



## ACCÈS LIBRE

## ÉDITÉ PAR

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

## REU PAR

Élisabeth Mineure,  
 Université du Minnesota Duluth,  
 États-Unis  
 Morimaru Kida,  
 Université de Kobe, Japon

## \*CORRESPONDANCE

Elisa Halewood  
 wallner@ucsb.edu  
 Craig A. Carlson  
 craig\_carlson@ucsb.edu

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

## SECTION SPÉCIALISÉE

REÇU 04 octobre 2022

ACCEPTÉ le 23 novembre 2022

PUBLIÉ le 12 décembre 2022

## CITATION

Halewood E, Opalk K, Custals L, Carey M, Hansell  
 DA et Carlson CA (2022) Détermination du carbone  
 organique dissous et de l'azote total dissous dans l'eau  
 de mer à l'aide de l'analyse de combustion à haute  
 température *Front. Mars Sci.* 9:1061646. doi :  
 10.3389/fmars.2022.1061646

## DROITS D'AUTEUR

© 2022 Halewood, Opalk, Custals,  
 Carey, Hansell et Carlson. Il s'agit d'un  
 article en libre accès distribué sous les  
 termes de la licence [Creative Commons  
 Attribution \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/). L'utilisation, la  
 distribution ou la reproduction dans d'autres  
 forums est autorisée, à condition que le  
 ou les auteurs originaux et le ou les titulaires  
 des droits d'auteur soient crédités et que  
 la publication originale dans cette revue soit  
 citée, conformément à la pratique  
 académique acceptée. Aucune  
 utilisation, distribution ou reproduction  
 n'est autorisée si elle n'est pas conforme aux  
 ces termes.

# Détermination du carbone organique dissous et de l'azote dissous total dans l'eau de mer en utilisant la haute température

Analyse de combustion

Elisa Halewood<sup>1\*</sup>, Keri Opalk<sup>1</sup>, Lillian Custals<sup>2</sup>,  
 Maverick Carey<sup>1</sup>, Dennis A. Hansell<sup>2</sup> et Craig A. Carlson<sup>1\*</sup>

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

Ce document décrit les meilleures pratiques pour l'analyse de la matière organique dissoute  
 (carbone organique dissous et azote total dissous) dans les échantillons d'eau de mer.  
 Sont inclus les SOP pour la collecte et le stockage des échantillons, les détails pour l'analyse en  
 laboratoire utilisant l'analyse de combustion à haute température sur les analyseurs de COT  
 Shimadzu, et des suggestions pour les meilleures pratiques en matière de contrôle qualité et  
 d'assurance qualité. Bien qu'écrit spécifiquement pour les pratiques de la communauté  
 océanographique GO-SHIP, de nombreux aspects de la collecte et du traitement des échantillons  
 sont pertinents pour la détermination de la DOM dans les régimes océaniques et ce document  
 vise à fournir une méthodologie mise à jour à la communauté marine au sens large.

## MOTS CLÉS

carbone organique dissous (DOC), azote total dissous (TDN), matière organique dissoute,  
 analyse de combustion à haute température, GO-SHIP, bonnes pratiques, méthodologie

## 1. Introduction

La matière organique dissoute (DOM), définie sur le plan opérationnel comme la matière  
 organique qui passe à travers un filtre submicronique, est un mélange complexe de molécules  
 organiques composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ainsi que d'azote, de phosphore et  
 de soufre. La résolution de la dynamique de chaque fraction de DOM aide à élucider les grandes  
 questions du cycle biogéochimique des DOM. À  $\sim 662 \pm 32$  Pg (1015 g) C, le carbone organique  
 dissous océanique (COD) est l'un des plus grands réservoirs bioréactifs de carbone dans l'océan  
 (Williams et Druffel, 1987; Hansell et Carlson, 1998; Hansell et al., 2009), et est comparable à la  
 masse de C inorganique dans l'atmosphère (MacKenzie, 1981; Eppley et al., 1987; Fasham et al., 2001).

Les perturbations dans les sources ou les puits du pool océanique de COD ont un impact sur l'équilibre entre le CO<sub>2</sub> océanique et atmosphérique, le rendant peut-être significatif sur le plan climatique (Ridgwell et Arndt, 2014). De plus, la majeure partie du stock permanent d'azote fixé à la surface de l'océan (<200 m) est sous forme d'azote organique dissous (DON) (Bronk, 2002 ; Aluwihare et Meador, 2008 ; Letscher et al., 2013). En tant que tel, il est important de comprendre les processus qui contrôlent la distribution, les inventaires et les flux de COD et de DON dans l'océan mondial.

Avant les années 2000, il y avait un manque de données de haute qualité pour décrire et quantifier adéquatement la MOM dans l'océan. Dans les années 1980, la controverse sur les méthodes d'analyse du COD et de l'azote total dissous (TDN) dans l'eau de mer (Williams et Druffel, 1988) a entraîné des efforts de la part de la communauté de la géochimie marine pour améliorer la précision de la mesure et établir l'intercomparabilité des ensembles de données (Sharp, 1993 ; Sharp et al., 1995 ; Sharp et al., 2002a ; Sharp et al., 2002b), des procédures à blanc appropriées (Benner et Strom, 1993) et des méthodes utilisant des matériaux de référence (Hansell, 2005). La méthode de combustion à haute température (HTC) utilisant des instruments commerciaux tels que l'analyseur de carbone organique total (COT) Shimadzu est désormais courante pour mesurer le COD et le TDN dans l'eau de mer. Les progrès des compétences analytiques et l'augmentation de la fréquence de l'échantillonnage mondial de l'océan (par le biais de sites de séries chronologiques et en conjonction avec des programmes à l'échelle du bassin tels que le programme américain d'enquête hydrographique basée sur des navires océaniques (US GO-SHIP)) ont considérablement amélioré la résolution temporelle et spatiale de la variabilité du COD (Hansell et al., 2009 ; Carlson et al., 2010 ; Hansell et al., 2021). De plus, les contributions de DOM à l'écologie et à la biogéochimie de la colonne d'eau de l'océan ont été mises en lumière (Baetge et al., 2021 ; Liu et al., 2022).

Cet article décrit les procédures de collecte et de mesure du COD et du TDN (ce dernier utilisé en conjonction avec les mesures de nitrate, de nitrite et d'ammoniac pour dériver la concentration de DON) dans des échantillons d'eau de mer discrets. Il convient au dosage des niveaux océaniques de COD (typiquement < 80  $\mu\text{mol C kg}^{-1}$ ) et d'azote total dissous (< 40  $\mu\text{mol N kg}^{-1}$ ). Il présente les meilleures pratiques pour obtenir une détermination améliorée à l'aide de la méthode HTC suivant l'approche de Carlson et al. (2010), qui est utilisé sur les croisières US GO-SHIP depuis 2003. L'approche de base reste la même mais les analyseurs ont été optimisés au fil des ans. Les instruments discutés et les procédures décrites sont celles spécifiques aux méthodes employées dans le laboratoire Hansell de la Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science de l'Université de Miami et dans le laboratoire Carlson de l'Université de Californie à Santa Barbara. Ce document s'appuie sur les directives existantes pour l'analyse du COD dans l'eau de mer (Tappin et Nimmo, 2019) et vise à fournir des mises à jour détaillées et des protocoles étape par étape sur la collecte et le stockage des échantillons, en optimisant les systèmes Shimadzu TOC pour un débit élevé d'échantillons d'eau de mer et la qualité. pratiques d'évaluation/contrôle de la qualité (AQ/CQ) à l'aide de matériaux d'étalonnage et de référence. De plus, nous présentons

procédures méthodologiques pour l'analyse TDN couplée à l'aide des systèmes Shimadzu TOC. Nous avons choisi de mettre en avant Shimadzu Scientific Instruments en raison de la facilité d'utilisation de leur instruments COT prêts à l'emploi et leur excellente limite de détection, mais des instruments d'autres fabricants avec des capacités de détection équivalentes ou des machines sur mesure peuvent également convenir. Une version précédente de ce manuscrit (Halewood et al., 2022) a été publiée dans le cadre de la GO-SHIP Repeat Hydrography Practices Collection. Cette version est applicable à un public marin plus large.

## 2 Prélèvement et stockage des échantillons

Des techniques d'échantillonnage et une manipulation appropriées sont essentielles pour fournir des données de haute qualité. Les eaux de haute mer contiennent des concentrations relativement faibles de COD (~35-80  $\mu\text{mol C kg}^{-1}$ , Hansell et al., 2009) par rapport au carbone inorganique dissous (DIC) (~1900-2200  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) et sont facilement contaminées via une mauvaise manipulation, un appareil mal nettoyé, une exposition atmosphérique accidentelle à des contaminants volatils ou des conditions de stockage inappropriées. Les méthodes décrites ici visent à minimiser ces sources d'erreur.

### 2.1 Bouteilles d'échantillons

Il est recommandé de filtrer les échantillons directement à partir du flacon de collecte (c'est-à-dire le flacon Niskin) à travers un filtre en ligne (voir ci-dessous) et dans un flacon d'échantillon pré-nettoyé. Pour minimiser la manipulation, nous recommandons des flacons en verre de 40 ml précombustés qui s'adaptent à l'échantillonneur automatique Shimadzu TOC. Ces flacons sont fabriqués en verre borosilicaté de type I chimiquement inerte. Bien que ceux-ci puissent être achetés certifiés propres (répondant aux exigences de l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA) pour le test des contaminants environnementaux potentiellement nocifs dans les échantillons d'eau ou de sol et l'analyse du COT), nous avons trouvé qu'ils ne sont pas suffisamment propres pour les mesures de COD océaniques à faible concentration. Nous préparons les flacons en interne comme ci-dessous pour qu'ils soient propres et exempts de substances susceptibles d'influencer l'analyse. Si le verre est un défi logistique, les échantillons peuvent également être prélevés dans des flacons en polyéthylène haute densité (PEHD) ou en polycarbonate (PC) lavés à l'acide. Des tests ont montré que la concentration de COD mesurée à partir de bouteilles en verre, en PC et en PEHD est comparable à la résolution  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (Annexe A supplémentaire). Les contenants d'échantillons en verre et en plastique sont réutilisables après un nettoyage approprié. Avant la première utilisation, ou entre les utilisations, les bouteilles en PEHD ou en PC doivent être trempées dans de l'acide chlorhydrique 1 M (qualité HCl certifiée ACS Plus, voir l'annexe B), rincées avec de l'eau à faible teneur en COT (UV-Nanopure™ ou UV-MilliQ® générée et ci-après dénommée « eau ultra-pure/UW ») et complètement séchée à l'air avant le bouchage. Les flacons en verre sont les plus faciles à préparer et assurez-vous qu'ils sont propres. Ceux-ci sont vidés, rincés 3x avec UW, séchés et chauffés à 450°C pendant ≥

4 heures pour éliminer les matières organiques (la température de travail maximale recommandée par le fabricant pour ce type de verre borosilicaté est de 500 °C.) L'utilisation de septa ou d'un capuchon en silicone doublé de polytétrafluoroéthylène (PTFE) est recommandée pour les flacons en verre, et il est recommandé de les faire tremper dans du HCl 1 M, rincé à l'eau ultra pure et séché entre les utilisations. Voir [le matériel supplémentaire](#) pour les procédures de nettoyage détaillées (SOP1) et l'équipement suggéré ([Annexe B](#)).

