570 de todo o sistema; inclui a programação do amostrador automático, curvas de calibração, aquisição e saída de exibição 571 em tempo real, integração de área de pico e sinalizadores de controle de qualidade para dados brutos. As contagens brutas da área 572 são exportadas como um arquivo de texto delimitado por tabulações para processamento adicional e cálculo da concentração de carbono 573 e/ou nitrogênio.
574
575 **4. Procedimentos Operacionais**
576
577 Os procedimentos descritos abaixo são recomendações baseadas no método HTC realizado com um sistema 578 Shimadzu TOC- VCSH ou TOC-LCSH . As operações em outros instrumentos 579 comerciais ou caseiros variam.

580
581 Operação e procedimentos diários:
582 1) Preparação e manutenção de instrumentos; espaços em branco do sistema
583 2) Preparação de curva padrão
584 3) Materiais de referência 585 4)
Amostras desconhecidas
586 5) Exportar dados brutos/calcular a concentração da amostra
587
588 4.1 Preparação de instrumentais e manutenção diária; espaços em branco do sistema
589
590 A prontidão do sistema é avaliada todos os dias antes da execução das amostras. A linha de base do instrumento deve estar em 591 0 mV antes da partida, indicando que o ruído elétrico é mínimo e nenhum problema imediato com o 592 NDIR ou gerador de gás é evidente. O software Shimadzu fornece um “monitor de fundo 593” geral para indicar a prontidão do instrumento (posição e estabilidade da linha de base, forno e temperaturas do desumidificador 594). Se a posição ou flutuações da linha de base excederem as predefinições, o instrumento 595 indica automaticamente um estado não pronto.

596

Machine Translated by Google

597 O branco do sistema é avaliado injetando um volume de água com baixo teor de carbono (LCW) idêntico ao volume 598 usado durante a análise da amostra (100µL) e medindo a área do pico. Este branco representa 599 o sinal de fundo de CO2 do sistema (catalisador e tubo de combustão) e deve ser subtraído 600 de cada amostra analisada. Água em branco verdadeira deve ter DOC abaixo do limite de detecção 601. A Shimadzu recomenda que os brancos sejam amostrados do coletor interno de água pura para 602, mas em nossa experiência esta operação altera o "volume do espaço morto" dentro do sistema analítico 603, alterando a forma do pico e afetando o branco da máquina ao longo do 604 correr. Recomenda-se que a água em branco seja gerada usando um sistema comercial de água ultrapura 605 acoplado com kit de oxidação UV (isto é, sistemas Nanopure™ de resistência de 18,2 Mÿ com cartucho orgânico ultrabaixo 606, esterilização UV e filtro de 0,2 µm ou sistemas MilliQ®). O Hansell Lab no programa de material 607 608 (CRM) e as concentrações internas de LCW podem ser comparadas com isso.

A Universidade de Miami fornece LCW (0-1 µmole C L-1) como parte de sua referência de consenso

609 A interceptação Y da curva padrão (feita no mesmo LCW) fornece uma avaliação 610 independente do teor de C ou NDT na água em branco mais o "branco da máquina". 611

612 Água em branco oxidada por UV é gerada diariamente e colocada em garrafas Pyrex® pré-combustíveis (500 - 1000 ml) 613 e armazenadas em um conjunto Teflon™ 613 de reservatório. No sistema Shimadzu TOC-V 8 permitirá 615 coletas ilimitadas de amostras do reservatório, o que é necessário para a coluna condicionamento e numerosas 616 análises em branco ao longo de qualquer execução. Para retirar a amostra do reservatório em branco, atribua uma amostra 617 ao frasco zero na tabela de amostras Shimadzu; esta garrafa pode ser amostrada várias vezes 618 ao longo de uma corrida analítica. Os valores em branco do sistema variam entre os sistemas TOC devido às configurações internas do 619 e ao uso da coluna. Consulte o Apêndice C para obter um exemplo de valores em branco típicos 620 gerados em vários sistemas TOC. Se o condicionamento de uma nova coluna for suficiente, em branco

Os picos 621 diminuirão e as áreas dos picos de água do mar se estabilizarão e serão altamente repetíveis (Figs. C6 e 622 C7). Normalmente, passamos a maior parte do dia de trabalho diagnosticando a prontidão do sistema. Após a conclusão de 623 tarefas diárias de manutenção (consulte o Apêndice D), uma série de 15 espaços em branco é executada na porta nº 1, 624, seguida por outras 15 amostras em que os espaços em branco são alternados com água do mar (encha vários frascos 625 com a mesma água do mar e coloque em amostrador automático, extraia várias vezes de cada frasco). Depois que 626 amostras em branco e água do mar atendem a esses critérios, a coluna e o sistema estão prontos para executar e 627 um conjunto de amostras junto com padrões, brancos e águas de referência são preparados para uma execução 628 analítica durante a noite.
629
630 4.2 Curva padrão
631
632 *DOC* - Os sistemas são padronizados diariamente com uma curva de calibração de quatro pontos de glicose ou ftalato de hidrogênio de potássio 633 (KHP) feita em LCW. As concentrações padrão de trabalho são 634 uniformemente distribuídas para abranger a faixa dinâmica das concentrações oceânicas de DOC (normalmente 25, 50, 635 75, 100 µM C). 636

637 *TDN* – Uma curva de calibração de cinco pontos de nitrato de potássio (KNO3) dissolvido em LCW é usada 638 (tipicamente 3, 8, 16, 24 e 48 µM N) para suportar faixas de concentração oceânica.
639
Os padrões 640 são analisados no início de cada dia de execução, antes das amostras, para monitorar a resposta do sistema 641. Os padrões de trabalho são preparados gravimetricamente a cada semana. São 642 diluições independentes preparadas a partir de um estoque primário concentrado, que é feito mensalmente em

Machine Translated by Google

643 LCW. A curva padrão resultante é usada para calcular as concentrações de DOC e TDN nas etapas de processamento pós-644. Esse fator de resposta diário deve ser rastreado para cada sistema em uso e raramente 645 alterações durante a vida útil de uma coluna. As alterações no fluxo através das colunas e no 646 NDIR também são monitoradas, pois irão alterar o fator de resposta. Consulte a Seção 5 para 647 diretrizes detalhadas de preparação padrão.

648
649 4.3 Material de referência 650

651 Um componente crítico para manter a precisão e intercomparabilidade entre laboratórios e 652 dentro dos laboratórios ao longo do tempo é o uso rotineiro de referências de água do mar. Todas as amostras devem ser 653 sistematicamente comparadas a um conjunto de referências que incluem ou foram calibradas contra 654 material de referência de consenso (CRM) como o fornecido pelo programa de CRM da Universidade de Miami
655 (Hansell 2005). Esses CRMs incluem água do mar profunda, média e superficial, bem como referências LCW 656 que são calibradas por analistas internacionais independentes de DOM. Para fins práticos, é 657 recomendado que os laboratórios individuais gerem um conjunto de materiais de referência "internos" em grandes 658 volumes que sejam calibrados em relação aos CRMs. Um exemplo de preparação de referência "interna" 659 pode incluir a coleta de 10-20L de cada filtrado (GF/F) de um gradiente DOM vertical, ou seja,
660 superfície, água do mar mesopelágica e batipelágica, acidificação para pH 2-3 e particionamento em 661 várias centenas de frascos de vidro (35 mL) para cada profundidade. Alternativamente, se não for possível acessar grandes 662 volumes de água do mar, um lote de água do mar artificial pode ser preparado, composto de carbono orgânico 663 adicionado e acidificado, que pode servir como uma referência “interna”. Qualquer água de referência “interna”
664 deve ser calibrado contra CRMs regularmente para garantir que a concentração de carbono permaneça estável
665 (dentro de +/- 3 do valor calibrado). Armazenadas adequadamente, essas referências permanecem estáveis por pelo menos 666 um ano. Recomenda-se que o conjunto de referências "internas", que abrangem a faixa dinâmica 667 do conjunto de amostras, seja analisado várias vezes ao longo de uma determinada execução analítica (ou seja, a cada 8 668 -10 amostras) como um diagnóstico da estabilidade do sistema e garantia de qualidade dos dados. Esse
669 A prática de usar referências “internas” calibradas por longos períodos de tempo se mostra especialmente 670 útil para garantir a comparabilidade entre execuções. 671

672 4.4 Executando amostras (método NPOC)
673
674 A água do mar coletada em frascos de vidro de 40 mL, acidificada no momento da coleta e armazenada na forma líquida
675 pode ser carregada diretamente no amostrador automático. É costume em nossos laboratórios trocar apenas 676 os septos antes da análise, trocando os septos não perfurados usados na coleta por um septo 677 perfurado que é usado (e reutilizado) apenas durante a análise no instrumento TOC. Quando a execução de TOC estiver concluída, os septos não perfurados são devolvidos ao mesmo frasco para colocar as amostras de volta no armazenamento.
679 Esta sequência permite que os septos não perfurados sejam conservados para coletas repetidas após a limpeza.
680 Amostras congeladas devem ser: primeiro totalmente descongeladas à temperatura ambiente (nenhum gelo deve permanecer antes do 681 procedimento), completamente misturadas via vórtex e transferidas para um frasco de vidro, se necessário. Se for necessária a transferência da amostra 682, recomenda-se que alíquotas de 1-2 mL de água de amostra sejam usadas para enxaguar um frasco 683 queimado 3 vezes antes de enchê-lo até um mínimo de 15 mL por frasco. Um volume de amostra de 15
684 mL permite várias execuções em uma amostra, se necessário. 685

686 As amostras de água do mar “desconhecidas” devem ser analisadas usando o método de carbono orgânico não purgável 687 (NPOC) no sistema Shimadzu TOC. Consulte o manual do usuário Shimadzu TOC para 688 “Princípios da análise NPOC” e “Informações técnicas relacionadas à análise” (área de pico e

Machine Translated by Google

689 forma). Os usuários podem definir configurações para estabelecer seu próprio método; consulte o manual do usuário Shimadzu TOC 690 para obter detalhes passo a passo sobre a configuração do método de software. Para amostras de água do mar, a opção “best 3 of 691 5” no software é comumente usada. Para este método, 3 mL de amostra pré-acidificada é 692 aspirado para a seringa de injeção de 5 mL e aspergido por 1,5 minutos a uma taxa de fluxo de 100 mL min-1 693 com gás livre de CO_2 (o tempo de pulverização deve ser testado empiricamente). Alíquotas de 100ÿL da amostra são 694 injetadas no tubo de combustão até que pelo menos três injeções replicadas atendam ao desvio padrão (SD) da área de pico especificado Shimadzu 695 de 0,1 ou um CV ÿ2% 696 alcançado (os critérios de replicação , ou até cinco injeções são aplicados separadamente para DOC e TDN) . A área de pico DOC ou TDN 697 resultante é integrada ao software cromatográfico Shimadzu. Recomenda-se que uma corrida analítica 698 seja organizada de modo que cada 8-10 amostras desconhecidas sejam agrupadas por um conjunto de referências “in 699 house” (ou CRMs) e brancos, e que o número total de incógnitas seja limitado a um máximo de 700 de 30-36 por execução (42-48 para colunas grandes) para evitar o entupimento da coluna de quartzo 701 durante a execução. Essa configuração também permite amplo espaço para padrões, referências e espaços em branco no amostrador automático 702 de 68 lugares. Consulte o Apêndice E para obter um exemplo de planilha de log de execução.

703

704 4.5 Exportação e processamento de dados

705 Um exemplo de pós-processamento: correções e cálculo de concentrações

706

707 É uma boa prática revisar os picos em branco, de referência e de amostra após cada execução para procurar 708 anomalias. Se a corrida analítica prosseguiu sem interrupção ou erros, então os dados de pico brutos 709 são exportados para processamento final e QA/QC. Se for observado um erro ou interrupção, uma execução é 710 abortada e as amostras são reanalisadas.

711

712 Os arquivos são salvos como texto delimitado por tabulações e exportados do software Shimadzu para processamento posterior 713 offline. Os dados brutos de pico (área) são classificados por ID de amostra e todas as injeções são agrupadas e 714 calculadas para amostras em branco, padrão, referência e “desconhecidas”. As injeções sinalizadas pelo software Shimadzu 715 como outliers são excluídas das médias de área, mantendo 3 injeções para qualquer amostra 716 fornecida. Um branco médio da máquina é determinado para todos os brancos durante a execução analítica de um dia 717 (normalmente é uma média de pelo menos 10-20 brancos) e é subtraído de todas as amostras, 718 padrões e referências. Uma análise de regressão linear é realizada nos padrões de calibração 719 corrigidos em branco (glicose de 4 pontos ou KHP para DOC ou padrões KNO_3 de 5 pontos para NDT).