## 2.2 Filtres

La MOM est définie sur le plan opérationnel comme la fraction de matière organique totale passant à travers un filtre submicronique (c'est-à-dire 0,22 à 0,7 µm). Dans la pratique, les océanographes utilisent couramment des filtres Whatman® GF/F (taille nominale des pores 0,7 µm) comme seuil de coupure entre les fractions de matière organique particulaire et dissoute ([Knap et al., 1996](#)). Ces filtres en fibre de verre borosilicate sont le plus souvent utilisés pour les mesures en vrac de COD et de TDN ([Carlson et al., 1998](#)) car ils peuvent être facilement préparés par précombustion et le débit à travers les filtres est idéal pour un échantillonnage rapide en ligne. Les filtres GF-75 (taille nominale des pores de 0,3 µm, Advantec MFS, États-Unis) sont également appropriés car ils peuvent être brûlés et peuvent être préférés lors de la mesure simultanée de sous-fractions de DOM (telles que les acides aminés) où l'exclusion maximale des particules du pool dissous est voulu.

Pour les concentrations de matières organiques dissoutes en vrac, nous ne résolvons pas les différences entre l'utilisation du GF-75 et du GF/F. Le GF-75

et/ou les filtres GF/F sont préparés par combustion à 450°C pendant 4 heures dans des sachets en aluminium. Nous ne dépassons pas 450°C car la matrice du filtre peut s'altérer à des températures plus élevées. Une fois les paquets de filtres refroidis, le paquet en aluminium contenant les filtres est scellé dans des sacs en plastique secondaires jusqu'à son utilisation. Il est conseillé de n'emballer que suffisamment de filtres nécessaires pour un seul moulage dans chaque paquet d'aluminium pour éviter une longue exposition des filtres brûlés aux contaminants organiques volatils en suspension dans l'air. En préparation de l'échantillonnage, un filtre est placé dans une cartouche filtrante en polycarbonate pré-nettoyée de 47 mm. La filtration par gravité est toujours recommandée pour éviter la rupture des cellules et le déchirement des filtres. Reportez-vous aux [SOP1](#) et [SOP2 supplémentaires](#) pour plus de détails sur la préparation du filtre et le nettoyage de la cartouche en ligne, et à [l'annexe B](#) pour les informations pertinentes sur le produit.

## 2.3 Procédure d'échantillonnage Niskin

Il est important de sélectionner un espace de travail propre aux DOM dans le laboratoire de bord (c'est-à-dire bien ventilé et exempt de matières organiques volatiles, de fixateurs organiques, de peinture fraîche, de marqueurs permanents, de fumée, etc.) et de maintenir cet espace propre pour le stockage. , nettoyer et préparer quotidiennement le matériel d'échantillonnage.

Couvrez le plan de travail avec une doublure absorbante et remplacez-le fréquemment. L'équipement d'échantillonnage (par exemple, les porte-filtres, les tubes en silicone) doit être nettoyé dans une solution acide diluée (1 M HCl) avant chaque utilisation ([SOP1 supplémentaire](#)). Il est recommandé de pré-

des étiquettes imprimées doivent être utilisées ; alternativement, l'étiquetage avec des marqueurs ne doit être fait que lorsque les flacons sont hermétiquement fermés car les marqueurs permanents contiennent du solvant qui peut contaminer les échantillons.

Des gants doivent être portés pendant la collecte et la manipulation des DOM pour minimiser la contamination. Les gants en nitrile sans poudre, en polyéthylène et en vinyle sans latex sont des options sûres car ils présentent une faible lixiviation organique lorsqu'ils sont exposés à l'eau de mer. Étant donné que les échantillons de DOM peuvent être facilement contaminés, il est recommandé que la collecte de la rosette CTD ait lieu le plus tôt possible après l'échantillonnage du gaz. Il est également recommandé que toute personne prélevant de la rosette avant la collecte d'échantillons de DOM porte des gants.

Si cela n'est pas possible, tous les efforts doivent être faits pour ne pas toucher le robinet de la bouteille Niskin (c'est-à-dire que le chemin du jet d'eau, de Niskin à la bouteille d'échantillon, doit être maintenu très propre). Plus important encore, tout échantillonnage précédant la DOM doit éviter l'utilisation de graisse ou de tubes Tygon® car ceux-ci sont connus pour contaminer la DOM au niveau µmolaire. Si Tygon® est incontournable pour d'autres échantillonneurs, fournir une petite section de tube en silicone comme adaptateur

entre le Niskin et le Tygon® est conseillé. La graisse mécanique provenant des opérations du navire (par exemple, le lubrifiant pour fil CTD) ne doit jamais entrer en contact avec la vanne ou le robinet d'échantillonnage de la bouteille Niskin.

Le fait qu'un échantillon soit filtré ou non avant l'analyse dépend de l'objectif de la mesure. Si DOC et TDN sont les variables d'intérêt, alors tous les échantillons doivent être filtrés.

Cependant, la manipulation des filtres et des appareils peut augmenter le potentiel de contamination, de sorte que dans certains cas, la filtration peut être contournée ([Mopper et Qian, 2006](#)). Dans la plupart des eaux oligotrophes ou à des profondeurs > 250 m des marges océaniques, le COD est le composant dominant du COT, dépassant l'inventaire de carbone des particules organiques de plusieurs ordres de grandeur ([Cauwet 1978 ; Hansell et al., 2012](#)). Dans les zones à productivité élevée, une partie substantielle du carbone organique dans la zone euphotique peut être présente sous forme particulaire, et nombre de ces particules peuvent être grandes et réparties de manière hétérogène dans un échantillon, de sorte que ces types d'échantillons doivent être filtrés.

[L'annexe supplémentaire A \(figure A2\)](#) présente les profils verticaux du COT et du COD dans des régions contrastées à titre d'exemple. En tant que composants importants des cycles mondiaux du carbone, la mesure précise de chaque fraction est essentielle pour limiter le bilan massique du carbone dans les modèles océaniques. Pour assurer l'uniformité lors de l'échantillonnage dans des environnements oligotrophes et eutrophes, le filtrage est recommandé, au minimum, pour tous les échantillons ≤ 250 m. Dans les environnements oligotrophes, un filtre peut être réutilisé pour plusieurs échantillons consécutifs autour de la rosette pour économiser les ressources. Il est recommandé de filtrer les échantillons de la plus grande profondeur à la moins profonde ; les concentrations de particules augmenteront généralement plus près de la surface de l'océan, ce qui pourrait entraîner le colmatage du filtre ou la perturbation des particules, nécessitant l'utilisation de plus de filtres pour une station. Des études ont montré que le COD

peut s'adsorber sur les sites actifs des filtres GF/F, ce qui soulève la question de savoir si la filtration à travers le GF/F enlève la matière organique du filtrat de COD ([Turnewitsch et al., 2007 ; Novak et al., 2018](#)).

Environ 60 ml d'échantillon sont passés à travers un nouveau filtre pendant la procédure de rinçage et de rinçage du flacon. Les tests après l'étape de rinçage du filtre et de la bouteille montrent qu'aucune autre extraction de carbone organique du filtrat de COD ne peut être résolue au niveau de  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  (Figure supplémentaire A3). Ces résultats suggèrent que la sorption de la matière organique dissoute sur les filtres GF/F brûlés sature rapidement les sites actifs sur un filtre brûlé (dans un délai de ~ 60 ml) et n'est pas un problème de décapage du COD lors du filtrage des échantillons pour l'analyse en vrac du DOM.

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

### 2.3.1 Exemple de plan de collecte Pour les sections

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

## 2.4 Conservation et stockage des échantillons

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

### 2.4.1 Entreposage congelé

Les échantillons d'eau de mer recueillis dans du verre ne doivent pas être conservés à des températures inférieures à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  car des températures plus froides (par exemple,  $< -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) peuvent entraîner la rupture du verre lors de la décongélation. Si le stockage à des températures  $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$  est la seule option disponible, l'utilisation de conteneurs d'échantillonnage en plastique (HDPE ou PC) est une alternative sûre pour les analyses en vrac de COD/TDN. Les échantillons congelés qui ont été acidifiés ne doivent être conservés que dans du verre, car le plastique se lixiviera lors d'une exposition à long terme à l'acide. Pour les échantillons prélevés dans du plastique et non acidifiés, il est important de congeler le plus rapidement possible après le prélèvement pour éviter les modifications de la matière organique dues à l'activité biologique. Lors du stockage des échantillons congelés, il est impératif que ces échantillons ne soient pas trop remplis car l'eau se dilatera avec le gel. Des tests ont montré qu'un gradient de salinité s'établit pendant la congélation, l'eau à haute teneur en saumure/COD étant potentiellement déplacée à travers les filetages du bouchon si la bouteille est trop remplie (annexe supplémentaire, figure A4). Cette extrusion entraîne une concentration diluée de DOM, ce qui compromet l'échantillon. Des précautions doivent être prises pour congeler les échantillons en position verticale et vérifier que les bouchons sont bien scellés avant la congélation et le stockage et à nouveau avant l'expédition. Séparez les échantillons congelés de toute autre matière organique volatile entreposée afin d'éviter toute contamination organique volatile en suspension dans l'air.