720 As curvas de calibração não são forçadas a zero e devem ter um coeficiente de correlação ÿ0,995.

721 A inclinação é usada para calcular as concentrações de amostra das áreas de pico conforme abaixo:

722

723 ÿmol C ou N por L = (área média da amostra - área média da máquina em branco) / (inclinação da curva 724 padrão)

725

726 Recomenda-se que os espaços em branco sejam analisados com frequência ao longo de uma execução como um diagnóstico do desempenho do sistema 727 (consulte o Apêndice E para espaçamento de 10 a 20 espaços em branco em uma execução típica). Os espaços em branco 728 para cada sistema devem ser avaliados diariamente e os valores devem permanecer dentro de (+/- 3) durante 729 o curso de uma execução. O desvio sistemático ou uma mudança rápida nos valores em branco fora desse intervalo dentro de uma determinada execução ou entre execuções durante a vida útil do tubo de combustão são indicativos de um problema 731 dentro do tubo de combustão, seu material de embalagem, as armadilhas ou uma obstrução no fluxo de gás. Se 732 desvios ou mudanças nos valores em branco forem detectados em uma execução, a execução deve ser sinalizada como 733 questionável e executada novamente conforme necessário. A taxa de fluxo deve ser verificada para determinar se há entupimento ou

Machine Translated by Google

734 contrapressão no sistema se desenvolveu. Se o problema persistir, o tubo de combustão, o material de embalagem
735 e os sifões devem ser substituídos.
736
737 CRM's e/ou referências “in house” também são usados para avaliar o desempenho do sistema analítico 738. Recomenda-se que um conjunto de referências “internas”, calibradas em relação aos CRMs, seja executado 3-
739 5 vezes ao longo de uma corrida analítica e média. Se as referências não atenderem aos valores calibrados ou às especificações de estabilidade 740 (dentro de +/- 3 do valor calibrado, e o CV diário para cada referência 741 deve ser ~ 2%), então uma verificação de manutenção deve ser realizada no sistema analítico, tubo de combustão 742 e armadilhas alteradas/recondicionadas conforme necessário, e a execução repetida. Todas as 743 referências devem permanecer estáveis ao longo do tempo e entre os sistemas. Recomenda-se que “em casa”
744 referências sejam calibradas contra o CRM aproximadamente a cada 6 semanas. Também é recomendado que 745 vários conjuntos de referências “internas” sejam preparados e armazenados para manter conjuntos 746 sobrepostos de material calibrado.
747
748 **5. Normas**
749
750 5.1 Suprimentos
751
752 É fundamental ter concentrações precisas de soluções padrão e, para DOC e NDT, 753 cuidados também devem ser tomados para evitar contaminação durante a preparação de estoques. Por esta razão, o vidro
754 frascos (aquecidos a 450°C por ÿ 4 h) são usados para preparar a solução estoque primária. Observe que a vidraria volumétrica 755 não deve ser usada para preparar padrões, pois a alta temperatura afetará a precisão 756 da graduação volumétrica. Os compostos padrão secos devem ser mantidos em um dessecador 757 sob vácuo para garantir a qualidade. As soluções são preparadas gravimetricamente à temperatura ambiente 758, utilizando balanças analíticas com resolução de 0,0001 g. Estoques de trabalho de maior volume podem ser 759 preparados diluindo o estoque primário em garrafas de vidro queimadas usando água ultrapura.
760
As pipetas 761 usadas para qualquer preparação padrão devem ser DOC limpas (o uso deve ser restrito apenas a 762 DOC – nunca use uma pipeta que tenha sido usada com fixadores ou voláteis). Além disso, sugere-se 763 o uso de pontas de pipetas não autoclavadas, pois o processo de esterilização pode resultar na lixiviação 764 de orgânicos do material plástico. Todas as ponteiras de pipetas devem ser lavadas com HCl 4 M antes da preparação do padrão 765.

766
767 5.2 Padrões primários
768
769 *DOC* - Hidrogenoftalato de potássio (KHP) ou glicose de alto grau (ÿ99,8% de pureza) ou glicose são os compostos em normalmente usados como padrão de carbono. A 10 mmol L-1 O estoque primário C é preparado água ultrapura 770 771, conforme detalhado no SOP3.
772
773 *TDN* – Nitrato de potássio de alto grau (ÿ99,8% de pureza) (KNO3) é recomendado como padrão de nitrogênio. A 10 mmol L-1 O estoque primário de 774 N é preparado conforme detalhado no SOP4.
775
776 5.3 Padrões de trabalho
777
Os padrões de trabalho 778 são preparados diluindo o estoque primário nas concentrações desejadas usando 779 LCW à temperatura ambiente. Pelo menos quatro concentrações diferentes de padrões de trabalho são

Machine Translated by Google

780 apropriado (intervalo de variação de concentração de amostra esperada) e deve ser analisado diariamente em 781 no início de cada execução de amostra. Consulte SOP3 e 4 para obter um guia passo a passo para preparar soluções 782 padrão usando glicose e nitrato de potássio como exemplos. 783

784 **6. Controle de qualidade**
785

786 Para fornecer à comunidade medidas padrão para a qualidade analítica do método DOC e 787 TDN HTC em água do mar, apresentamos aqui diretrizes para Controle de Qualidade (QC). Este 788 consiste em (1) uma demonstração inicial da capacidade do laboratório (validação do método) e (2) 789 diretrizes para avaliar o desempenho do laboratório pela análise contínua de instrumentos em branco, 790 padrões de calibração e material de referência analisado como amostras. 791

792 6.1 Validação do método
793

794 Todos os parâmetros são definidos e calculados de acordo com as recomendações da 795 União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) ao estabelecer uma abordagem uniforme para 796 características de desempenho do processo de medição química (IUPAC 1995).
797

798 *Valor Crítico (Lc)* – Determinado usando espaços em branco (para este método, os espaços em branco são proveniente de sistemas NanopureTM com cartucho de baixo TOC, luz UV e filtro final de 0,2 µm) água ultrapura 799 800 de acordo com IUPAC 1995 (Equação 11):
801

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

802
803

804 brancos foram analisados em replicação em datas separadas (um mínimo de 30 brancos por dia em 7.805 execuções para DOC e >20 brancos por dia em 4 execuções para TDN). Consulte o Apêndice F para obter detalhes.
806

807 *Limite de Detecção (LD)* - O limite de detecção do método é estabelecido usando uma amostra de água enriquecida 808 em baixa concentração conforme IUPAC 1995 (Equação 14):
809

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

810
811

Para este método, amostras de 25 µmol C L-1 para DOC e 3 µmol N L-1 para TDN foram preparados e 812.813 analisados em datas separadas (5 lotes individuais em 7 execuções para DOC e 4 lotes em 4.814 execuções para TDN). Consulte o Apêndice F para obter detalhes. O limite de detecção deve ser determinado anualmente, 815 ou sempre que houver uma mudança significativa na configuração ou resposta do instrumento.
816

817 *Limite de Quantificação (LQ)* - Expresso usando o desvio padrão relativo padrão IUPAC (RSV) 818 de 10% e usando o padrão de calibração mais baixo (IUPAC 1995, Equação 22):

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

819
820 Para este método calculado usando os padrões de calibração mais baixos (25 µmol C L-1 para DOC e 3
821 µmol N L-1 para NDT). Consulte o Apêndice F para obter detalhes.

Machine Translated by Google

822 Tabela 1: Resultados da validação do método para análise de DOC e NDT em água do mar usando o método HTC
823.

Característica	DOC (µmol C L-1)	NDT (µmol N L-1)
Valor Crítico (Lc)	2,5 0,5	
Limite de Detecção (LD)	4,3 0,9	
Limite de Quantificação (LQ)	11.6	2.0
Gama de amostras típicas de água do mar	32 – 86	3 – 50

824 Nota – as faixas típicas de concentração de DOC e TDN da água do mar estão bem acima de Lc, LD e LQ

825 indicando que o método HTC é apropriado para análises de DOC e TDN em concentrações típicas de água do mar
826.

827

828 6.1.2 Limites de qualidade analítica
829

Precisão 830 – Avaliada pelo uso de material de referência de consenso como controle (não há padrão nacional ou internacional 831 para DOC de água do mar). A comunidade aceitou o CRM distribuído pelo 832 Hansell Laboratory, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science (RSMAS), 833 University of Miami. As concentrações devem permanecer dentro da faixa de valores de consenso (como 834 relatado pelo Hansell Lab: https://hansell-lab.rsmas.miami.edu/consensus-reference 835 material/index.html) dentro de ± 2% (para DOC) e ± 2-6% para NDT (dependendo da faixa de concentração 836). Consulte o Apêndice G para obter detalhes.

837

838 *Precisão*

839

840 *Repetibilidade* – A melhor precisão interna alcançável pode ser avaliada por meio de observações repetidas 841 de frascos de amostras replicadas durante um curto período de tempo. Condições como tipo de instrumento e operador 842 devem permanecer constantes. Consulte o Apêndice G para obter detalhes.
843

844 *Reprodutibilidade* – O complemento externo à repetibilidade, avaliado pela análise de 845 lotes idênticos de amostras com o mesmo método entre diferentes laboratórios para avaliar a reprodutibilidade dos 846 resultados. Este método utilizou intercomparações realizadas em lotes de 847 águas de referência entre os laboratórios Carlson e Hansell DOM de 2018-2019. Consulte o Apêndice G.
848

849 Tabela 2: Resumo dos limites de qualidade analítica para análise de DOC e NDT em água do mar usando 850 o método HTC

	DOC	NDT
Precisão [alcance]	±2% [40-75 µmol C L-1]	±2% [8-32 µmol N L-1] ±6% [4-6 µmol N L-1]
Precisão - repetibilidade	±0,6 µmol C L-1	±0,6 µmol N L-1
Precisão - reprodutibilidade [gama baixa/média/alta]	±0,7 µmol C L-1 @[39 µmol C L-1] ±0,6 µmol C L-1 @[62 µmol C L-1] ±1,6 µmol C L-1 @[72 µmol C L-1]	±0,2 µmol N L-1 @[5-10 µmol N L-1] ±0,3 µmol N L-1 @[20-30 µmol N L-1] ±1,6 µmol N L-1 @[40 µmol N L-1]

851

852

853

854

Machine Translated by Google

855 6.2 Avaliação do desempenho do laboratório
856 Conforme descrito nas Seções 4 e 5, o uso de espaços em branco, padrões de calibração e materiais de referência
857 fornece verificações contínuas do desempenho do instrumento. Uma vez que os exercícios de validação
tenham sido 858 conduzidos e o método estabelecido em um laboratório, a avaliação contínua da qualidade dos dados
deve 859 ocorrer com frequência para manter o controle de qualidade rígido. A tabela abaixo apresenta um resumo
de 860 recomendações para avaliação de dados DOC e TDN executados usando o método HTC 861 apresentado aqui.

862
863 Tabela 3: Critérios e diretrizes de controle de qualidade sugeridos

Limites de Ação/Ação	do Indicador de CQ		Frequência (por corrida)
Referência de consenso Materiais (CRM)	O valor deve estar dentro do intervalo de consenso relatado	Se o CRM estiver fora do intervalo relatado, repetir	5 ampolas ou frascos de CRM por corrida de calibração de referência. Deve se sobrepor a novos lotes de produtos interno material de referência.
Referência Interna Material (calibrado em relação ao CRM)	dentro de +/- 3 do valor calibrado	Se fora dos 3 , repetir	Mínimo 2 frascos de cada deep & referência de superfície por corrida, com 2-3 observações por frasco.
Curva de calibração - Correlação Coeficiente (R)	ÿ0,995	Se <0,995, execute novamente	Curva de 4-5 pontos em toda a faixa analítica (~25-100 µmol C L-1 para DOC e ~3-50 µmol N L-1 para TDN), analisados no início de cada dia de execução antes das amostras

864
865 6.3 Garantia de Qualidade (QA)
866
867 Se uma corrida passar pelas especificações QC descritas acima para desempenho analítico, então os dados são
868 aceito e examinado no contexto da coleta e metadados adicionais disponíveis. Se 869 a execução não atender a
esses requisitos iniciais, o sistema será verificado e toda a execução será 870 repetida. 871

872 6.3.1 Compilação e avaliação de dados GO-SHIP
873
874 Para GO-SHIP, os dados DOM são compilados usando registros de bordo e mesclados com arquivos de dados
de garrafa 875 contendo quaisquer outros dados químicos e físicos disponíveis e, em seguida, plotados no Ocean Data
View 876 (Schlitzer, R., Ocean Data View, https: // odv.awi.de, 2021). Gráficos iniciais de perfis verticais e / 877 ou
gráficos de contorno são úteis na identificação de possíveis outliers. Quaisquer amostras fora de um intervalo razoável de
878 para valores DOC/TDN oceânicos são sinalizadas como potencialmente contaminadas ou suspeitas de 879 880
erro de manuseio (valores <30 ou >90 µmol C kg-1 , <3 ou >50 µmol N kg-1).

881 As amostras marcadas são comparadas com réplicas ou reanalisadas para confirmar. Se houver suspeita de erros
analíticos 882, perfis inteiros ou subconjuntos de amostras (incluindo valores problemáticos e 883 amostras
circundantes) são reanalisados. Após a reanálise da amostra, se as especificações analíticas 884 forem atendidas e
os dados permanecerem anormalmente altos ou baixos, os dados serão relatados, mas sinalizados como 885
questionáveis ou ruins de acordo com os códigos de sinalização de qualidade WOCE (Tabela 4).
886

Machine Translated by Google

887 Tabela 4. Códigos de qualidade de dados de parâmetro de
garrafa WHP 888 (https://www.nodc.noaa.gov/woce/woce_v3/wocedata_1/whp/exchange/exchange_format_desc.htm)

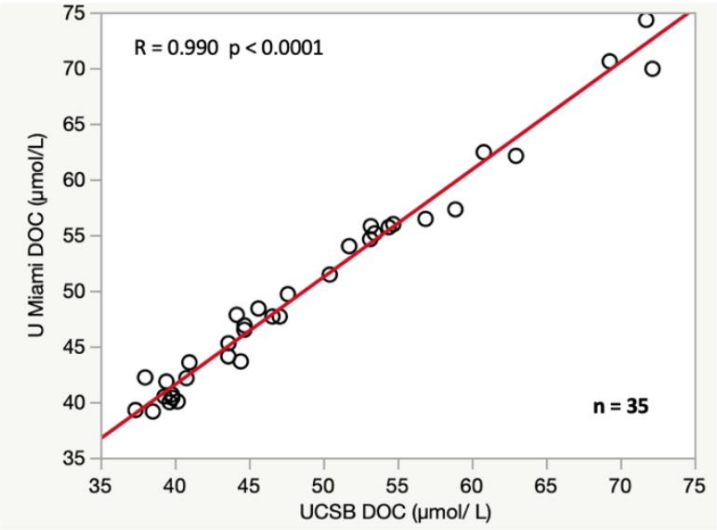
WHP bottle parameter data quality codes	Description
1	Sample for this measurement was drawn from water bottle but analysis not received. Note that if water is drawn for any measurement from a water bottle, the quality flag for that parameter must be set equal to 1 initially to ensure that all water samples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

892 Recomenda-se que amostras e referências sejam compartilhadas periodicamente entre os grupos analíticos 893 para garantir a comparabilidade interlaboratorial. A Figura 1 é um exemplo de intercomparações entre os laboratórios 894 University of Miami e UCSB DOM.