Les échantillons congelés peuvent être stockés en toute sécurité pendant des années (voir les tests de stockage des échantillons, annexe supplémentaire A). Avant l'analyse, les échantillons congelés doivent être complètement décongelés à température ambiante et homogénéisés. L'utilisation d'un dispositif mécanique tel qu'un mélangeur vortex est idéale. Le mélangeur doit être réglé à une vitesse suffisamment élevée pour qu'un vortex soit visible et s'étende de la surface de l'échantillon jusqu'au fond du récipient.

### 2.4.2 Stockage acidifié et liquide L'expédition d'échantillons

congelés est coûteuse et souvent peu fiable ; ainsi, une alternative au stockage congelé est la collecte dans des flacons en verre, l'acidification et le stockage sous forme liquide. Les échantillons doivent être acidifiés peu de temps après le prélèvement en ajoutant 2  $\mu\text{l}$  d'acide chlorhydrique 4 M (ACS ou qualité traces de métaux) pour 1 ml d'échantillon. Ce rapport acide/échantillon doit amener l'échantillon à pH 2-3. Vérifier périodiquement les échantillons pour s'assurer que ce pH bas est atteint. Cela peut être fait en prélevant quelques ml d'échantillon (à l'aide d'un embout non stérile et d'une pipette propre DOC) et en utilisant ce volume pour mouiller une bande pH. N'immergez jamais une bandelette de pH directement dans un échantillon car cela entraînerait une contamination. À pH 2-3, l'activité biologique est arrêtée, garantissant un stockage sûr, et les espèces de carbone inorganique sont converties en  $\text{CO}_2$  puis dégazées de la solution d'échantillon avec barbotage sur le système COT au moment de l'analyse (le barbotage au moment du prélèvement de l'échantillon n'est pas recommandé car moins de manipulation est préférable pour prévenir la contamination). Une pipette à répétition avec une pointe nettoyée à l'acide est recommandée pour l'ajout d'acide (voir SOP2 supplémentaire pour plus de détails). Il est recommandé de préparer un lot de 100 à 500 ml de HCl 4 M en utilisant une

(Certifié ACS Plus, [Annexe B supplémentaire](#)) dilué avec de l'eau ultrapure, puis aliquoté et sceller le HCl 4 M dans des ampoules en verre précombustées de 1 à 2 ml. Il est conseillé d'utiliser une nouvelle ampoule pour chaque nouvelle station d'échantillonnage et de jeter les restes inutilisés pour éviter toute contamination.

Le moment de l'acidification dépendra de l'activité biologique du système environnemental, mais les échantillons en haute mer restent stables s'ils sont acidifiés dans l'heure suivant la collecte. Il est conseillé

que les échantillons soient conservés dans un espace de laboratoire sombre et sans matières organiques volatiles à température ambiante, ou dans un réfrigérateur (4°C) ou une chambre climatique (< 20°C). N'utilisez jamais de bouchons avec des septums percés lors de la collecte d'échantillons car la contamination de l'échantillon peut se produire pendant l'expédition et le stockage ; si des septa sont utilisés, assurez-vous toujours que le revêtement en PTFE fait face à l'échantillon. Avec ces précautions, les tests montrent que les échantillons acidifiés peuvent également être conservés de l'ordre de plusieurs années. Voir [l'annexe supplémentaire A \(figures A5-A7\)](#) pour plus de détails.

L'expédition d'échantillons acidifiés dans des flacons en verre est une option viable tant que le conteneur d'expédition est bien rembourré pour éviter les bris pendant l'expédition. Les inserts en mousse dans des boîtes de terrain en plastique ondulé ou des plateaux en carton avec des séparateurs d'échantillons placés dans un conteneur rigide ou une glacière fonctionnent bien. Reportez-vous aux informations supplémentaires (SOP2 et [Annexe B](#)) pour les pièces. Plus important encore, les échantillons en plastique ou en verre doivent être bien fermés et rester debout pour minimiser la contamination pendant le transport.

### 3 Instruments

Il existe plusieurs systèmes HTC personnalisés et commerciaux qui ont été décrits précédemment ([Peltzer et Brewer, 1993](#) ; [Benner et Strom, 1993](#) ; [Hansell, 1993](#) ; [Carlson et al., 1994](#) ; [Sharp et al., 2002a](#) ; [Hansell et Carlson, 1998](#)) ; Cependant, nous constatons que le Shimadzu TOC-VCSH et la nouvelle série TOC-LCSH sont des instruments HTC à haut débit qui offrent des plages, une fiabilité et une sensibilité appropriées pour les mesures d'eau de mer.

Ainsi, alors que d'autres instruments peuvent également être appropriés pour les analyses HTC de l'eau de mer, nous limitons notre discussion aux systèmes Shimadzu TOC-V et TOC-L dans ce guide des meilleures pratiques. Ces modèles sont couplés aux échantillonneurs automatiques Shimadzu ASI-V/ASI-L, qui acceptent des flacons en verre de 40 ml pour une efficacité de traitement accrue. Une unité d'analyse Shimadzu TNM-1/TNM-L peut être couplée à l'instrument pour fournir une analyse TDN. Les unités TNM partagent le tube de combustion et le catalyseur avec l'unité TOC afin que la maintenance soit minimisée pour l'opération supplémentaire. Dans cette configuration de système, il est possible d'exécuter des analyses DOC ou TDN de manière autonome, ou d'exécuter des analyses couplées (DOC et TDN) car chaque détecteur fonctionne indépendamment.

#### 3.1 Analyse COD

La teneur en COD de l'eau de mer est définie comme la concentration de carbone restant dans un échantillon d'eau de mer après particules et

le carbone inorganique a été éliminé. Les concentrations de COD sont déterminées par une méthode HTC effectuée sur un COT Shimadzu modifié comme décrit précédemment par [Carlson et al. \(2010\)](#).

Un échantillon pré-acidifié (filtré au moment de la collecte pour éliminer le POC) est aspiré dans une seringue d'injection de 5 mL et aspergé (100 mL/min) pendant au moins 1,5 minute avec du gaz sans CO<sub>2</sub>, produisant un échantillon contenant uniquement du gaz non-acide. Le carbone organique purgeable. Des répliques (100 µL) de l'échantillon aspergé résultant sont injectées dans un tube de combustion en quartz chauffé à 680 – 720°C, où le carbone organique est brûlé/oxydé en CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> et le gaz porteur résultants (débit de 168 mL/min) sont passés à travers le déshumidificateur électronique interne Shimadzu, un piège à eau au perchlorate de magnésium (lorsque l'analyse de l'azote n'est pas effectuée), un piège à halogénures en cuivre, un filtre à particules de 0,45 µm, puis dans l'analyseur de gaz infrarouge non dispersif Shimadzu (NDIR). Le signal de CO<sub>2</sub> se traduit par un pic d'échantillon dans lequel la zone de pic est intégrée au logiciel chromatographique Shimadzu.

#### 3.2 Analyse TDN

La teneur en TDN de l'eau de mer est définie de manière similaire comme la concentration d'azote combiné restant dans un échantillon d'eau de mer après l'élimination des particules d'azote. Le TDN est déterminé indépendamment via la méthode de combustion à haute température ([Walsh, 1989](#)) sur un COT Shimadzu modifié avec un analyseur TNM Shimadzu attaché. Le gaz vecteur est fourni à un débit de 168 mL/min et l'ozone (O<sub>3</sub>) est généré par l'unité TNM à un débit de 0,5 L/min. Des répliques (100 µL) de l'échantillon filtré sont injectées dans le tube de combustion chauffé à 720 °C, où le TN de l'échantillon est converti en oxyde nitrique (NO). Le flux de gaz résultant est ensuite passé à travers le déshumidificateur électronique interne Shimadzu, un piège à halogénures en cuivre, un filtre de 0,45 µm et dans l'analyseur de chimiluminescence, où le gaz NO séché réagit avec l'O<sub>3</sub> pour produire un protoxyde d'azote excité. Le signal de fluorescence résultant est détecté par le détecteur de chimiluminescence Shimadzu TNM.

La zone de pic résultante est intégrée au logiciel chromatographique Shimadzu. Notez l'absence d'un piège à eau au perchlorate de magnésium dans cette configuration car ce piège élimine le NO (voir ci-dessous, section 3.1).

#### 3.3 Analyse couplée DOC/TDN

Une double méthode est possible en utilisant le logiciel Shimadzu pour fournir simultanément une analyse DOC et TDN sur un échantillon. Un échantillon filtré est analysé pour chaque analyte comme détaillé ci-dessus, avec le four COT réglé à 720 °C, l'omission du piège à eau au perchlorate de magnésium en ligne et chaque détecteur rapportant séparément. Les analyses couplées peuvent affecter la qualité des pics NDIR ; il est donc recommandé aux analystes

surveiller de près la qualité de la forme de crête de la sortie NDIR (DOC) en mode de fonctionnement à double analyse.

### 3.3.1 Système Shimadzu HTC modifié pour l'optimisation du signal Les utilisateurs doivent

d'abord se référer à l'instrument du fabricant

manuels pour les détails sur le démarrage, le fonctionnement et la maintenance. Pour optimiser les échantillons d'eau de mer, les conditions de fonctionnement des analyseurs de COT Shimadzu sont légèrement modifiées par rapport au système modèle du fabricant.

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

L'eau de mer contient en moyenne ~ 2,3 mmol kg<sup>-1</sup> de carbone inorganique dissous (CID) sous forme de CO<sub>2</sub>, de bicarbonate et de carbonate. Le DIC est retiré de l'échantillon avant d'injecter l'eau dans la colonne de combustion en acidifiant à un pH de 2-3 (HCl 4 M, qualité ACS) et en aspergeant de gaz porteur sans CO<sub>2</sub> pendant plusieurs minutes (c'est-à-dire 3 ml d'échantillon aspergé pendant 1,5 minutes à un débit de 100 mL min<sup>-1</sup>). Après le barbotage, une aliquote d'échantillon (50 - 200 µL selon la concentration en COD) est injectée dans la colonne de combustion. Le carbone organique est brûlé en CO<sub>2</sub> et le gaz porteur déplace la vapeur d'eau résultante, les halogénures et le CO<sub>2</sub> hors de la colonne à travers une série de pièges et de filtres afin de purifier le signal de CO<sub>2</sub>.

La vapeur d'eau interfère avec la détection NDIR et doit être éliminée. Après avoir traversé la colonne de combustion, le gaz porteur est acheminé vers le déshumidificateur électronique Shimadzu, un refroidisseur Peltier réfrigéré réglé à 1 °C, où une fraction importante de la vapeur d'eau se condense et est éliminée du flux de gaz. Nous avons constaté que l'ajout d'un piège à eau en ligne contenant du perchlorate de magnésium Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ([annexe supplémentaire B](#)) aide à éliminer davantage la vapeur d'eau, affine la forme du pic et minimise les pics de queue de la trace NDIR ; améliorant ainsi la reproductibilité des injections. Pour les analyses de COD, le piège Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> doit être remplacé au moins tous les deux jours ou dès que le dessiccant semble saturé (voir l' [annexe supplémentaire D](#) pour des instructions détaillées). Notez que le piège Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ne doit pas être inclus si le TDN est

étant mesuré simultanément en tant que Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> humide élimine le NO et interfère ainsi avec l'analyse du TDN.

Les halogènes libérés lors de la combustion de l'eau de mer peuvent également interférer avec la détection NDIR du CO<sub>2</sub> ; ainsi, il est impératif d'éliminer les halogènes du flux de gaz de post-combustion. Le piège à halogène exclusif Shimadzu (référence 630-00992) ou le barbotage du gaz dans une solution d'AgCl sont des moyens efficaces d'éliminer les halogénures. Une alternative rentable consiste à emballer un piège aux halogénures avec de la laine de Cu ([annexe B supplémentaire](#)) et à le connecter en ligne juste après le piège Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. La laine de Cu montrera des signes de décoloration après exposition aux halogènes ; il doit être changé lorsque la décoloration atteint moins de 2 cm de la sortie du piège. Il est recommandé que les pièges à Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et aux halogénures soient placés verticalement afin que le flux de gaz soit dirigé vers le bas des pièges. Avant d'entrer dans le NDIR, le gaz passe à travers un filtre à membrane (0,45 µm, [annexe supplémentaire B](#)) pour éliminer les particules du gaz porteur. À l'aide d'un débitmètre numérique, il faut veiller à surveiller le débit du gaz vecteur avant et après le piège à particules pour s'assurer qu'il n'y a pas de réduction du débit. S'il y a une chute du débit de plus de 3 mL min<sup>-1</sup> par rapport à celui entrant dans la colonne, le filtre doit être remplacé. Il est recommandé à chaque remplacement de colonne de vérifier le débit aux points entrant dans l'orifice d'injection, à la base de la colonne, avant et après les pièges à Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et halogène et avant et après le filtre à particules. Les détails peuvent être trouvés dans l'[annexe supplémentaire C](#).

### 3.3.2 Gaz vecteur

Il existe plusieurs options concernant le gaz vecteur sans CO<sub>2</sub> nécessaire pour faire fonctionner le système HTC, mais une haute qualité est requise pour obtenir de faibles niveaux de fond dans le détecteur. Des gaz comprimés tels que l'oxygène ou l'azote à ultra haute pureté (UHP 99,995 %) peuvent être utilisés. Si de l'air comprimé est disponible, un coût Une option efficace consiste à intégrer un générateur de gaz COT Parker Balston® dans la tuyauterie de gaz du système HTC. Ce système utilise des technologies d'oxydation catalytique et d'absorption par variation de pression pour éliminer les hydrocarbures et générer du gaz sans CO<sub>2</sub>. À long terme, l'option générateur de gaz est une alternative stable et peu coûteuse aux bouteilles de gaz comprimé. Le gaz sans CO<sub>2</sub> est utilisé à la fois comme gaz porteur et comme gaz de barbotage et doit être fourni à une pression de 200 à 300 kPa.

### 3.3.3 Colonne de combustion

Shimadzu propose deux tailles de colonnes, une colonne de petit diamètre (18 mm ID x 20 mm OD, convient à TOC-V et TOC-L) et une colonne de grand diamètre (27 mm ID x 30 mm OD, TOC-L uniquement avec adaptateur spécial kit) qui peut contenir plus de sel avant de changer ou de reconditionner la colonne. Dans notre

expérience, un système d'analyse correctement conditionné peut traiter environ 30 à 36 échantillons d'eau de mer par jour d'analyse (sans compter les blancs, les étalons et les références d'eau de mer) avec la colonne de petit diamètre, et 42 à 48 échantillons d'eau de mer par jour d'analyse avec la colonne de grand diamètre. Des comparaisons directes montrent que l'une ou l'autre configuration est acceptable pour les échantillons d'eau de mer (annexes supplémentaires, figure C1). Après 4 à 5 jours (~ 400 à 900 injections d'eau salée), avec l'un ou l'autre type de colonne, nous observons généralement une accumulation de sel dans la colonne entraînant une contre-pression du système qui se manifeste par une mauvaise forme de pic de la trace infrarouge non dispersive (NDIR) et mauvaise injection et réplication de référence. Ainsi, il est recommandé que dans le cadre d'un traitement à haut débit d'échantillons d'eau de mer, le tube de combustion, le matériau de garnissage et divers pièges soient remplacés ou nettoyés sur une base hebdomadaire, comme décrit ci-dessous. En somme, une colonne individuelle peut généralement être reconditionnée 4 fois, ce qui équivaut à environ 720 échantillons par colonne au total. Reportez-vous à l'annexe supplémentaire D pour un exemple de programme d'entretien préventif.

Les tubes de combustion sont composés de verre de quartz qui peut être acheté directement auprès de Shimadzu ou alternativement, si le chercheur a accès à un atelier de soufflage de verre ou à un fournisseur préféré, le quartz peut être fabriqué en utilisant les dimensions dans les informations supplémentaires fournies (Figure C2, et l'annexe B pour les références associées).

L'emballage de la colonne de combustion a également été légèrement modifié par rapport aux conseils du fournisseur, et les détails peuvent être trouvés dans l'Annexe supplémentaire B et figure C2 :

### 3.4 Configuration petite colonne

La petite colonne est garnie comme suit : Une couche unique de treillis de platine (Pt) de 13 x 13 mm est placée à la base de la colonne pour supporter le lit de billes de catalyseur Pt-alumine. Des billes d'alumine Pt de 2 mm de diamètre sont ajoutées à moins de 120 mm du haut de la colonne. Une couche supplémentaire de gaze Pt, lâchement enroulée en sphères de 5 mm, est placée en une seule couche au-dessus des billes d'alumine platinée. Ces sphères de Pt ont trois objectifs : 1) elles fournissent une masse thermique solide qui permet une combustion rapide de l'échantillon ; 2) la surface solide protège l'intégrité des billes d'alumine sous-jacentes ; ainsi, en préservant la géométrie de la matrice et en empêchant la pulvérisation et les "trous de vers" qui se développent si l'échantillon est injecté directement sur les billes d'alumine Pt ; et, 3) les sphères de Pt plus grandes permettent au sel de pénétrer plus profondément dans le matériau de la matrice de la colonne, ralentissant ainsi le développement de bouchons de sel tout en maintenant un bon débit de gaz pendant une plus longue période. Notre expérience est que l'ajout d'oreillers Pt améliore la forme du pic de la trace NDIR et la réplication des injections, et prolonge la durée de vie de la colonne lors de l'analyse de l'eau de mer. Remarque : nous vous déconseillons d'utiliser de la laine de quartz pour

séparer les couches de matériau de garnissage au fur et à mesure qu'il se dévitrifie au fur et à mesure que le sel est chargé sur la colonne, créant des espaces vides ; changeant ainsi la géométrie du matériau de garnissage de la colonne tout au long de sa durée de vie.

### 3.5 Configuration grande colonne

La grande colonne est garnie comme suit : Un disque à mailles en céramique est placé à la base de la grande colonne pour supporter le lit de billes de catalyseur d'alumine Pt. Les billes d'alumine Pt de 5 mm de diamètre sont ajoutées à moins de 200 mm du haut de la colonne, et des billes d'alumine platinée de 2 mm de diamètre sont ajoutées au-dessus des billes de catalyseur plus grosses jusqu'à un niveau de 120 mm du haut de la colonne. Le plus petit catalyseur est ensuite recouvert de sphères de 6 à 10 Pt comme décrit ci-dessus.

Les colonnes doivent être supprimées et reconditionnées chaque semaine ou à tout moment lorsque la qualité des données est mauvaise. La colonne se dévitrifiera au fur et à mesure que le sel pénètre dans la matrice de quartz, devenant « crayeuse » et fragile après un certain nombre de cycles de chauffage et de refroidissement ; ainsi, il faut veiller à inspecter les colonnes pour détecter des signes de faiblesse ou de fissures lors du reconditionnement. Le reconditionnement des colonnes comprend le retrait des sphères de Pt, du catalyseur et de la maille de la colonne, le rinçage de la colonne de quartz et de tout le contenu de Pt avec de l'eau ultrapure pour éliminer le sel, puis la combustion de la colonne de quartz et du contenu de Pt à 450 °C pour sécher, puis le remballage avec contenu rincé. Le maillage et les sphères en Pt peuvent être réutilisés pendant 4 à 6 semaines s'ils sont nettoyés correctement ; c'est-à-dire, faire tremper dans l'eau et agiter pour éliminer l'accumulation de sel. Le catalyseur d'alumine Pt devrait durer environ 12 à 16 jours d'analyse. Laissez toujours la colonne et son contenu refroidir avant de reconditionner ou de remballer les colonnes. L'annexe D supplémentaire fournit une description étape par étape du reconditionnement de la colonne.