895



896

Intercept	Slope	LowerCL	UpperCL	Alpha
2.886968	0.96601	0.919523	1.014848	0.05000

897 Figura 1. Resultados de comparações interlaboratoriais realizadas entre a UCSB e a University of 898 Miami entre 2017-2018. As amostras incluem comparações de CRMs, referências internas e 899 perfis de campo coletados em vários locais nos oceanos Pacífico e Atlântico. As amostras foram

Machine Translated by Google

900 divididos igualmente entre os grupos para análise. O coeficiente de correlação mostra uma forte relação 901 entre os dados UCSB e UMIAMI (R = 0,990, p < 0,001). A regressão ortogonal 902 (variâncias univariadas, prin comp) usando o software JMP (JMP®, versão <*15*>. SAS Institute Inc., 903 Cary, NC, 1989–2021) fornece um intervalo de confiança de 0,919-1,015 para a inclinação, que inclui 1,0 904 e mostra forte concordância entre os valores relatados por cada laboratório em uma ampla faixa dinâmica 905, fornecendo confiança em resultados exatos e precisos para dados GO-SHIP coletados 906 e analisados conforme descrito neste guia de melhores práticas. 907

908 **7. Documentação**

909

910 7.1 relatórios de análise DOM

911 Seguem-se exemplos de metadados incluídos nos relatórios de cruzeiro GO-SHIP DOM:

912 • Designação do cruzeiro e investigador(es) principal(is)

913 • Nomes e filiações dos técnicos que recolheram amostras de DOM no mar

914 • Número de estações ocupadas e amostras recolhidas (frequência de amostragem)

915 • Procedimentos de amostragem e armazenamento

916 • Nomes e afiliações de técnicos que analisaram amostras de DOM em terra

917 • Número de amostras analisadas

918 • Métodos de análise (equipamento e metodologia)

• Procedimentos de processamento de dados e Controle de Qualidade (cálculos, exatidão, precisão 919 920 e limites de detecção, informações de CRM)

921 • Quaisquer detalhes de problemas ou solução de problemas que ocorreram com amostragem ou

922 análise

923 • Referências científicas

924

925 7.2 Arquivos de dados da garrafa

926

927 Os dados da análise DOM (DOC e TDN) são mesclados com arquivos de troca de garrafa CCHDO com base 928 em identificadores de amostra (estação/fundição/profundidade/ID da garrafa). 929

930 Uma vez que os dados são mesclados com outros parâmetros químicos no arquivo do frasco, orgânicos dissolvidos 931 + NO_3^- + NO_2^- nitrogênio (DON) é calculado como a diferença entre NDT e DIN [NH_4^+]. Como 932 DON é uma variável derivada, ela não é relatada (isto é, não incluída no arquivo da garrafa).

933

934 Os resultados finais são relatados em unidades de ÿmol kg-1. Sempre que possível, medida direta da salinidade da amostra 935 e a temperatura analítica são usados para calcular a densidade média da água do mar. Na prática, descobrimos que aplicando uma densidade média da água do mar de 1,027 kg m-3 para amostras de coluna de água de oceano aberto 936 937 DOM, em comparação com a medição direta da densidade da amostra resulta em uma diferença inferior a 0,01 938 (isto é, uma ordem de grandeza menor que a resolução analítica). No entanto, quando a salinidade e uma temperatura analítica média de 939 graus estão disponíveis ou em regiões onde a salinidade varia fortemente, uma correção de densidade mais precisa de 940 graus é determinada e aplicada para cada amostra. Cada parâmetro inclui 941 um campo para sinalizadores de controle de qualidade. 942

943

944

945

Machine Translated by Google

Referências

Aluwihare, LI, e Meador, T. (2008). “Composição química do nitrogênio orgânico dissolvido marinho” em *Nitrogen in the Marine Environment,* eds DG Capone, DA Bronk, MR Mulholland e EJ Carpenter (Burlington, MA: Academic Press), 95–140.

Benner R. e Strom, M. (1993). Uma avaliação crítica do branco analítico associado a medições de DOC por oxidação catalítica de alta temperatura. *Mar. Chem.* 41, 153-160.

Bronk, DA (2002). “Dynamics of DON,” em *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter,* 1st ed., Editado por DA Hansell e CA Carlson (Academic Press, San Diego, CA), 153–247.

Carlson, CA, Ducklow, HW e Michaels, AF (1994). Fluxo anual de carbono orgânico dissolvido da zona eufótica no noroeste do Mar dos Sargaços. *Natureza* 371, 405–408.

Carlson, CA, Ducklow, HW, Hansell, DA e Smith, WO (1998). Partição de carbono orgânico durante a floração de fitoplâncton na primavera no Mar de Ross Polynya e no Mar dos Sargaços. *Limnologia e Oceanografia* 43, 375-386.

Carlson, CA, Hansell, DA, Nelson, NB, Siegel, DA, Smethie, WM, Khatiwala, S., Meyers, MM e Halewood, E. (2010). Exportação de carbono orgânico dissolvido e subsequente remineralização nos reinos mesopelágicos e batipelágicos da bacia do Atlântico Norte. Res. Mar *Profundo . II* 57, 1433-1445.

Cauwet, G. (1978). Química orgânica de particulados de água do mar. Conceitos e desenvolvimentos. *Oceanologica Acta 1(1).* 99-105.

Eppley, RW, Stewart, E., Abbott, MR e Owen, RW (1987). Estimando a produção oceânica a partir de clorofila derivada de satélite: insights do conjunto de dados Eastropac. *Oceanologica Acta* SP, 109-113.

Fasham, MJR, Balino, BM, Bowles, MC, Anderson, R., Archer, D., Bathmann, U., Boyd, P., Buesseler, K., Burkill, P., Bychkov, A., Carlson , C., Chen, CTA, Doney, S., Ducklow, H., Emerson, S., Feely, R., Feldman, G., Garcon, V., Hansell, D., Hanson, R., Harrison , P., Honjo, S., Jeandel, C., Karl, D., Le Borgne, R., et al. (2001). Uma nova visão da biogeoquímica oceânica após uma década do Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS). *Ambio* 30 (SPEC. ISS. 10), 4-31.

Hansell, DA (1993). Resultados e observações da medição de DOC e DON usando técnicas de combustão catalítica de alta temperatura. *Mar. Chem.* 41, 195-202.

Hansell, DA (2005). Programa de material de referência de carbono orgânico dissolvido. *Eos, Transactions, American Geophysical Union* 86 (35), 318.

Hansell, DA e Carlson, CA (1998). Gradientes oceânicos profundos em concentrações de carbono orgânico dissolvido. *Natureza* 395, 263-266.

Machine Translated by Google

992 Hansell, DA, Carlson, CA, Repeta, DJ e Shlitzer, R. (2009). Matéria orgânica dissolvida em 993 o oceano: uma controvérsia estimula novos insights. *Oceanografia* 22, 202-211.
994

995 Hansell, DA, Carlson, CA e Schlitzer, R. (2012). Remoção líquida das principais frações marinhas dissolvidas de 996 carbono orgânico no oceano subterrâneo. *Global Biogeochemical Cycles,* 26(1), 997 [GB1016].

998

999 União Internacional de Química Pura e Aplicada. (1995). Nomenclatura na avaliação de 1000 métodos analíticos, incluindo capacidades de detecção e quantificação (Recomendações IUPAC 1001 1995). *Puro e Aplic. Chem.,* 67 (10), 1699-1723.
1002

1003 Knap, A., Michaels, A., Close, A., Ducklow, H. e Dickson, A. (1996). Protocolos para as medições de núcleo do estudo de fluxo oceânico global conjunto 1004 (JGOFS). *JGOFS, Reimpressão dos Manuais do COI e* Guias 1005 *No. 29, UNESCO 1994.*
1006

1007 Letscher, RT, Hansell, DA, Carlson, CA, Lumpkin, R., & Knapp, AN (2013). Nitrogênio orgânico 1008 dissolvido na superfície oceânica global: distribuição e destino. *Global Biogeochemical* 1009 *Cycles,* 27, 141-153.

1010

1011 MacKenzie, FT (1981). "Ciclo global do carbono: alguns sumidouros menores de CO2." Em *Flux of Organic* 1012 *Carbon by Rivers to the Ocean* (GE Likens, FT MacKenzie, JE Richey, JR Sedell e K.
1013 K. Turekian, Ed.), 360-384. Departamento de Energia dos EUA, Washington, DC.
1014

1015 Mopper, K. e Qian, J. (2006). Análise de Água: Determinações de Carbono Orgânico. *Enciclopédia* 1016 *de Química Analítica, Online © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.*
1017

1018 Novak, MG, Cetiniÿ, I., Chaves, JE e Mannino, A. (2018). A adsorção de carbono orgânico 1019 dissolvido em filtros de fibra de vidro e seu efeito na medição de carbono orgânico 1020 particulado: um exercício de laboratório e modelagem. *Limnol. Oceanogr.: Métodos.* 16, 356-366. 1021

1022 Peltzer, ET e Brewer, PG (1993). Alguns aspectos práticos da medição de DOC – amostragem de 1023 artefatos e problemas analíticos com amostras marinhas. *Marine Chemistry* 41(1-3), 243-252.
1024

1025 Ridgwell, A. e Arndt, S. (2014). "Why Dissolved Organics Matter: DOC in Ancient Oceans 1026 and Past Climate Change," em *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter,* 1ª ed., 1027 editado por DA Hansell e CA Carlson (Academic Press, San Diego, CA), 1-19 .
1028

1029 Schlitzer, R. (2021). Ocean Data View, https://odv.awi.de.
1030

1031 Sharp, JH (1993). A controvérsia do carbono orgânico dissolvido: uma atualização. *Oceanografia* 6, 45 –
1032 50.
1033

1034 Sharp, JH, Benner, R., Bennett, L., Carlson, CA, Fitzwater, SE, Peltzer, ET, Tupas, LM
1035 (1995). Análises de carbono orgânico dissolvido na água do mar: comparação dos métodos 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 e Rinker, KR 1039 (2002a). Intercalibração final da ampla comunidade de carbono orgânico dissolvido e uso preliminar de materiais de referência 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. e Doval, MD (2002b). Uma comparação de métodos preliminares para medição 1044 de nitrogênio orgânico dissolvido na água do mar. *Mar. Chem.* 78(4), 171-184.
1045 Tappin, AD, Nimmo, M. (2019). "Análise de Água | Água do mar: orgânica dissolvida
1046 Carbono." Em *Encyclopedia of Analytical Science* (3ª ed.), Editores: 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., and Waniek, JJ (2007). Determinação de carbono orgânico particulado (POC) 1051 em água do mar: A importância metodológica relativa de ganhos e perdas artificiais em dois
1052 técnicas baseadas em filtro de fibra de vidro. *Química Marinha* 105, 208–228.
1053
1054 Walsh, TW (1989). Nitrogênio total dissolvido na água do mar: um novo método de combustão em alta temperatura 1055 e uma comparação com a foto-oxidação. *Marine Chemistry* 26, 295-311.
1056
1057 Williams, PM, e Druffel, ERM (1987). Radiocarbono em matéria orgânica dissolvida no Oceano Pacífico Norte central. *Natureza* 330, 246-248.
1059
1060 Williams, PM e ERM Druffel. (1988). Matéria orgânica dissolvida no oceano: Comentários 1061 sobre uma polêmica. *Oceanografia* 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 **Apêndice A**

1085 Resultados experimentais: coleta e armazenamento de amostras. Efeitos do tipo de garrafa, manuseio e condições de armazenamento 1086 em amostras DOM.

1087

1088 Conforme declarado na Seção 2 deste manual, técnicas de amostragem e manuseio adequados são essenciais para 1089 fornecer dados de alta qualidade. Uma série de testes foi realizada na UCSB para destacar algumas 1090 fontes comuns de erro e fornecer informações sobre nossas recomendações metodológicas. 1091

1092 *Seleção de frascos de amostras*

1093 Testes foram conduzidos para comparar amostras de carbono orgânico dissolvido (DOC) armazenadas congeladas ou 1094 acidificadas/à temperatura ambiente em frascos de vidro ou plástico (PC = policarbonato, HDPE = polietileno de alta densidade 1095). Todo o material de vidro foi pré-combustado e todas as garrafas de plástico foram lavadas com ácido 1096 antes da coleta. As amostras foram coletadas através da garrafa Niskin no Mar dos Sargaços em setembro de 1097 2012 e analisadas na UCSB dentro de um mês após a coleta. Nenhuma diferença sistemática foi 1098 resolvida para medição de DOC a granel entre os tipos de frascos quando limpos adequadamente ou se uma amostra 1099 foi armazenada congelada ou acidificada à temperatura ambiente (Figura A1). Como a combustão do vidro 1100 é o método mais fácil para garantir que os recipientes de armazenamento possam ser isentos de orgânicos, e os 40 frascos de borosilicato de 1101 ml podem ser carregados diretamente no amostrador automático Shimadzu (minimizando o manuseio adicional do 1102), recomenda-se o uso de borosilicato de vidro frascos quando logisticamente viável. Garrafas 1103 de HDPE e PC adequadamente limpas são alternativas aceitáveis e podem ser mais robustas durante o transporte 1104 de amostras, mas devido a preocupações com a lixiviação de orgânicos do plástico quando em contato 1105 com ácido por longos períodos, o vidro é o tipo de garrafa preferido.

1106

1107

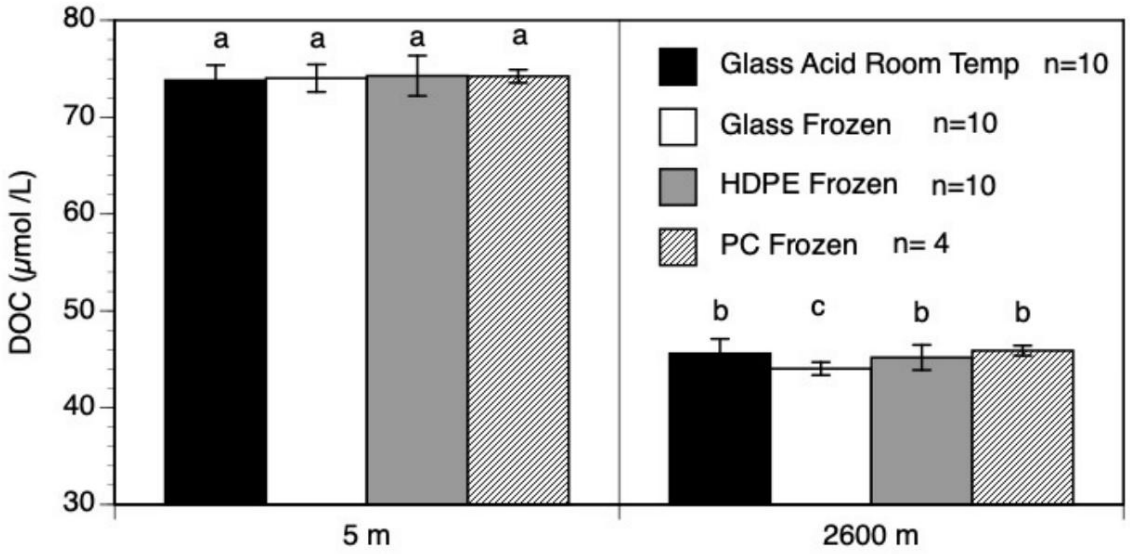


Figura A1. Comparação de amostras DOC (filtradas GF/F) armazenadas congeladas vs acidificadas/à temperatura ambiente em vários tipos de garrafas. As barras de erro representam o desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença estatística pelo teste de Tukey-Kramer após análise de variância (ÿ= 0,05).