#### 3.5.1 Détecteurs

Selon le manuel d'utilisation Shimadzu, la cellule NDIR des séries TOC-V et L atteint une limite de détection de 4 mgCL-1 (0,3 µmol C L-1), le niveau le plus élevé pour la méthode d'oxydation catalytique par combustion. Le système Shimadzu TNM utilise un détecteur de chimioluminescence pour mesurer le signal NO<sub>2</sub> excité créé en combinant le gaz NO, généré par HTC à 720°C, avec O<sub>3</sub> à l'intérieur du détecteur. Selon le fabricant, la limite de détection de chimioluminescence pour TN

est ≤ 0,05 mg L-1 (3,57 µmol N L-1).

#### 3.5.2 Logiciel L'analyseur

COT inclut le logiciel chromatographique Shimadzu conçu pour permettre le contrôle par PC de l'ensemble du système ; il comprend la programmation de l'échantillonneur automatique, la génération de courbes d'étalonnage, l'acquisition et l'affichage de la sortie en temps réel, l'intégration de la zone de pic et les indicateurs de contrôle de qualité pour les données brutes. Zone brute

les intégrations peuvent être exportées sous forme de fichier texte délimité par des tabulations pour un traitement ultérieur et le calcul de la concentration de carbone et/ou d'azote.

## 4 Procédures opérationnelles

Les procédures décrites ci-dessous sont des recommandations basées sur la méthode HTC réalisée avec un système Shimadzu TOC- VCSH ou TOC-LCSH . Les opérations sur d'autres instruments commerciaux ou faits maison varieront.

Fonctionnement quotidien et procédures :

- 1) Préparation et entretien des instruments ; vides système
- 2) Préparation de la courbe standard
- 3) Matériaux de référence
- 4) Exemples d'inconnues
- 5) Exporter les données brutes/calculer la concentration de l'échantillon

### 4.1 Préparation des instruments et entretien quotidien ; vides système

L'état de préparation du système est évalué chaque jour avant l'analyse des échantillons. La ligne de base de l'instrument doit être à 0 mV avant le démarrage, indiquant que le bruit électrique est minime et qu'aucun problème immédiat avec le NDIR ou le générateur de gaz n'est évident.

Le logiciel Shimadzu fournit un « moniteur de fond » général pour indiquer l'état de préparation de l'instrument (position et stabilité de base, températures du four et du déshumidificateur). Si la position de la ligne de base ou les fluctuations dépassent les pré-réglages, l'instrument indique automatiquement un état non prêt.

Le blanc du système est évalué en injectant un volume d'eau à faible teneur en carbone (LCW) identique au volume utilisé lors de l'analyse de l'échantillon (100 µL) et en mesurant la surface du pic. Ce blanc représente le signal CO<sub>2</sub> de fond du système (catalyseur et tube de combustion) et doit être soustrait de chaque échantillon analysé. Une véritable eau vierge doit avoir un COD inférieur à la limite de détection. Shimadzu recommande que les blancs soient

échantillonné à partir du piège à eau pure interne pour y parvenir, mais d'après notre expérience, cette opération modifie le "volume d'espace mort" dans le système analytique, modifiant la forme du pic et affectant le blanc de la machine au cours de l'analyse. Il est recommandé de générer de l'eau à blanc à l'aide d'un système d'eau ultrapure commercial couplé à un kit d'oxydation UV (c'est-à-dire des systèmes Nanopure™ de résistance 18,2 MW avec cartouche à très faible teneur en matières organiques, stérilisation UV et filtre 0,2 µm ou systèmes MilliQ®) . Le laboratoire Hansell de l'Université de Miami fournit LCW (0-1 µmol C L<sup>-1</sup>) dans le cadre de son programme de matériau de référence consensuel (CRM), et les concentrations internes de LCW peuvent être recoupées par rapport à cela. L'ordonnée à l'origine de la courbe standard (faite dans le même LCW) fournit une

évaluation de la teneur en C ou TDN dans l'eau à blanc plus le « blanc machine ».

De l'eau vierge oxydée aux UV est générée quotidiennement et placée dans des bouteilles Pyrex® précombustées (500 - 1000 mL). Sur les systèmes Shimadzu TOC-V et L, raccorder un tube en Téflon™ du réservoir vierge au port n° 1 sur la vanne à 8 ports de l'ensemble seringue/injecteur permettra des prélèvements illimités d'échantillons à partir du réservoir, ce qui est nécessaire pour le conditionnement de la colonne et de nombreuses analyses à blanc tout au long d'un cycle donné. Pour prélever un échantillon du réservoir vierge, attribuez un échantillon au flacon zéro dans le tableau d'échantillons Shimadzu ; cette bouteille peut être échantillonnée de nombreuses fois tout au long d'une analyse. Les valeurs à blanc du système varient d'un système TOC à l'autre en raison des configurations internes et de l'utilisation de la colonne. [L'annexe C supplémentaire](#) fournit un exemple de valeurs de blanc typiques générées sur plusieurs systèmes TOC. Si le conditionnement d'une nouvelle colonne est suffisant, les pics de blanc diminueront et les zones de pic d'eau de mer se stabiliseront et seront hautement reproductibles ([Figures C6 et C7](#)). Nous passons généralement la majeure partie de la journée de travail à diagnostiquer l'état de préparation du système. Une fois les tâches de maintenance quotidiennes terminées, une série de 15 blancs est effectuée à partir du port n° 1, suivie de 15 autres échantillons où les blancs sont ensuite alternés avec de l'eau de mer (remplir plusieurs flacons avec la même eau de mer et les placer sur un échantillonneur automatique, puiser plusieurs fois dans chaque flacon). Une fois que les blancs et les échantillons d'eau de mer répondent à ces critères, la colonne et le système sont prêts à fonctionner et un ensemble d'échantillons avec des étalons, des blancs et des eaux de référence sont préparés pour une analyse pendant la nuit.

### 4.2 Courbe standard

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

TDN - Une courbe d'étalonnage en cinq points du nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>) dissous dans le LCW est utilisée (généralement 3, 8, 16, 24 et 48 µM N) pour encadrer les plages de concentration océanique.

Les étalons sont analysés au début de l'exécution de chaque journée, avant les échantillons, pour surveiller la réponse du système. Des étalons de travail sont préparés par gravimétrie chaque semaine. Il s'agit de dilutions indépendantes préparées à partir d'une souche primaire concentrée, qui est réalisée mensuellement en LCW. La courbe standard résultante est utilisée pour calculer les concentrations de DOC et de TDN dans les étapes de post-traitement. Ce facteur de réponse quotidien doit être suivi pour chaque système utilisé et change rarement au cours de la durée de vie d'une colonne. Les modifications du débit à travers les colonnes et dans le NDIR sont également surveillées car elles modifieront le facteur de réponse. Reportez-vous à la section 5 pour des directives détaillées sur la préparation des étalons.

### 4.3 Matériel de référence

L'utilisation systématique de références d'eau de mer est un élément essentiel pour maintenir l'exactitude et l'intercomparabilité entre les laboratoires et au sein des laboratoires dans le temps. Tous les échantillons doivent être systématiquement comparés à un ensemble de références qui incluent ou ont été calibrés par rapport à un matériau de référence consensuel (CRM) comme celui fourni par le programme CRM de l'Université de Miami (Hansell, 2005). Ces CRM comprennent l'eau de mer profonde, moyenne et de surface ainsi que des références LCW qui sont calibrées par des analystes internationaux indépendants du DOM. Pour des raisons pratiques, il est recommandé que les laboratoires individuels génèrent un ensemble de matériaux de référence « maison » en grands volumes qui sont calibrés par rapport aux MRC. Un exemple de préparation de référence « maison » pourrait inclure la collecte de 10 à 20 L chacun d'eau filtrée (GF/F) à partir d'un gradient vertical de DOM, c'est-à-dire l'eau de mer de surface, mésopélagique et bathypélagique, l'acidification à pH 2-3 et la séparation en plusieurs centaines de flacons en verre (35 ml) pour chaque profondeur. Alternativement, s'il est impossible d'accéder à de grands volumes d'eau de mer, un lot d'eau de mer artificielle peut être préparé, un composé de carbone organique ajouté et acidifié, qui peut servir de référence « interne ». Toute eau de référence « maison » doit être calibrée régulièrement par rapport aux MRC pour s'assurer que la concentration en carbone reste stable (à  $\pm 3$  s de la valeur calibrée). Stockées correctement, ces références restent stables pendant au moins un an. Il est recommandé que l'ensemble de références « internes », qui encadrent la plage dynamique de l'ensemble d'échantillons, soit analysé plusieurs fois au cours d'une analyse donnée (c'est-à-dire tous les 8 à 10 échantillons) comme diagnostic de la stabilité et de la qualité du système. L'assurance des données. Cette pratique consistant à utiliser des références « internes » calibrées sur de longues périodes s'avère particulièrement utile pour assurer la comparabilité d'une série à l'autre.

### 4.4 Analyse des échantillons (méthode NPOC)

L'eau de mer recueillie dans des flacons en verre de 40 ml, acidifiée au moment de la collecte et stockée sous forme liquide peut être chargée directement sur l'échantillonneur automatique. Il est d'usage dans nos laboratoires d'échanger uniquement les septa avant l'analyse, en remplaçant les septa non percés utilisés lors de la collecte par des septa percés qui sont utilisés (nettoyés et réutilisés) uniquement lors de l'analyse sur l'instrument TOC. Lorsque l'analyse TOC est terminée, les septa non percés sont remis dans les mêmes flacons pour remettre les échantillons en stockage. Cette séquence permet de conserver les septa non percés pour des prélèvements répétés après nettoyage. Certains laboratoires choisissent également d'utiliser des septa à usage unique ou une feuille d'aluminium insonorisée comme septa pour éliminer la possibilité de contamination. Les échantillons congelés doivent être : d'abord complètement décongelés à température ambiante (il ne doit pas rester de glace avant de continuer), soigneusement mélangés au vortex et transférés dans un flacon en verre si nécessaire. Si un transfert d'échantillon est nécessaire, il est recommandé d'utiliser des aliquotes de 1 à 2 ml d'eau d'échantillon pour rincer un flacon brûlé 3 fois avant de le remplir jusqu'à un minimum de 15 ml par flacon. UN

le volume d'échantillon de 15 ml permet plusieurs analyses sur un échantillon si nécessaire.