1108

Machine Translated by Google

1109 *Filtração*
1110
1111 A filtração é uma etapa necessária para garantir a separação do particulado da matéria orgânica dissolvida.
1112 No entanto, a filtração adiciona uma etapa de manuseio adicional que pode resultar em contaminação se 1113
não for realizada adequadamente. Devido ao potencial de contaminação durante a amostragem, alguns estudos em
1114 sistemas oligotróficos renunciam à filtração e apenas o carbono orgânico total (TOC) é analisado, pois o TOC é 1115
frequentemente indistinguível do DOC dentro da precisão analítica (Mopper e Qian, 2006) nesses 1116 sistemas. No entanto,
o POC pode se tornar quantitativamente importante em águas superficiais de sistemas costeiros ou 1117 eutróficos que
exibem alta produtividade. A Figura A2 apresenta perfis verticais de TOC e 1118 DOC medidos em regiões contrastantes,
como o Oceano Antártico (A) vs. Sargasso 1119 Sea oligotrófico (B) e exemplifica o erro do método versus o erro que seria
introduzido usando TOC 1120 em vez de DOC em tais configurações.

1121

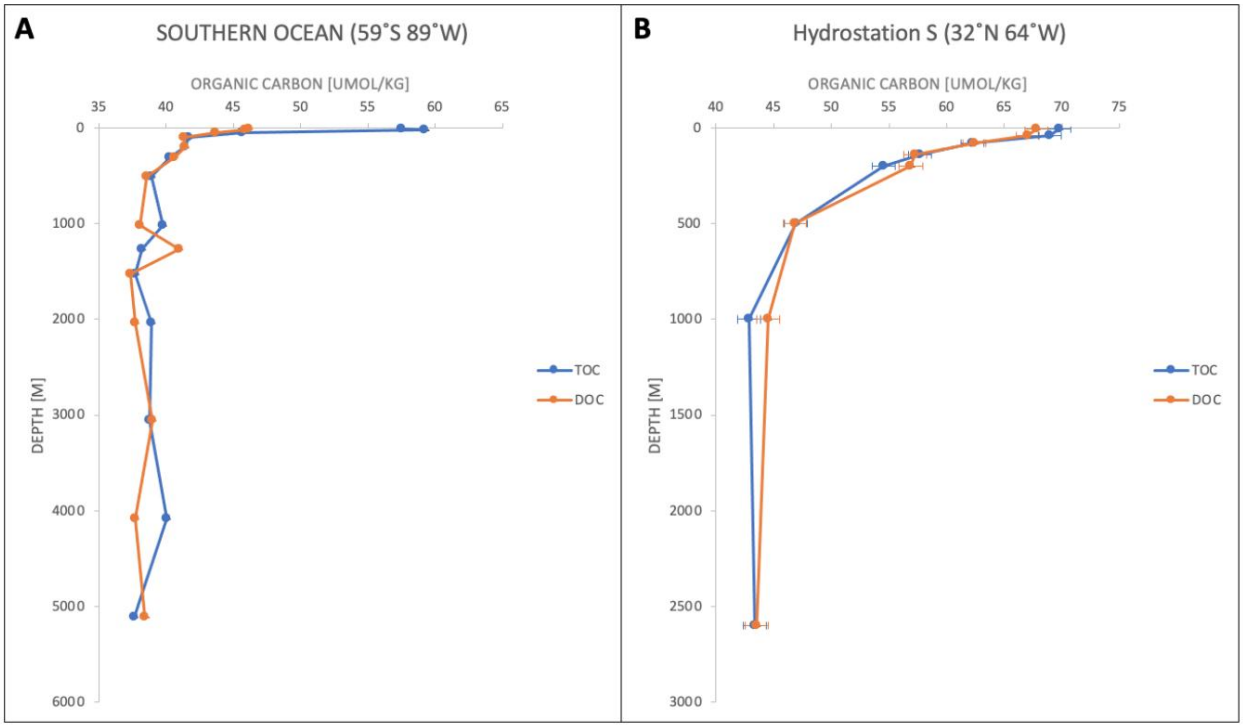


Figura A2. Perfis verticais de TOC e DOC em regiões que exibem alta produtividade de superfície (A) versus uma configuração oligotrófica (B). Em (B) as barras de erro representam o desvio padrão de amostras em triplicado, enquanto em (A) apenas frascos individuais foram coletados devido a restrições de amostragem.

1122

1123 *Avaliando potencial remoção de DOC por filtração GF/F* - Conforme descrito no documento, para 1124
minimizar o manuseio, recomendamos que a filtragem seja feita em linha por meio de filtração por gravidade através de
um filtro de fibra de vidro 1125 queimado quando possível. A combustão de filtros de fibra de vidro cria locais ativos 1126
que podem absorver DOM, portanto, questões sobre se a remoção de matéria orgânica da medição de 1127 DOC em massa
foi levantada (Novak et al., 2018; Turnewitsch et al., 2007) . Para testar 1128 se a sorção de DOM para o filtro GF/F
levou a uma remoção resolvível (remoção) de carbono 1129 orgânico do filtrado DOC em massa, um experimento foi
realizado na UCSB. Primeira água do mar costeira

Machine Translated by Google

O 1130 foi filtrado através de uma membrana filtrante de poliétersulfona (PES) de 142 mm e 0,2 um pré-lavada, para remover as partículas orgânicas do 1131 e coletado em um garrafão de policarbonato (PC) limpo com ácido. O filtrado 1132 foi particionado em quinze frascos e imediatamente acidificado *(DOC inicial).* Em seguida, o filtrado de 1133 de 0,2 µm foi filtrado em vários volumes de um garrafão através de um filtro GF/F de 47 mm queimado (no porta-filtro 1134 PC) para avaliar se a remoção de DOC poderia ser resolvida. A água fluiu 1135 continuamente do garrafão através do filtro GF/F e o filtrado foi coletado em uma série 1136 de frascos de borosilicato de 40 ml (após enxágues) após vários volumes variando de 60 a 730 mL com 1137 passados pelo filtro GF/F *(DOC filtrado por GF/ F).* O volume total de água que passou pelo 1138 GF/F em cada ponto de amostragem foi contabilizado. O processo foi conduzido um total de três 1139 vezes com um GF/F com combustão recente de cada vez. Todas as amostras filtradas GF/F foram acidificadas e 1140 armazenadas a 14ºC juntamente com os controles DOC iniciais até que a análise fosse realizada dentro de uma semana após a coleta de 1141. Os resultados não mostraram nenhuma diferença resolvível nas concentrações de DOC em massa entre o filtrado de 0,2 1142 µm que não foi exposto a locais ativos de GF/F *(DOC inicial)* e o filtrado de 0,2 um que 1143 foi exposto a locais ativos filtrados de GF/F após vários volumes de filtração *(GF/ F filtrado* 1144 *DOC)* (Figura A3). Assim, os resultados sugerem que a sorção de DOC satura os locais ativos nos filtros de fibra de vidro 1145 rapidamente (ou seja, durante o tempo de lavagem do filtro e enxágue do frasco) e não leva à remoção resolvível do filtrado de DOC a granel (Figura A3).
1147
1148

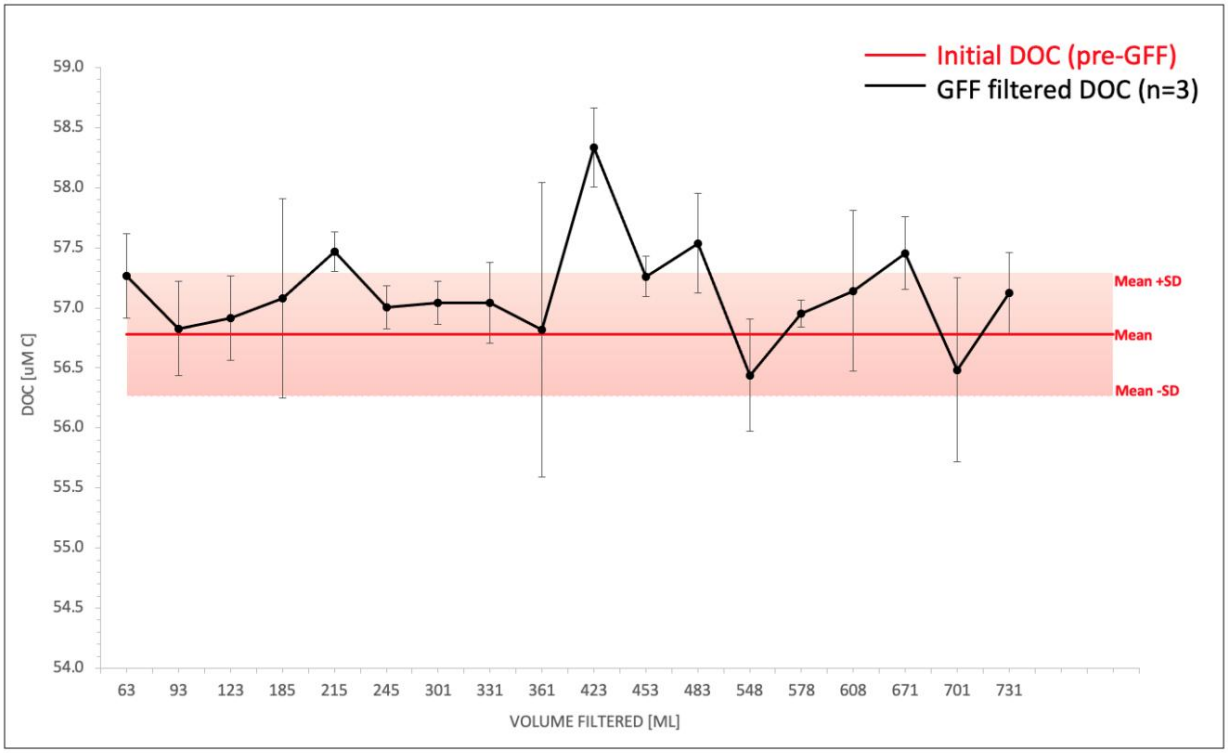


Figura A3. Teste de filtração mostrando nenhuma perda resolvível em concentrações de DOC entre filtrado de 0,2 µm que não foi exposto a sítios ativos de GF/F queimados e filtrado de 0,2 µm que foi exposto (filtrado) a sítios ativos de filtro de GF/F queimados em volumes de filtração de 60 – 730 ml. As barras de erro representam o desvio padrão dos resultados experimentais repetidos três vezes com o mesmo filtrado de 0,2 µm e três filtros GF/F diferentes.

Machine Translated by Google

1149 *Precauções de manuseio de garrafas*

1150 A Figura A4 demonstra a importância de não encher demais os frascos de amostras. O congelamento leva a 1151 estratificação das concentrações de DOC e salinidade dentro do frasco de amostra (painel A). Nos casos 1152 em que as amostras foram preenchidas demais (mais do que ¾ do recomendado) e congeladas (painel B), foi observada uma perda 1153 de salmoura rica em DOC das roscas da tampa (C); assim, diluir as concentrações de DOC 1154 no frasco ou frasco coletor (painel C). Portanto, é fundamental nunca encher demais um recipiente de amostra 1155 antes do congelamento e, após o descongelamento, é igualmente importante misturar completamente as amostras 1156 por meio de vórtice antes da análise.

1157

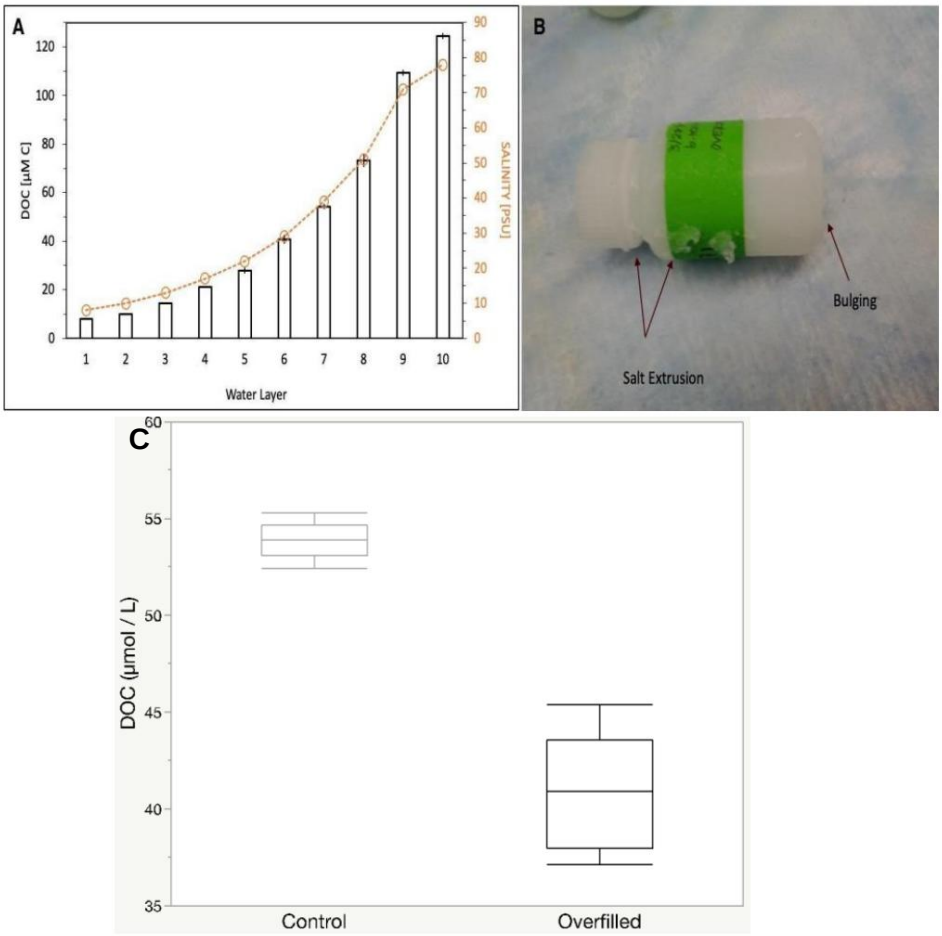


Figura A4. O efeito do congelamento nos gradientes de salinidade e DOC em amostras congeladas e o impacto potencial do enchimento excessivo de frascos congelados. (A) Garrafas de 2 litros foram enchidas com água do mar e congeladas durante a noite, depois colocadas na bancada e deixadas descongelar sem misturar. Camadas sequenciais de 150 mL foram suavemente aspiradas do topo e as medições de salinidade e DOC para cada camada foram realizadas. Os círculos laranja indicam a salinidade de cada camada e as colunas representam a concentração de DOC em cada camada. As barras de erro representam o desvio padrão. (B) Exemplo de uma garrafa de HDPE cheia demais, mostrando o sal acumulado nas roscas e ao longo do lado, pois a água rica em DOC de alta salinidade foi empurrada para fora durante o congelamento. (C) Comparação da concentração de DOC em garrafas que foram armazenadas congeladas ¾ cheias (controle; n=5) e cheias demais (conforme mostrado no painel B; n=5). Os dados demonstram que o enchimento excessivo pode levar ao deslocamento da salmoura do recipiente de armazenamento, levando consigo uma alta concentração de DOC e resultando em uma baixa concentração dentro do volume restante no recipiente.

Machine Translated by Google

1158 Testes adicionais enfatizaram a importância de pequenos detalhes, como a vedação adequada dos frascos de vidro. 1159 A Figura A5 mostra as concentrações de DOC para amostras de água do mar em oceano aberto que foram recebidas em nossa instalação 1160 para análise. No recebimento notou-se que alguns frascos de vidro borosilicato continham 1161 septos que já haviam sido perfurados (a), deixando as amostras expostas durante o transporte e 1162 armazenamento, ou que os septos estavam de cabeça para baixo na tampa, deixando os septos do lado silicone voltado para a amostra 1163 em vez do lado revestido de Teflon (b). Amostras replicadas com septos 1164 intactos e orientados corretamente foram posteriormente analisadas, revelando o nível de contaminação que pode resultar 1165 com vedação inadequada dos frascos de amostra. 1166

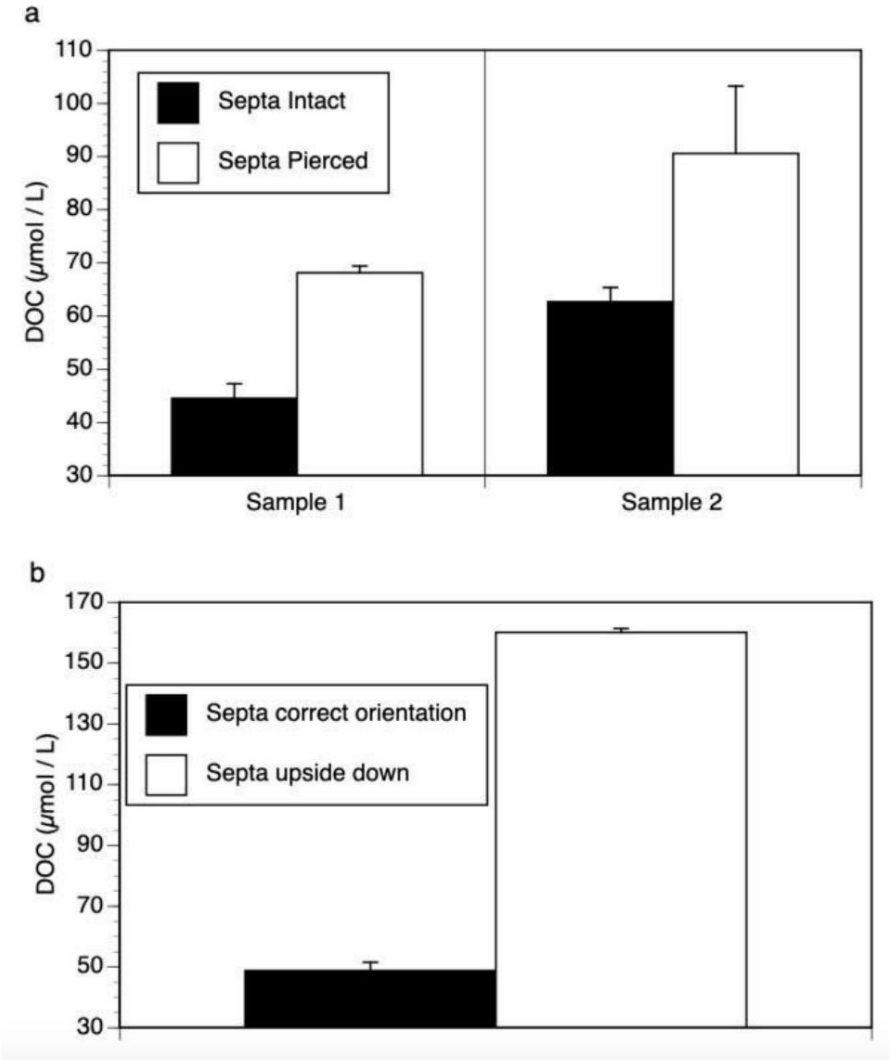


Figura A5. Exemplo de contaminação DOC que pode resultar da vedação inadequada do frasco de amostra. (a) Contaminação que pode surgir quando as amostras são armazenadas e enviadas em tampas com septos perfurados. (b) Contaminação potencial que pode surgir quando as amostras são armazenadas em frascos onde os septos são colocados de cabeça para baixo na tampa. As barras de erro representam o desvio padrão para injeções replicadas de uma única amostra.

1167
1168

Machine Translated by Google

Armazenamento de Amostras

Se forem tomadas precauções, as amostras de água do mar podem ser coletadas no campo, enviadas internacionalmente e armazenadas com segurança na ordem dos anos. As Figuras A6 e A7 mostram resultados de experimentos de armazenamento de longo prazo em amostras congeladas e acidificadas/temperatura ambiente.

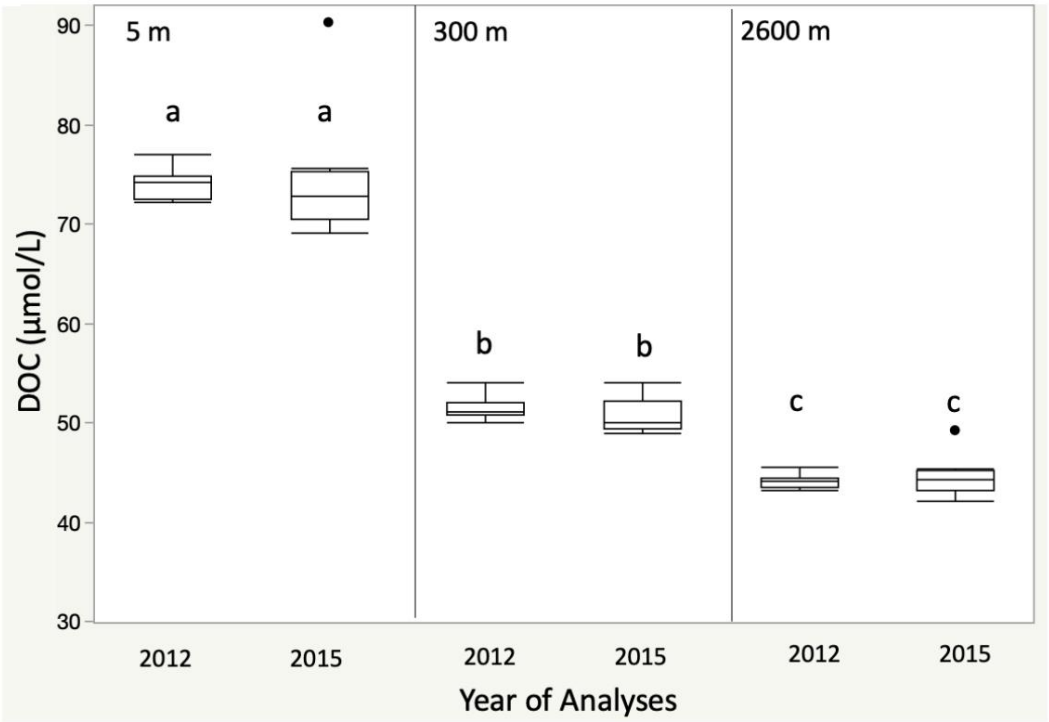
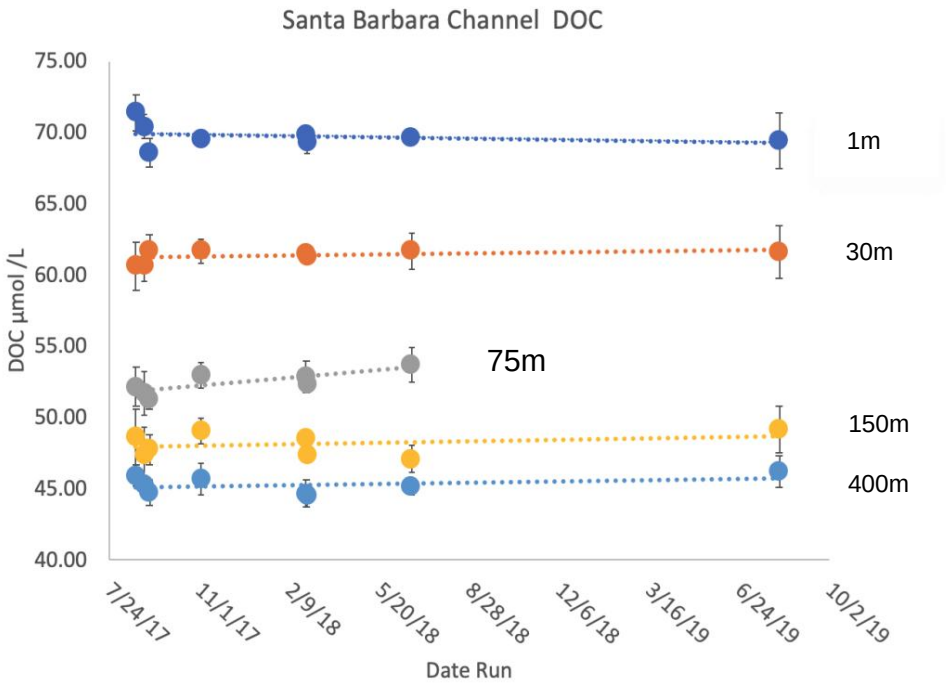


Figura A6. Box and whisker plot de armazenamento a longo prazo de amostras DOC congeladas. Amostras de água do mar coletadas no Mar dos Sargaços de 5, 300 e 2600 m em 2012 (frascos de borosilicato de vidro) e analisadas dentro de um mês após a coleta. As amostras foram devolvidas ao armazenamento e reanalisadas novamente em 2015. *n* = 10 para todas as profundidades. A linha na caixa representa o valor mediano, a parte inferior da caixa representa o valor do 2º quartil, a parte superior da caixa representa o 3º quartil do intervalo de dados e o bigode representa o intervalo de dados (excluindo outlier; pontos). Letras diferentes indicam diferença estatística usando um teste de Tukey-Kramer após análise de variância (ÿ= 0,05). Não houve diferença significativa nas amostras congeladas analisadas com três anos de intervalo.

Machine Translated by Google



1184

1185 Figura A7. Teste de estabilidade de armazenamento de água do mar acidificada. Amostras DOC coletadas em 1, 30, 75, 150 1186 e 400 m do Canal de Santa Bárbara foram acidificadas a um pH de 2-3 e divididas em 1187 numerosos frascos de borosilicato e armazenadas em temperatura ambiente. Amostras replicadas (3-5) de cada 1188 profundidades foram acidificadas e analisadas em várias datas. Os dados médios são plotados para cada profundidade ao longo de 1189 vezes. Os dados mostram que as amostras permaneceram estáveis ao longo de 2 anos quando armazenadas 1190 acidificadas à temperatura ambiente. As barras de erro representam o desvio padrão. As linhas pontilhadas são 1191 regressões lineares que mostram ao longo de três meses que não houve alteração estatisticamente significativa 1192 em qualquer profundidade de amostragem. 1193

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

Machine Translated by Google

Apêndice B

Equipamento de amostragem e consumíveis recomendados

Item	Fabricante	Número da peça
Frasco de borosilicato de 40 mL, transparente, com septo colado (não processado)	Thermo Scientific	34040C/DB
Porta-filtro em linha em policarbonato, 47 mm	Laboratório Pall	1119
Vidro sem aglutinante Filtros de Microfibra GF/F Círculos, 47 mm	GE Healthcare Whatman	1825047
Frasco de HDPE de 60 ml	Thermo Scientific	21040002
Ácido clorídrico, Certificado ACS Plus, 36,5 a 38,0%, Fisher Chemical	Fisher Scientific	A144SI-212
Tubo de silicone curado com Pt	Cole Parmer	ZM-96410-15
Repetidor Eppendorf™ Manual M4 Portátil Dispensador de pipeta	Eppendorf	4982000322
Eppendorf™ Combitips advanced™ Padrão Ponteiras de Pipetador	Eppendorf	0030089430
Caixa de campo de pedido especial, estilo pizza	Flexcon www.flexcontainer.com	HDPP versatote (16 x 8 3/8 x 3 7/8 DE)
Remetente de frasco de inserção de espuma de 9 furos	Quality Environmental Containers Inc.	OF6000