Les échantillons d'eau de mer "inconnus" doivent être analysés à l'aide de la méthode du carbone organique non purgeable (NPOC) sur le système Shimadzu TOC. Voir le manuel de l'utilisateur Shimadzu TOC pour les « Principes de l'analyse NPOC » et les « Informations techniques relatives à l'analyse » (zone et forme du pic). Les utilisateurs peuvent définir des paramètres pour établir leur propre méthode ; voir le manuel d'utilisation Shimadzu TOC pour des détails étape par étape sur la configuration de la méthode logicielle. Pour les échantillons d'eau de mer, l'option "meilleur 3 sur 5" du logiciel est couramment utilisée. Pour cette méthode, 3 ml d'échantillon pré-acidifié sont aspirés dans la seringue d'injection de 5 ml et aspergés pendant 1,5 minutes à un débit de 100 ml min<sup>-1</sup> avec du gaz sans CO<sub>2</sub> (le temps d'aspersion doit être testé empiriquement). Des aliquotes de 100 ml d'échantillon sont injectées dans le tube de combustion jusqu'à ce qu'au moins trois injections répétées atteignent l'écart type de surface de pic (SD) spécifié par Shimadzu de 0,1 ou un coefficient de variation (CV)  $\leq 2$  %, ou jusqu'à ce que cinq injections soient atteintes (réplication critères sont appliqués séparément au DOC et au TDN). La zone de pic DOC ou TDN résultante est intégrée au logiciel chromatographique Shimadzu. Il est recommandé qu'une série d'analyses soit organisée de manière à ce que tous les 8 à 10 échantillons inconnus soient encadrés par un ensemble de références "maison" (ou MRC) et de blancs, et que le nombre total d'inconnus soit limité à un maximum de 30-36 par analyse (42-48 pour les grandes colonnes) pour éviter le colmatage de la colonne de quartz pendant l'analyse. Cette configuration offre également suffisamment d'espace pour les étalons, les références et les blancs sur l'échantillonneur automatique à 68 emplacements. [L'annexe E supplémentaire](#) fournit un exemple de feuille de journal d'exécution.

### 4.5 Exportation et traitement des données

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

Il est recommandé d'examiner les pics du blanc, de la référence et de l'échantillon après chaque analyse pour rechercher des anomalies. Si l'analyse s'est déroulée sans interruption ni erreur, les données de pointe brutes sont exportées pour le traitement final et l'AQ/CQ. Si une erreur ou une interruption est constatée, une analyse est interrompue et les échantillons sont réanalysés.

Les fichiers sont enregistrés sous forme de texte délimité par des tabulations et exportés à partir du logiciel Shimadzu pour un traitement ultérieur hors ligne. Les données de pic brutes (surface) sont triées par ID d'échantillon et toutes les injections sont regroupées et moyennées pour les échantillons vierges, standard, de référence et « inconnus ». Les injections signalées par le logiciel Shimadzu comme des valeurs aberrantes sont exclues des moyennes de zone, en maintenant 3 injections pour un échantillon donné. Un blanc machine moyen est déterminé pour tous les blancs tout au long d'une journée d'analyse (il s'agit généralement d'une moyenne d'au moins 10 à 20 blancs) et est soustrait de tous les échantillons, étalons et références. Une analyse de régression linéaire est effectuée sur les étalons de calibration corrigés à blanc (étalons de glucose à 4 points ou KHP pour DOC ou étalons à 5 points KNO<sub>3</sub> pour TDN). Les courbes d'étalonnage ne sont pas forcées par zéro et doivent avoir un coefficient de corrélation  $\geq 0,995$ . La pente sert à

calculer les concentrations d'échantillons à partir des zones de pic comme ci-dessous :

$$\frac{\text{mmol C ou N}}{L} = \frac{\text{zone d'échantillon moyenne} - \text{pente moyenne de la zone vierge de}}{\text{la machine de la courbe standard}} \quad (1)$$

Il est recommandé d'analyser fréquemment les blancs tout au long d'un cycle comme diagnostic des performances du système (se reporter à l'[annexe supplémentaire E](#) pour l'espacement de 10 à 20 blancs dans un cycle typique). Les blancs pour chaque système doivent être évalués quotidiennement et les valeurs doivent rester dans ( $\pm 3$  s) tout au long d'une analyse. Une dérive systématique ou un changement rapide des valeurs à blanc en dehors de cette plage au cours d'une passe donnée ou entre des passes sur la durée de vie du tube de combustion indiquent un problème au sein du tube de combustion, de son matériau de garnissage, des pièges ou d'une obstruction dans le flux de gaz. Si une dérive ou des changements dans les valeurs à blanc sont détectés au cours d'une analyse, l'analyse doit être signalée comme douteuse et réexécutée si nécessaire. Le débit doit être vérifié pour déterminer si un colmatage ou une contre-pression dans le système s'est développé. Si le problème persiste, le tube de combustion, le matériau d'emballage et les pièges doivent être remplacés.

Des références CRM et/ou « internes » sont également utilisées pour évaluer la performance du système analytique. Il est recommandé qu'un ensemble de références « internes », étalonnées par rapport aux MRC, soit exécuté 3 à 5 fois tout au long d'un cycle d'analyse et moyenné. Si les références ne répondent pas aux valeurs calibrées ou aux spécifications de stabilité ( $\pm 3$  s de la valeur calibrée, et le CV quotidien pour chaque référence doit être d'environ 2 %), alors un contrôle de maintenance doit être effectué sur le système analytique, le tube de combustion et les pièges changés/reconditionnés si nécessaire, et le cycle répété. Toutes les références doivent rester stables dans le temps et d'un système à l'autre. Il est recommandé que les références « internes » soient calibrées par rapport au CRM environ toutes les 6 semaines. Il est également recommandé de préparer et de stocker plusieurs ensembles de références « maison » afin de maintenir des ensembles de matériaux étalonnés qui se chevauchent.

## 5 Normes

### 5.1 Fournitures

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

Les pipettes utilisées pour toute préparation standard doivent être propres au COD (l'utilisation doit être limitée au COD uniquement - ne jamais utiliser une pipette qui a été utilisée avec des fixateurs ou des volatils). De plus, l'utilisation de pointes de pipettes non autoclavées est suggérée, car le processus de stérilisation peut entraîner la lixiviation des matières organiques de la matière plastique. Tous les embouts de pipette doivent être rincés avec 4 M HCl avant la préparation standard.

### 5.2 Normes primaires

#### 5.2.1 COD

L'hydrogénophthalate de potassium (KHP) ou le glucose de haute qualité (pureté  $\geq 99,8$  %) sont les composés généralement utilisés comme étalon de carbone. Un pied de cuve de 10 mmol L<sup>-1</sup> C est préparé dans de l'eau ultra pure.

#### 5.2.2 RNT

Le nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>) de haute qualité ( $\geq 99,8$  % de pureté) est recommandé comme étalon d'azote. Un pied de cuve de 10 mmol L<sup>-1</sup> N est préparé dans de l'eau ultra pure.

### 5.3 Normes de travail

Les étalons de travail sont préparés en diluant le stock primaire aux concentrations souhaitées à l'aide d'un LCW à température ambiante. Au moins quatre concentrations différentes d'étalons de travail sont appropriées (en mettant entre parenthèses la plage de concentration attendue de l'échantillon) et doivent être analysées quotidiennement au début de chaque analyse d'échantillon.

Reportez-vous aux procédures opératoires standard supplémentaires (SOP3 et SOP4) pour un guide étape par étape sur la préparation de solutions standard en utilisant du glucose et du nitrate de potassium comme exemples.

## 6 Contrôle qualité

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

### 6.1 Validation de la méthode

Tous les paramètres sont définis et calculés selon les recommandations de l'Union Internationale des Sciences Pures et Appliquées

Chemistry (IUPAC) dans l'établissement d'une approche uniforme pour les caractéristiques de performance du processus de mesure chimique ([International Union of Pure and Applied Chemistry, 1995](#)).

### 6.1.1 Valeur critique (Lc)

Déterminé à l'aide de blancs (pour cette méthode, les blancs sont de l'eau ultrapure provenant de systèmes Nanopure™ avec une cartouche à faible COT, une lumière UV et un filtre final de 0,2 µm) selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (1995) :

$$Lc = t_{1-\alpha, v} s_0 \quad (2)$$

où  $t$  représente le test  $t$  de Student,  $\alpha$  indique la probabilité de l'erreur de type I,  $v$  indique les degrés de liberté et indique donc l'écart type. Les blancs ont été analysés en double à des dates distinctes (un minimum de 30 blancs par jour sur 7 analyses pour le DOC et > 20 blancs par jour sur 4 analyses pour le TDN).

### 6.1.2 Limite de détection (LD)

La limite de détection de la méthode est établie à l'aide d'un échantillon d'eau dopé à faible concentration comme dans l'Union internationale de chimie pure et appliquée (1995) :

$$LD \approx 2t_{1-\alpha, v} s_0 \quad (3)$$

où  $t$  représente le test  $t$  de Student,  $\alpha$  indique la probabilité de l'erreur de type I,  $v$  indique les degrés de liberté et indique donc l'écart type. Pour cette méthode 25 µmol C L<sup>-1</sup> des échantillons pour DOC et 3 µmol N L<sup>-1</sup> pour TDN ont été préparés et analysés à des dates distinctes (5 lots individuels sur 7 cycles pour DOC et 4 lots sur 4 cycles pour TDN). La limite de détection doit être déterminée chaque année ou chaque fois qu'il y a un changement significatif dans la configuration ou la réponse de l'instrument.

### 6.1.3 Limite de quantification (LQ)

Exprimé à l'aide de l'écart type relatif par défaut de l'IUPAC (RSD) de 10 % et en utilisant la norme d'étalonnage la plus faible ([Union internationale de chimie pure et appliquée, 1995](#)) :

$$LQ = 10s_0 \quad (4)$$

Où  $s_0$  indique l'écart-type. Pour cette méthode calculée en utilisant les normes d'étalonnage les plus basses (25 µmol C L<sup>-1</sup> pour DOC et 3 µmol N L<sup>-1</sup> pour TDN).