Machine Translated by Google

1225 Suprimentos e consumíveis para análise 1226

Item	Fabricante	Número da peça
Tubulação de quartzo para tubos pequenos (ID de 18 mm x DE de 20 mm) (4 mm ID x 6 mm OD)	Quartz Scientific Inc.	100018B, 100004B
Tubulação de quartzo para tubos grandes (ID de 6 mm x DE de 8 mm) (ID de 17 mm x DE de 20 mm) (DI de 27 mm x DE de 30 mm)	Quartz Scientific Inc.	100006B,100017C,100027C
Combustão pré-fabricada TC Tubo (pequena coluna)	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	638-41323-00
Sal Alto Pré-fabricado Tubo de combustão (coluna grande)	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	638-42076-00
Gaze de platina de pedido especial (45 mesh 145 x 145 mm quadrados)	Exeter Analytical Inc.	0240-1147D
Platina Sensibilidade Normal Catalisador (suporta esferas de alumina de 5/64")	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	638-60116-00
Platinum Catalyst Contas grandes para kit de sais altos (suporte bolas de alumina)	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	638-60193-00
Perclorato de Magnésio Anidro (ACS certificado)	Fisher Scientific	M54212
Tubo de polietileno (armadilhas de secagem) 16 mm DI x 19 mm OD (0,675 x 0,75 pol.) 6"	Bel-Art™ SP Artigos científicos	F199610000
Bobina de lã de cobre, FINE - 5LB	Palmer Engineered Products	7165010
Filtro de Membrana, 0,45 µm	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	046-00042-12
Poliprolã, 150 g	Shimadzu Scientific Instruments Inc.	630-00325-00

1227
1228
1229
1230
1231
1232

Machine Translated by Google

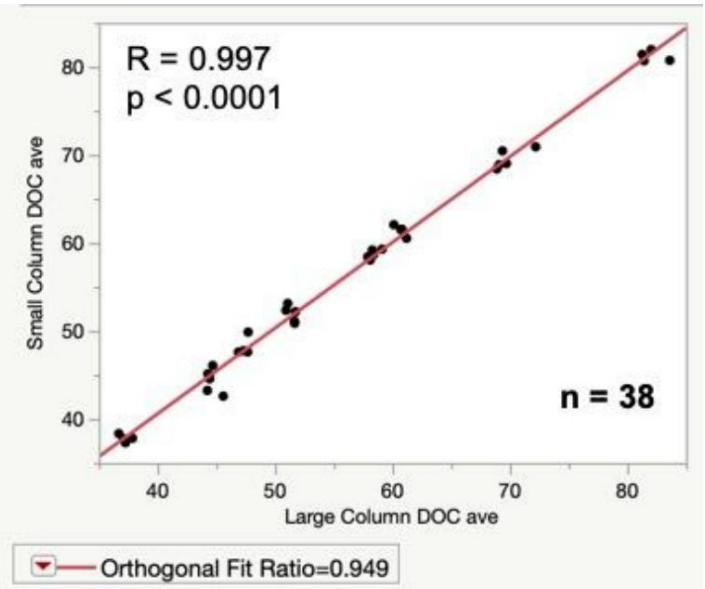
Apêndice C

Configuração e manutenção do sistema Shimadzu HTC

Testes de configuração do tubo de combustão

Um sistema Shimadzu TOC na UCSB foi configurado no formato de coluna pequena (TOC-V) e um no formato de coluna grande (TOC-L); As saídas DOC foram comparadas. Os resultados demonstram concordância excelente entre as duas configurações do sistema para análises DOC (Figura C1).

Qualquer configuração é aceitável para amostras de água do mar.



Intercept	Slope	LowerCL	UpperCL	Alpha
1.6185	0.974049	0.947435	1.001411	0.05000

Figura C1. Resultados de uma regressão ortogonal usando o software JMP (JMP®, versão *<15>.* SAS Institute Inc., Cary, NC, 1989–2021) comparando dados DOC gerados em configurações de colunas pequenas e grandes usando Shimadzu TOC-V e TOC-L, respectivamente. O filtrado GF/F foi coletado desde a superfície até 400 m do Canal de Santa Bárbara.

Machine Translated by Google

Dimensões e configuração do tubo de combustão

Conforme observado na Seção 3, é possível obter materiais de quartzo para fabricar tubos de combustão na casa se uma oficina de sopro de vidro estiver disponível. A Figura C2 fornece as dimensões do tubo de quartzo e mostra a embalagem do tubo de combustão conforme descrito na Seção 3.2. Consulte o Apêndice B para obter as peças necessárias.

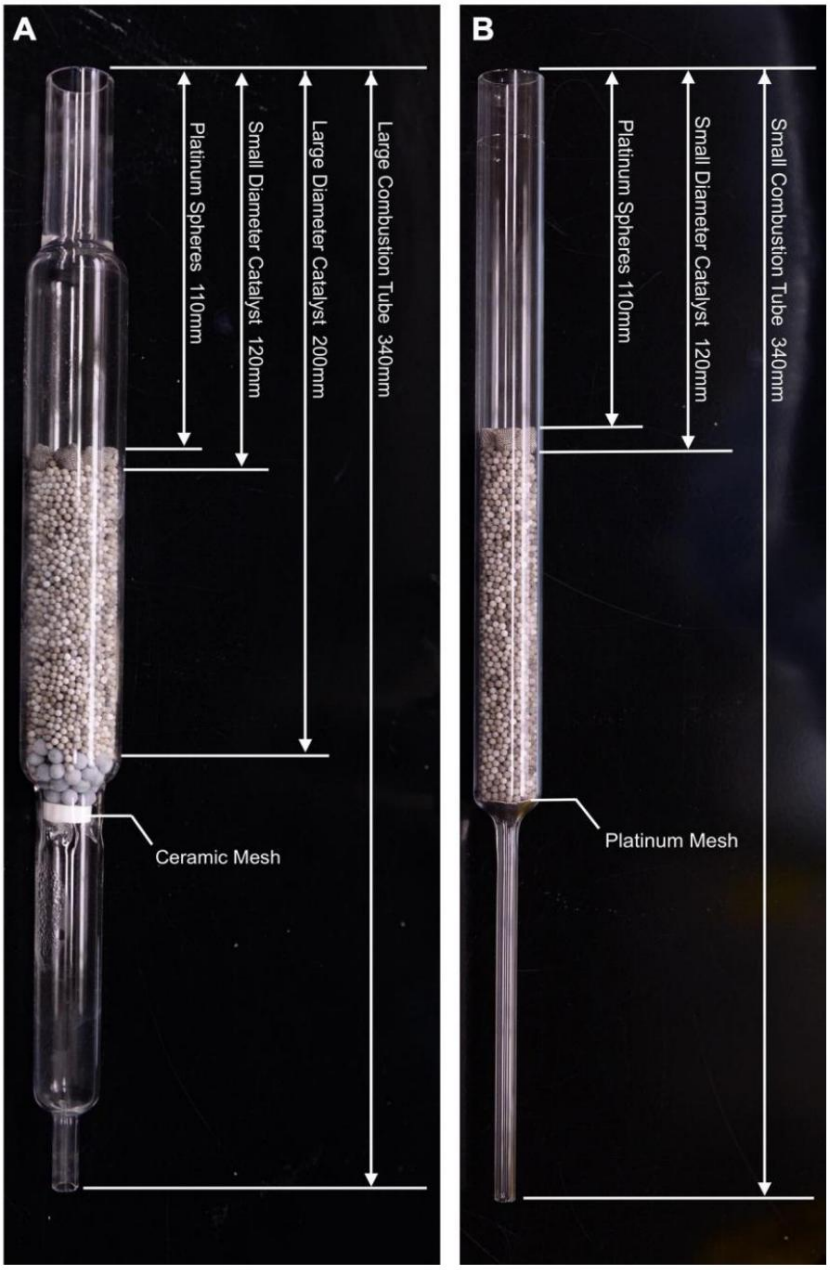
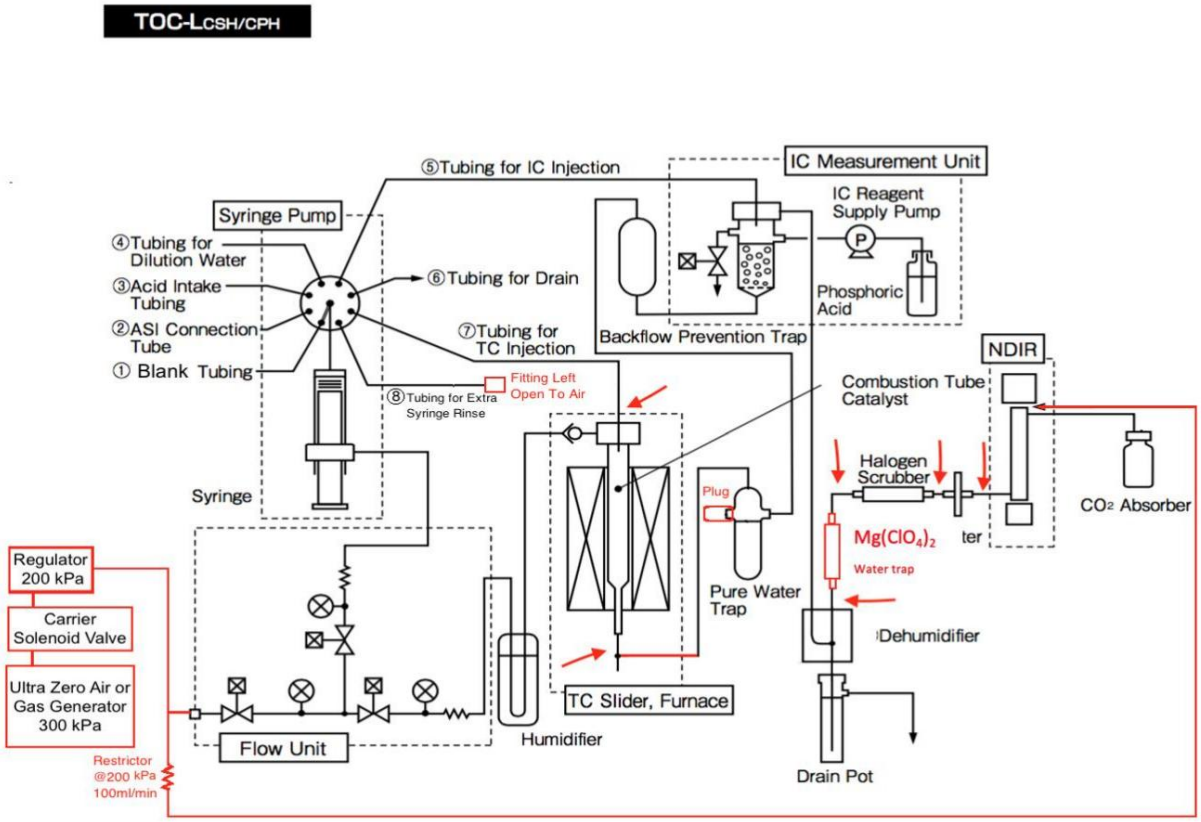


Figura C2. Dimensões e embalagem para colunas de combustão grandes (A) e pequenas (B).

Machine Translated by Google

1262 *Modificação dos sistemas Shimadzu TOC*
1263 A Figura C3 fornece um diagrama mostrando as modificações para otimização de sinal discutidas na 1264 Seção 3. Uma armadilha em linha Mg(ClO4)2 foi adicionada para remover o vapor de água do fluxo de 1265 gás. A inspeção diária do sistema deve incluir uma verificação da vazão em vários pontos 1266 conforme indicado. A Figura C4 dá uma visão do coletor de perclorato adicionado, bem como a orientação do coletor de água pura 1267 dentro de um sistema TOC-V. Conforme discutido na Seção 3, o coletor de água pura 1268 foi ligeiramente inclinado (de modo que o fluxo de gás passa logo acima da superfície da água e bolhas 1269 são observadas, mas nenhuma água está sendo puxada para a linha). Esta modificação reduz o headspace 1270 do purgador e mantém o volume constante no sistema, ao mesmo tempo em que retém o purgador como uma captação 1271 para particulados (sedimentos de cor cinza podem ser observados se acumulando na base do purgador 1272 na Figura C4, esta é uma quebra produto das esferas catalisadoras de platina). Conforme mostrado no painel 1273 (C) da Fig. C4, reduzimos o espaço morto do sistema removendo a bobina de condensação e substituindo-a 1274 por uma seção menor de tubulação de modo que a conexão seja a seguinte: tubo de combustão 1275 pequeno com 6mm tubo de base -> cotovelo de conexão de tubo PTFE de 6mm a 6mm (como 1276 Swagelok® T-6M0-9) -> tubo de vidro ou PTFE 6mm OD, 4mm ID, 50mm de comprimento (UCSB vidraçaria 1277 caseira) -> redução de conexão de tubo PTFE união de 6mm a 3mm (como Swagelok® T-6M0-6-

1278 3M) -> Tubo de PTFE 3mm OD, 2mm ID, 500mm de comprimento -> Coletor de água pura.
1279

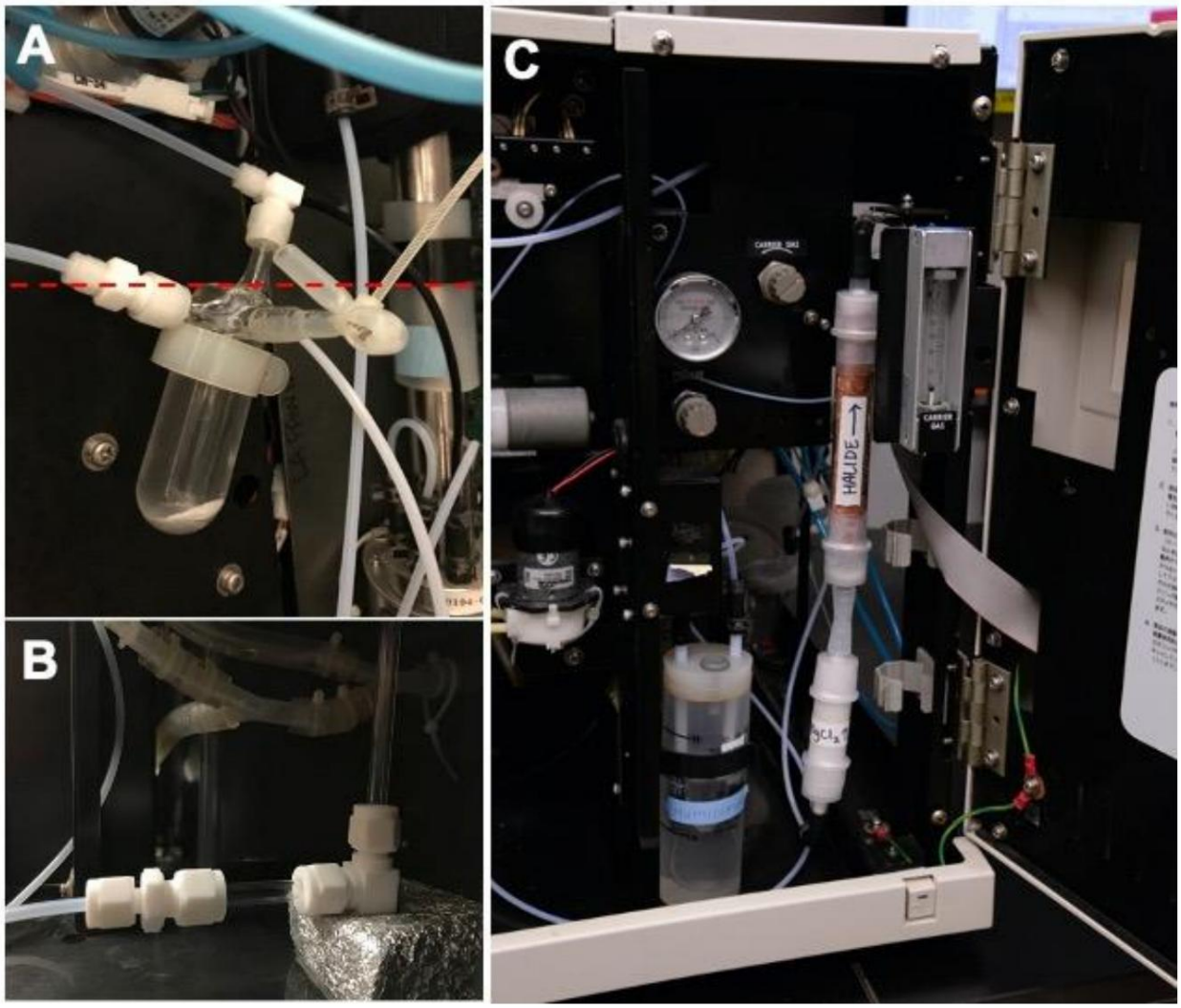


1280

1281 Figura C3. Esquema dos sistemas UCSB Shimadzu, adaptado do manual Shimadzu TOC-L 1282 e mostrando armadilha Mg(ClO4)2 adicionada em linha. As setas vermelhas indicam os pontos recomendados para 1.283 verificações diárias de fluxo.