Les résultats de la validation de la méthode pour l'analyse du COD et du TDN dans l'eau de mer à l'aide de la méthode HTC sont résumés dans le [tableau 1](#). Reportez-vous à l'[annexe F supplémentaire](#) pour plus de détails.

## 6.2 Limites de qualité analytique

### 6.2.1 Exactitude Évaluée

par l'utilisation d'un matériau de référence consensuel comme témoin (il n'y a pas de norme nationale ou internationale pour le COD de l'eau de mer). La communauté a accepté le CRM distribué par Hansell

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

Caractéristique	COD (µmol C L <sup>-1</sup> )	TDN (µmol N L <sup>-1</sup> )
Valeur critique (Lc)	2.5	0,5
Limite de détection (LD)	4.3	0,9
Limite de quantification (QL)	11.6	2.0
Gamme d'échantillons d'eau de mer typiques	32 – 86	3 – 50

les plages de concentration typiques de COD et de TDN dans l'eau de mer sont bien supérieures à Lc, LD et LQ, ce qui indique que la méthode HTC est appropriée pour les analyses de COD et de TDN à des concentrations typiques dans l'eau de mer.

Laboratoire, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science (RSMAS), Université de Miami. Les concentrations doivent rester dans la plage des valeurs consensuelles (comme indiqué par Hansell Lab : <https://hansell-lab.rsmas.miami.edu/consensus-reference-material/index.html>) à ± 2 % (pour le DOC) et ± 2-6 % pour le TDN (selon la plage de concentration).

### 6.2.2 Précision – répétabilité et reproductibilité 6.2.2.1

#### Répétabilité

La meilleure précision interne réalisable peut être évaluée par des observations répétées de flacons d'échantillons répétés sur une courte période de temps. Les conditions telles que le type d'instrument et l'opérateur doivent rester constantes.

#### 6.2.2.2 Reproductibilité

Complément externe de la répétabilité, évalué en analysant des lots identiques d'échantillons avec la même méthode dans différents laboratoires pour évaluer la reproductibilité des résultats. Cette méthode a utilisé des intercomparaisons effectuées sur des lots d'eaux de référence entre le Carlson et le Hansell

Laboratoires DOM de 2018-2019.

Un résumé des limites de qualité analytique pour l'analyse du COD et du TDN dans l'eau de mer à l'aide de la méthode HTC se trouve dans le [tableau 2](#). Reportez-vous à l'[annexe supplémentaire G](#) pour plus de détails.

## 6.3 Évaluation des performances du laboratoire

Comme indiqué dans les sections 4 et 5, l'utilisation de blancs, d'étalons d'étalonnage et de matériaux de référence permet de contrôler en permanence les performances de l'instrument. Une fois que les exercices de validation ont été effectués et que la méthode a été établie dans un laboratoire, une évaluation continue de la qualité des données doit avoir lieu fréquemment afin de maintenir un contrôle de qualité strict. Le [tableau 3](#) présente un résumé des recommandations pour évaluer les séries de données DOC et TDN à l'aide de la méthode HTC telle que présentée ici.

## 6.4 Assurance qualité

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

## 6.5 Compilation et évaluation des données GO-SHIP

Pour GO-SHIP, les données DOM sont compilées à l'aide des journaux de bord et fusionnées avec des fichiers de données de bouteilles contenant toutes les autres données chimiques et physiques disponibles, puis tracées dans Ocean Data View ( Schlitzer, R., [Ocean Data View](https://odv.awi.de), <https://odv.awi.de>, 2021). Les tracés initiaux des profils verticaux et/ou des tracés de contour sont utiles pour identifier les valeurs aberrantes potentielles.

Tout échantillon en dehors d'une plage raisonnable pour les valeurs océaniques de COD/TDN est signalé comme potentiellement contaminé ou suspecté d'erreur de manipulation (valeurs < 30 ou > 90  $\mu\text{mol C kg}^{-1}$ , < 3 ou > 50  $\mu\text{mol N kg}^{-1}$ ).

Les échantillons signalés sont soit comparés à des répliqués, soit réanalysés pour confirmation. Si des erreurs analytiques sont suspectées, des profils entiers ou des sous-ensembles d'échantillons (y compris la valeur problématique et les échantillons environnants) sont réanalysés. Lors de la nouvelle analyse de l'échantillon, si les spécifications analytiques sont respectées et que les données restent anormalement élevées ou faibles, les données sont signalées mais signalées comme douteuses ou mauvaises selon les codes de qualité de l'Expérience sur la circulation océanique mondiale (WOCE) (voir le tableau 4).

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

	DOC	TDN
Précision [plage]	$\pm 2\%$ [40-75 $\mu\text{mol C L}^{-1}$ ]	$\pm 2\%$ [8-32 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ ] $\pm 6\%$ [4-6 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ ] $\pm 0,7 \mu\text{mol}$
Précision - répétabilité	$\pm 0,6 \mu\text{mol C L}^{-1} \pm$	$\text{N L}^{-1} \pm 0,2 \mu\text{mol N}$
Précision - reproductibilité [basse/moyenne/haute gamme]	0,6 $\mu\text{mol C L}^{-1}$ @[39 $\mu\text{mol C L}^{-1}$ ] $\pm 0,6 \mu\text{mol C L}^{-1}$ @[62 $\mu\text{mol C L}^{-1}$ ] $\pm 1,6 \mu\text{mol C L}^{-1}$ @[72 $\mu\text{mol C L}^{-1}$ ]	L-1 @[5-10 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ ] $\pm 0,3 \mu\text{mol N L}^{-1}$ @[20-30 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ ] $\pm 1,6 \mu\text{mol N L}^{-1}$ @[40 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ ]

TABLEAU 3 Critères et lignes directrices suggérés pour le contrôle de la qualité.

Indicateur de CQ	Acceptation/Action Limites	Action	Fréquence (par course)
Document de référence consensuel (GRC)	La valeur doit tomber à l'intérieur du plage consensuelle rapportée	Si le CRM ne fait pas partie du plage signalée, réexécution	5 ampoules ou flacons de CRM par cycle d'étalonnage de référence. Doit chevaucher de nouveaux lots de matériel de référence interne.
Matériel de référence interne (calibré par rapport au CRM)	Dans $\pm 3$ s de la valeur calibrée Si en dehors de $\pm 3$ s, relancer		Minimum 2 flacons de chaque référence profonde et de surface par analyse, avec 2 à 3 observations par flacon.
Courbe d'étalonnage - Corrélation Coefficient (R)	0,995	Si < 0,995, relancer	Courbe de 4 à 5 points sur toute la plage analytique (~25-100 $\mu\text{mol C L}^{-1}$ pour le DOC et ~3-50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ pour le TDN), analysée au début de l'exécution de chaque jour avant les échantillons

## 6.6 Comparaisons de données interlaboratoires

Il est recommandé que les échantillons et les références soient partagés périodiquement entre les groupes d'analyse pour assurer la comparabilité interlaboratoires. La figure 1 est un exemple d'intercomparaisons entre les laboratoires de l'Université de Miami et de l'UCSB DOM.

## 7 Documents

### 7.1 Rapports d'analyse DOM

Voici des exemples de métadonnées qui peuvent être incluses dans les rapports de croisière DOM :

- Désignation de la croisière et enquêteur(s) principal(aux) • Noms et affiliations des techniciens qui ont collecté
  - Échantillons DOM en mer
- Nombre de stations occupées et d'échantillons prélevés (fréquence d'échantillonnage) • Procédures d'échantillonnage et de stockage
- Noms et affiliations des techniciens qui ont analysé
  - Échantillons de MOM à terre
- Nombre d'échantillons analysés • Méthodes d'analyse (équipement et méthodologie) • Procédures de traitement des données et contrôle qualité (calculs, exactitude, précision et limites de détection, informations GRC)
- Tous les détails des problèmes ou des dépannages survenus lors de l'échantillonnage ou de l'analyse • Références scientifiques

TABLEAU 4 Codes de qualité des données des paramètres des bouteilles du programme hydrographique de Woce (WHP) ([https://www.nodc.noaa.gov/woce/woce\\_v3/wocedata\\_1/whp/exchange/exchange\\_format\\_desc.htm](https://www.nodc.noaa.gov/woce/woce_v3/wocedata_1/whp/exchange/exchange_format_desc.htm)).

Codes de qualité des données des paramètres de la bouteille WHP	Description
1	L'échantillon pour cette mesure a été prélevé d'une bouteille d'eau, mais l'analyse n'a pas été reçue. Notez que si de l'eau est prélevée pour toute mesure à partir d'une bouteille d'eau, l'indicateur de qualité pour ce paramètre doit être initialement défini sur 1 pour s'assurer que tous les échantillons d'eau sont pris en compte.
2	Mesure acceptable.
3	Mesure discutable.
4	Mauvaise mesure.
5	Non reporté.
9	Échantillon non prélevé pour cette mesure à partir de cette bouteille.

## 7.2 Fichiers de données des bouteilles

Les données de l'analyse DOM (DOC et TDN) sont fusionnées avec les fichiers d'échange de bouteilles du CLIVAR et du Carbon Hydrographic Data Office (CCHDO) sur la base des identifiants d'échantillon (station/jet/profondeur/identifiant de la bouteille).

Une fois les données fusionnées avec d'autres paramètres chimiques dans le fichier de la bouteille, l'azote organique dissous (DON) est calculé comme la différence entre TDN et  $\text{DIN } \frac{1}{2}\text{NH}_4 + + \text{NO}^- + \text{NO}_2^-$ . Comme 3 DON est une variable dérivée, elle n'est pas déclarée (c'est-à-dire qu'elle n'est pas incluse dans le fichier des bouteilles).

Les résultats finaux sont rapportés en unités de  $\text{mmol kg}^{-1}$ . Dans la mesure du possible, des mesures directes de la salinité de l'échantillon et de la température analytique sont utilisées pour calculer la densité moyenne de l'eau de mer. En pratique, nous avons constaté que l'application d'une densité moyenne de l'eau de mer

de  $1,027 \text{ kg m}^{-3}$  pour les échantillons de MOM de la colonne d'eau de l'océan ouvert, par rapport à la mesure directe de la densité de l'échantillon, donne une différence inférieure à  $0,01 \mu\text{mol kg}^{-1}$  (c'est-à-dire inférieure à la résolution analytique). Cependant, lorsque la salinité et une température de laboratoire analytique moyenne sont disponibles ou dans les régions où la salinité varie fortement, une correction de densité plus précise est déterminée et appliquée pour chaque échantillon. Chaque paramètre comprend un champ pour les indicateurs de contrôle de qualité.