Machine Translated by Google

1284



1285

1286 Figura C4. Modificações do sistema. Orientação do coletor de água pura (A), vista da saída do tubo de combustão 1287 com a serpentina de condensação removida (B) e coletores de haleto e Mg(ClO4)2 (C) dentro de um sistema 1288 TOC-V. Observe que o coletor de água pura foi ligeiramente inclinado. Os sedimentos do catalisador 1289 pulverizado podem se acumular nesta armadilha; portanto, não recomendamos a amostragem como um branco de água pura. É 1290 recomendado que os coletores de Mg(ClO4)2 e haleto sejam colocados verticalmente para minimizar os espaços 1291 vazios e para que o fluxo de gás suba pelo fundo dos coletores.

1292
1293
1294
1295
1296
1297
1298
1299
1300

Machine Translated by Google

Avaliação diária do sistema

Conforme descrito na seção 4, é fundamental avaliar o desempenho do sistema diariamente antes de iniciar uma execução de amostra. A prontidão do sistema é indicada por critérios como uma linha de base estável, baixos valores em branco e picos de água do mar reproduzíveis. As Figuras C5-C7 fornecem exemplos de avaliação do sistema.

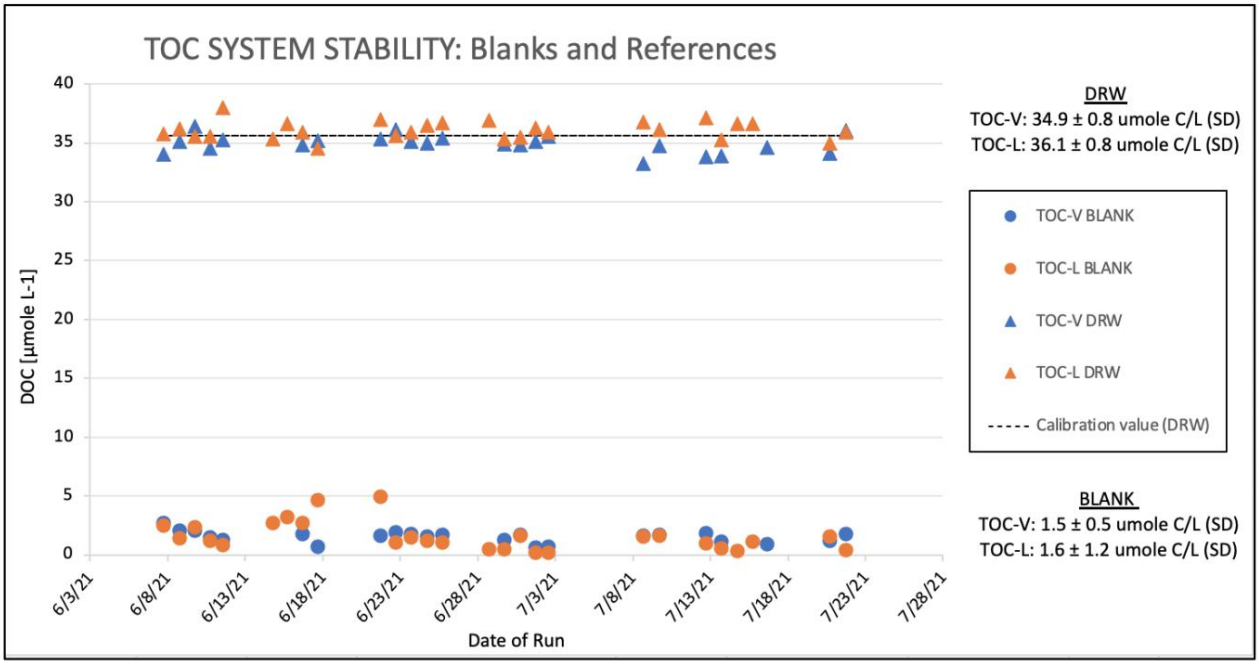


Figura C5. Exemplo de concentrações de branco típicas e estabilidade nos sistemas Shimadzu TOC-V e TOC-L. Os valores para os espaços em branco do sistema em qualquer configuração do sistema permanecem em média abaixo de 2 µmol C L-1 a longo prazo, resultando em boa estabilidade de referência quando as amostras são corrigidas em branco.

Machine Translated by Google

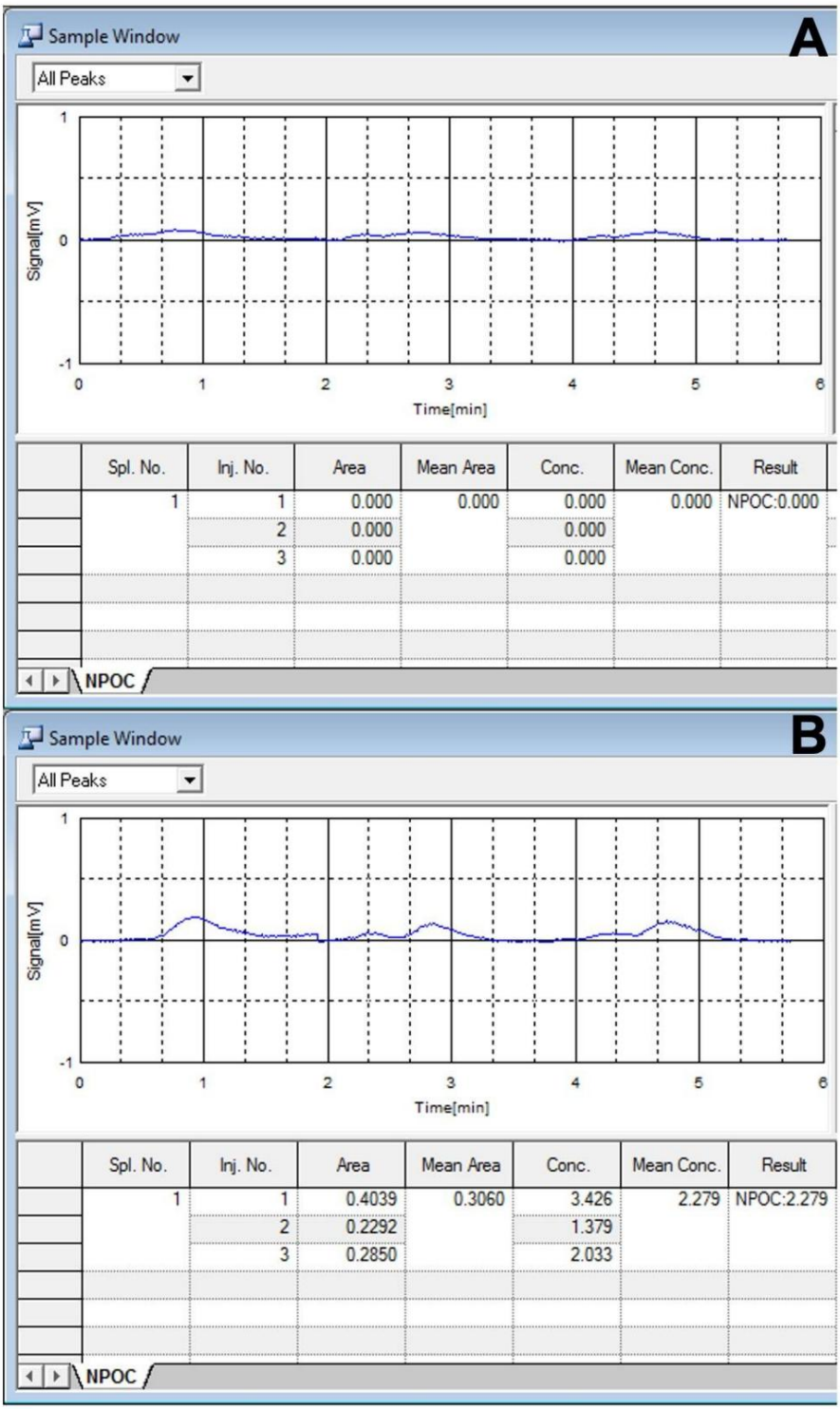
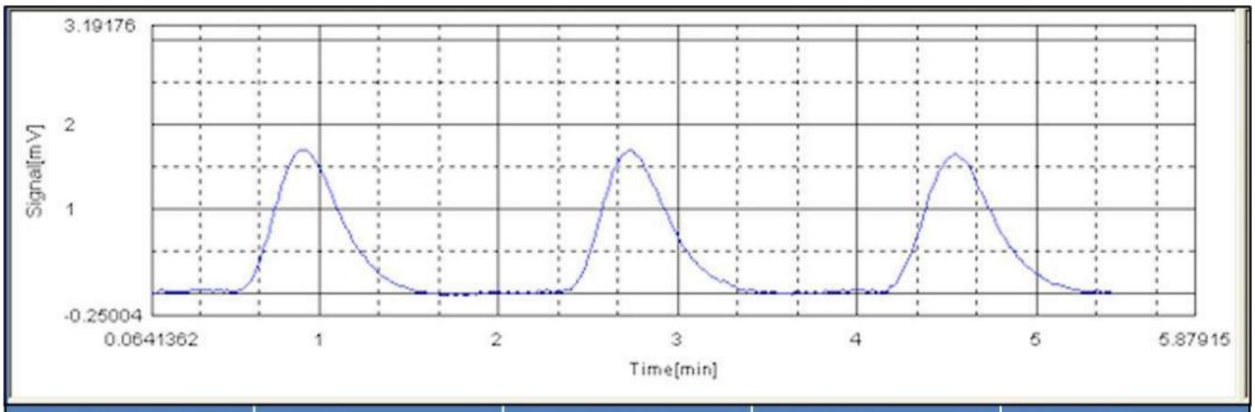


Figura C6. Prontidão do sistema – avaliação em branco. (A) A posição da linha de base é próxima de 0 mV e estável, e os picos de água em branco estão abaixo da detecção e reprodutíveis, resultando em um valor zero. O sistema está pronto para funcionar. (B) Exemplo de picos em branco ruins - a reprodutibilidade é ruim e as mudanças na linha de base são evidentes. Recomende condicionamento adicional da coluna.

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			

Figura C7. Prontidão do sistema – amostra de água do mar mostrando 3 injeções altamente reprodutíveis.

Machine Translated by Google

Apêndice D

Sistema Shimadzu HTC 1354: manutenção recomendada para análise de amostras de água do mar

TAREFAS DIÁRIAS

1. Encha os reservatórios de TOC:

Encha todos os reservatórios a seguir com água ultrapura. Se estiver usando um recipiente de transferência (frasco de vidro de 2,5 litros), certifique-se de enxaguar com 20mls 2x antes de encher.

Umidificador (o gás de arraste é umidificado para análise de alta sensibilidade)

Pote de drenagem (o nível é crítico para evitar que o gás de arraste seja liberado da tubulação de drenagem).

Enxágue ASI

Frasco de água ultrapura “0”

2. Limpe o controle deslizante de injeção:

Puxe o controle deslizante do bloco de injeção removendo o parafuso

Pulverize com água ultrapura para remover o acúmulo de sal e seque com Kimwipes®

Verifique também se há sal no bloco de injeção, use Kimwipe® úmido para remover o excesso de sal

Remontar controle deslizante

3. Câmara de IC regenerada (somente nos modelos CSH/CPH):

No menu Instrumento > Manutenção > Regeneração da Solução IC

Selecione Iniciar

Selecione Fechar depois de concluído

4. Troque o coletor de perclorato:

A ser trocado a cada 2-3 dias ou após cada quebra de coluna

Montagem recomendada:

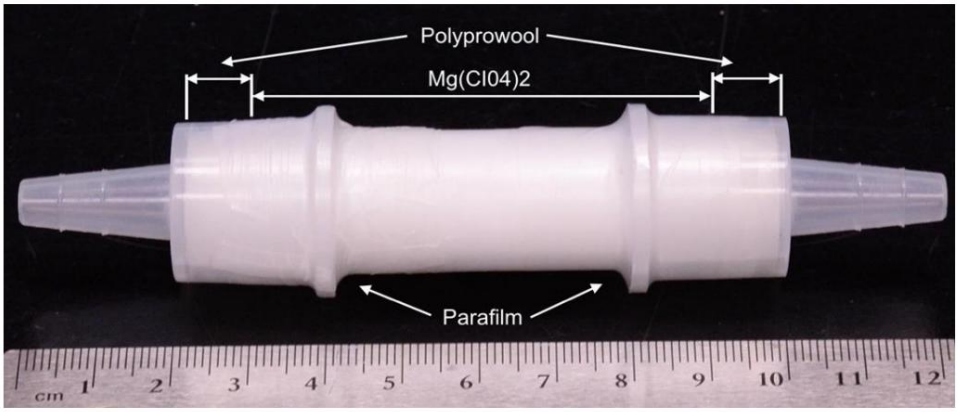
Tubo de polietileno de 80 mm com tampas farpadas

Com um lado tampado, embale em 10mm de polyprowool

Encha frouxamente com Mg(ClO4)2 deixando 10mm no final do tubo

Embale a extremidade restante com 10 mm de lã de polipropileno e tampa

Enrole ambas as extremidades firmemente com parafilme



Machine Translated by Google

5. Troque o purificador de haleto:

ÿ A ser trocado assim que o cobre descolorir a 2 cm da saída do sifão

ÿ Montagem recomendada:

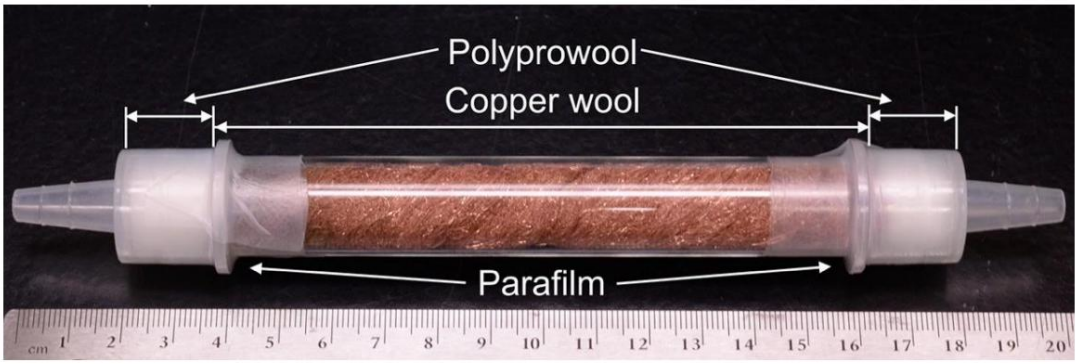
ÿ Tubo de vidro de 160mm (também pode ser usado tubo de polietileno) com polietileno gorros farpados

ÿ Com um lado coberto, embale em 15mm de polyprowool

ÿ Embalar em lã de cobre deixando 15mm na ponta do tubo

ÿ Embale a extremidade restante com lã de polipropileno de 15 mm e touca

ÿ Enrole ambas as extremidades firmemente com parafilme



6. Verifique o spray de injeção:

Assim que o carrossel estiver carregado e as mesas de amostras conectadas, inicie a execução com um frasco sem título “0” e altere o método para injeções “10 de 10”. Isso permite que você tenha tempo suficiente para verificar o spray de injeção e corrigir, se necessário.

Verifique o spray observando o topo da coluna à esquerda do instrumento E pela frente do instrumento. A pulverização deve ser feita diretamente no centro do tubo de combustão. Uma lanterna ajuda a visualizar o spray.

Se a pulverização for deslocada para a esquerda ou para a direita, para trás ou para a frente, ajuste levemente a base da coluna para corrigir a pulverização.

Uma vez corrigido, deixe o instrumento continuar a funcionar.

7. Verificação de fluxo:

Usando um medidor de fluxo, verifique se a taxa de fluxo do gás carreador é constante através do sistema.

Consulte o Apêndice C (Figura 10) para ver os pontos de verificação típicos:

Entrando na porta de injeção

Na base do tubo de combustão

Antes e depois das armadilhas de perclorato e halogênio

Antes e depois do filtro de partículas

Se houver queda na vazão em mais de 3 ml min-1 (de onde a vazão entra na coluna) o filtro deve ser substituído.

Machine Translated by Google

TAREFAS SEMANAIS

1. Recondicionamento da coluna de combustão:

A coluna de quartzo se desvitrificará à medida que o sal se infundir na matriz de quartzo e se tornará "calcária" e frágil após vários ciclos de aquecimento e resfriamento; portanto, deve-se tomar cuidado para inspecionar as colunas regularmente. As colunas devem ser removidas semanalmente ou sempre que dados de baixa qualidade indicarem que ocorreu degradação do catalisador de platina.

No software TOC, desligue o forno e deixe o tubo de combustão esfriar completamente antes de manusear

No topo da coluna, remova o parafuso do bloco de injeção e remova o controle deslizante

Remova também o tubo de injeção TC do lado do bloco de injeção

Na base da coluna, desconecte a tubulação e o encaixe do cotovelo

Puxe cuidadosamente a coluna para fora do TOC e remova o bloco de injeção

Esvazie o conteúdo da coluna (malha de Pt, catalisador e esferas) em um béquer de vidro

Inspecione a coluna cuidadosamente em busca de sinais de fraqueza ou rachaduras. Se o quartzo parecer muito desvitrificado (aspecto calcário), deve ser descartado e uma nova coluna preparada.

Se a coluna permanecer vítrea e não mostrar sinais de rachaduras, ela pode ser enxaguada completamente com água ultrapura, submetida a combustão a 450°C para secar e reembalada.

Inspecione a malha e as esferas quanto a desgaste. A malha ficará escura e a malha se contrairá (as esferas parecerão encolher) à medida que o sal e o calor degradam a platina.

Estes podem ser embebidos em água ultrapura, agitados em vórtex para remover o sal e queimados a 450°C para secar e reutilizar várias vezes (um lote de tela e esferas de Pt deve durar de 4 a 6 semanas, em operação contínua e dependerá de rendimento da amostra).

Inspecione os grânulos de catalisador de Pt. Se estiver muito degradado (também parecer excessivamente "calcário" e apresentar superfícies ásperas ou rachadas), o catalisador deve ser descartado e a coluna deve ser embalada com matriz nova. Se as esferas parecerem em bom estado, elas podem ser lavadas com água ultrapura para remover o sal, submetidas a combustão a 450°C para secar e reembaladas em uma coluna. (Os grânulos de catalisador de Pt devem durar de 12 a 16 execuções, dependendo da carga da amostra na coluna)

Se estiver preparando uma matriz nova para uma coluna, observe que o catalisador vem com uma camada pesada de "poeira" de Pt cinza do processo de fabricação e deve ser lavado extensivamente com água ultrapura antes de empacotar em uma coluna para economizar tempo ao condicionar o sistema TOC.

Consulte o Apêndice C (Figura A8) para reembalar a coluna com matriz recondicionada ou nova e telas de suporte de Pt.

2. Esvaziar resíduos TOC

A cada semana, ou quando estiver cheio, descarte adequadamente de acordo com as diretrizes ambientais de saúde e segurança (a água é ácida; precisará ser neutralizada).

TAREFAS MENSAIS

1. Seringa e ponta do êmbolo

a. A ponta do êmbolo da seringa deve ser inspecionada periodicamente quanto a desgaste, vazamentos, bolhas, sal e acúmulo de partículas.

Machine Translated by Google

b. Se houver desgaste, vazamentos, bolhas ou acúmulo, siga o procedimento do manual Shimadzu para remoção da seringa. Limpe a seringa e a ponta do êmbolo com água ultrapura e substitua, seguindo o procedimento do manual.

c. Se observar desgaste excessivo na ponta do êmbolo após a limpeza ou se o êmbolo foi vazamento antes da remoção, o êmbolo deve ser substituído. Consulte o manual Shimadzu para substituir a ponta do êmbolo.

eu. Se o êmbolo ainda vazar após ser substituído, o vidro da seringa pode estar gasto e a seringa deve ser substituída.

ii. Se ainda houver excesso de bolhas, pode ser necessário substituir a seringa ou o rotor. Siga o manual Shimadzu para solução de problemas.

2. Controle deslizante de injeção e anéis de vedação

a. Inspecione o controle deslizante de injeção e os anéis de vedação quanto a desgaste.

b. O anel de vedação superior do controle deslizante de injeção é feito de Teflon e acabará por se desgastar. Inspecione o anel de vedação quanto a achatamento ou dobras e substitua de acordo. O segundo anel de vedação preto ficará achatado com o tempo e também deve ser substituído quando aparente.

c. Inspecione o controle deslizante de injeção em busca de cortes ou arranhões profundos e substitua-os se houver. encontrado.

3. O-ring do tubo de combustão

a. Inspecione periodicamente o o-ring do tubo de combustão.

b. Se houver cortes no anel de vedação, o tubo de combustão não se encaixar perfeitamente no bloco de injeção ou vazamentos aparentes na parte superior do tubo de combustão, o anel de vedação do tubo de combustão deve ser substituído.

TAREFAS ANUAIS

1. Gerador de Gás

a. Se você estiver operando com um gerador de gás livre de CO2/hidrocarbonetos, é importante manter a manutenção anual em dia.

b. Para um modelo Parker Balstonÿ TOC-1250, que é usado pela UCSB, os filtros são substituídos anualmente e o módulo do catalisador é substituído a cada três anos. Dependendo da sua fonte de ar comprimido, essa manutenção pode ocorrer com mais ou menos frequência.

Machine Translated by Google

Apêndice E

Exemplo de execução DOC diária

EXAMPLE DOC RUN

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

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

Standard curve is run at the start

Blanks are interspersed throughout run

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

Machine Translated by Google

Apêndice F

Dados de validação do método

A validação do método é um componente essencial que um laboratório deve implementar para garantir que seja capaz de fornecer dados de qualidade. Para manter uma abordagem uniforme e internacionalmente reconhecida, seguimos as recomendações e a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) ao estabelecer uma abordagem uniforme para as características de desempenho do processo de medição química (IUPAC 1995) e fornecemos vários parâmetros que caracterizam a análise de DOC&TDN na água do mar pelo método Shimadzu HTC aqui apresentado.

Valor Crítico (Lc)- ***o valor mínimo significativo de um sinal líquido estimado ou*** concentração , ***aplicado como um discriminador contra o ruído de fundo.***

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

Tabela F1. Cálculo do valor crítico (Lc) para análise DOC usando o método Shimadzu HTC para amostras de água do mar. Foi utilizada uma análise de 257 espaços em branco em 7 execuções de TOC independentes ao longo de um ano (janeiro a dezembro de 2020).

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

Tabela F2. Cálculo do valor crítico (LC) para análise de NDT usando o método Shimadzu HTC para amostras de água do mar. Foram analisadas 4 execuções independentes do sistema com 129 amostras em branco no total ao longo de um ano (janeiro a novembro de 2020).

Machine Translated by Google

Limite de Detecção (LD) – Valor mínimo detectável (verdadeiro) da variável química (medida da capacidade de detecção inerente a um processo de medição química).

Limite de quantificação (LQ) – Valor mínimo quantificável (verdadeiro) (capacidade de quantificação inerente de um processo de medição química).

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

Tabela F3. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) para análise DOC usando o método Shimadzu HTC para análise de água das seis amostras (três individuais e três exceções, janeiro a dezembro de 2020). Como recomendado em (IUPAC 1995), devido a menores graus de liberdade (vÿ 25), um fator de correção (4v/(4v+1)) para 2t é aplicado para levar em consideração o viés em S.

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

Tabela F4. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) para análise de NDT usando o método Shimadzu HTC para análise de água das seis amostras (três individuais e três exceções, janeiro a novembro de 2020). Conforme recomendado em (IUPAC 1995), devido a menores graus de liberdade (vÿ 25), um fator de correção (4v/(4v+1)) para 2t é aplicado para levar em consideração o viés em S.

Machine Translated by Google

Apêndice G

Limites de qualidade analítica

Precisão - avaliada pelo uso do Material de Referência do Consenso como um controle.

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***

Tabela G1. Determinação de precisão para DOC. Todos os dados são relatados em µmol C L^{-1}. Os valores de CRM geralmente são relatados como uma faixa de valores. Para calcular a precisão como erro relativo percentual, tomamos a média dos valores de consenso relatados para cada lote, conforme fornecido pelo laboratório Hansell (https://hansell-lab.rsmas.miami.edu/_assets/pdf/table1-2021 .pdf)

Machine Translated by Google

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

Tabela G2. Determinação de precisão para TDN. Todos os dados são relatados em µmole NL^{-1} . Consenso valores normalmente são relatados como um intervalo de valores. Para calcular a precisão como erro relativo percentual, tomamos a média dos valores de consenso relatados para cada lote, conforme fornecido pelo laboratório Hansell (https://hansell-lab.rsmas.miami.edu/_assets/pdf/table1-2021 .pdf)

Machine Translated by Google

1619 ***Precisão (Repetibilidade) – reflete a melhor precisão interna alcançável. As observações são*** 1620 ***mutuamente independentes e as condições são mantidas constantes (mesmo instrumento, operador qualificado e*** 1621 ***análise em um curto período de tempo).***

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 Tabela G3. Precisão DOC (repetibilidade). Para este exercício, um total de 69 exercícios preenchidos independentemente 1626 frascos da mesma água (água do mar filtrada GFF) foram analisados durante 3 dias no mesmo sistema TOC-V 1627 por operadores qualificados. O desvio padrão fornece uma medida de repetibilidade e foi de 0,6 µmol C L-1 1628 para amostras DOC de água do mar usando o método 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 Tabela G4. Precisão TDN para amostras de água do mar usando o método Shimadzu HTC. Múltiplas
1.632 observações de CRMs em águas profundas (5 ampolas por execução) em duas execuções (mesmo sistema
TOC e 1.633 operador) foram usadas para avaliar o desvio padrão como uma medida de repetibilidade. A
IUPAC 1634 recomenda pelo menos 4 observações por conjunto de referências.
1635

1636 ***Precisão (Reprodutibilidade) – complemento externo para repetibilidade. O objetivo é avaliar como*** 1.637
resultados reprodutíveis são entre laboratórios que utilizam o mesmo método.
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 Tabela G5. Comparações interlaboratoriais foram realizadas entre os laboratórios Carlson e Hansell 1641
usando lotes idênticos de materiais de referência em toda a faixa de medição para amostras de água do mar
1642. A reprodutibilidade é o desvio padrão dos resultados do teste de repetibilidade múltipla onde 1643 as condições
de medição foram alteradas (neste caso, o laboratório é a condição de mudança 1644 mas o mesmo método/tipo de
instrumento/e operadores qualificados foram utilizados. 1645

1646
1647
1648
1649