## 8 Conclusion

La méthodologie présentée ici vise à fournir à la communauté des sciences marines les détails nécessaires pour produire systématiquement des données de haute qualité pour l'analyse des composés organiques dissous.

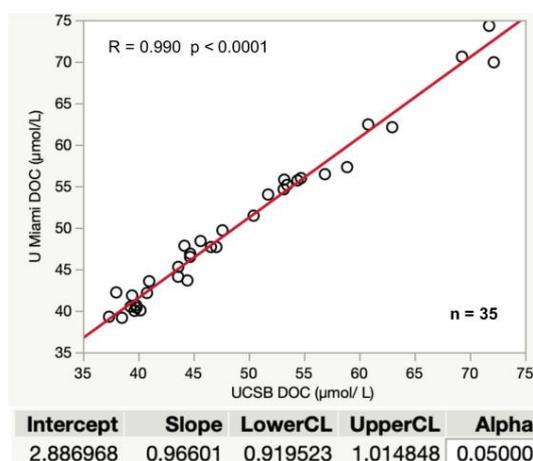


FIGURE 1

Résultats des comparaisons interlaboratoires menées entre l'UCSB et l'Université de Miami entre 2017 et 2018. Les échantillons comprennent des comparaisons de CRM, des références internes et des profils de terrain collectés à divers endroits dans les océans Pacifique et Atlantique. Les échantillons ont été partagés également entre les groupes pour analyse. Le coefficient de corrélation montre une forte relation entre les données UCSB et UMIAMI ( $R = 0,990$ ,  $p < 0,001$ ). La régression orthogonale (variances univariées, prin comp) à l'aide du logiciel JMP (JMP®, Version <15>, SAS Institute Inc., Cary, NC, 1989-2021) donne un intervalle de confiance de 0,919-1,015 pour la pente, qui inclut 1,0 et montre un fort accord entre les valeurs rapportées par chaque laboratoire sur une large plage dynamique, ce qui donne confiance dans des résultats exacts et précis pour les données GO-SHIP collectées et analysées comme décrit dans ce guide des meilleures pratiques.

carbone et azote total dissous dans les échantillons d'eau de mer. Ces meilleures pratiques ont été écrites pour la GO-SHIP Repeat Hydrography Practices Collection (Halewood et al., 2022) mais sont applicables à une grande variété de programmes, allant des sites d'étude ciblés et des séries chronologiques aux réseaux d'observation mondiaux et aux levés hydrographiques basés sur les navires.

## Déclaration de disponibilité des données

Les données brutes soutenant les conclusions de cet article seront être mis à disposition par les auteurs, sans réserve indue.

## Contributions d'auteur

EH a coordonné et réalisé l'examen final et l'achèvement du manuscrit. Tous les auteurs ont contribué à la rédaction du manuscrit initial et EH, KO, LC, DH et CC ont fourni des critiques et des contributions aux versions révisées et ont partagé la première paternité. Tous les auteurs ont contribué à l'article et ont approuvé la version soumise.

## Financement

Le soutien pour ce travail a été fourni par la US National Science Foundation (NSF OCE 1436748 à DAH, OCE 2023500 à CAC) et le programme Simons Foundation International BIOS-SCOPE à CAC. NASA EXPORTS Award 80NSSC18K0437 à CAC.

## Remerciements

Ce manuel a été rédigé par des équipes techniques de l'Université de Californie à Santa Barbara (Craig Carlson Microbial

## Les références

Aluwihare, LI et Meador, T. (2008). "Composition chimique de l'azote organique dissous marin", dans *L'azote dans le milieu marin*. Éd. DG Capone, DA Bronk, MR Mulholland et EJ Carpenter (Burlington, MA : Academic Press), 95–140.

Baetge, N., Behrenfeld, MJ, Fox, J., Halsey, KH, Mojica, KDA, Novoa, A., et al. (2021). Le flux saisonnier et le devenir du carbone organique dissous à travers le bactérioplancton dans l'ouest de l'Atlantique Nord. *Devant. Microbiol.* 12, 669883. doi : 10.3389/fmicb.2021.669883

Benner, R., et Strom, M. (1993). Une évaluation critique du blanc analytique associée aux mesures de COD par oxydation catalytique à haute température. *Mar. Chim.* 41, 153–160. doi : 10.1016/0304-4203(93)90113-3

Bronk, DA (2002). "Dynamique du DON" dans *Biogéochimie de la matière organique dissoute marine*, 1ère éd. Éd. DA Hansell et CA Carlson (San Diego, Californie : Academic Press), 153–247.

Oceanography Lab) et Université de Miami (Dennis Hansell Organic Biogeochemistry Lab). Les auteurs remercient le personnel technique, les étudiants et les équipes de terrain des laboratoires Carlson et Hansell au fil des ans qui ont contribué au développement de ces méthodes. Merci également à Juliet Hermes du Système mondial d'observation de l'océan (chef de file de l'équipe spéciale du GOOS sur les meilleures pratiques) et de l'Ocean Best Practices System (OBPS) pour ses conseils sur l'élaboration et le partage des meilleures pratiques pour la communauté océanique. Les auteurs tiennent également à remercier les collègues scientifiques suivants pour leur examen approfondi du manuscrit et leurs commentaires constructifs et suggestions d'amélioration : Boris Koch, Rik Wanninkhof, Youhei Yamashita

## Conflit d'intérêt

Les auteurs déclarent que la recherche a été menée dans le l'absence de toute relation commerciale ou financière pouvant être interprétée comme un conflit d'intérêts potentiel.

## Note de l'éditeur

Toutes les affirmations exprimées dans cet article sont uniquement celles des auteurs et ne représentent pas nécessairement celles de leurs organisations affiliées, ou celles de l'éditeur, des éditeurs et des réviseurs. Tout produit pouvant être évalué dans cet article, ou toute réclamation pouvant être faite par son fabricant, n'est ni garanti ni approuvé par l'éditeur.

## Matériel complémentaire

Le matériel supplémentaire pour cet article peut être trouvé en ligne à : <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2022.1061646/full#supplementary-material>

Carlson, CA, Ducklow, HW, Hansell, DA et Smith, WO (1998). Répartition du carbone organique lors des efflorescences phytoplanctoniques printanières dans la polynie de la mer de Ross et la mer des Sargasses. *Limnol. Océanogr.* 43, 375–386. doi: 10.4319/lo.1998.43.3.0375

Carlson, CA, Ducklow, HW et Michaels, AF (1994). Flux annuel de carbone organique dissous de la zone euphotique du nord-ouest de la mer des Sargasses. *Nature* 371, 405–408. doi : 10.1038/371405a0

Carlson, CA, Hansell, DA, Nelson, NB, Siegel, DA, Smethie, WM, Khatiwala, S., et al. (2010). Exportation de carbone organique dissous et reminéralisation subséquente dans les domaines mésopélagique et bathypélagique du bassin nord-atlantique. *Mer profonde. Rés. II.* 57, 1433–1445. doi : 10.1016/j.dsr2.2010.02.013

En ligneCauwet, G. (1978). Chimie organique des particules d'eau de mer. notions et développements. *Océanol. Acta* 1 (1), 99–105.

Eppley, RW, Stewart, E., Abbott, MR et Owen, RW (1987). Estimation de la production océanique à partir de la chlorophylle dérivée par satellite : informations tirées de l'ensemble de données eastropac. *Océanol. Acta SP*, 109–113.

Fasham, MJR, Balino, BM, Bowles, MC, Anderson, R., Archer, D., Bathmann, U., et al. (2001). Une nouvelle vision de la biogéochimie océanique après une décennie d'étude conjointe des flux océaniques mondiaux (JGOFS). *Ambio* 30 (SPEC. ISS. 10), 4–31.

Halewood, E., Opalk, K., Custals, L., Carey, M., Hansell, DA et Carlson, CA (2022) Hydrographie répétée GO-SHIP : Détermination du carbone organique dissous (DOC) et de l'azote total dissous (TDN) dans l'eau de mer à l'aide d'une analyse de combustion à haute température. Disponible sur : <https://repository.oceanbestpractices.org/handle/11329/1921> .

Hansell, DA (1993). Résultats et observations de la mesure du COD et du DON à l'aide de techniques de combustion catalytique à haute température. *Mar. Chem.* 41, 195–202. doi : 10.1016/0304-4203(93)90119-9

Hansell, DA (2005). Programme de matériaux de référence de carbone organique dissous. *Éos. Transactions. Suis. Géophys. Syndicat.* 86 (35), 318. doi : 10.1029/2005EO350003

Hansell, DA et Carlson, CA (1998). Gradients océaniques profonds dissous concentrations de carbone organique. *Nature* 395, 263–266. doi : 10.1038/26200

Hansell, DA, Carlson, CA, Amon, RMW, Alvarez-Salgado, XA, Yamashita, Y., Romera-Castillo, C., et al. (2021). Compilation des données sur la matière organique dissoute (DOM) obtenues à partir des relevés océaniques mondiaux de 1994 à 2020 (accession NCEI 0227166) (NOAA National Centers for Environmental Information) (MD, États-Unis : Silver Spring). doi : 10.25921/s4f4-ye35

Hansell, DA, Carlson, CA, Repeta, DJ et Schlitzer, R. (2009). Matière organique dissoute dans l'océan : Une controverse stimule de nouvelles perspectives. *Océanographie* 22, 202–211. doi : 10.5670/oceanog.2009.109 Hansell, DA, Carlson, CA

et Schlitzer, R. (2012). Élimination nette des principales fractions marines de carbone organique dissous dans l'océan souterrain. *Global Biogeochem. Cycles.* 26 (1), [GB1016]. doi : 10.1029/2011GB004069

Union internationale de chimie pure et appliquée (1995). Nomenclature dans l'évaluation des méthodes analytiques, y compris les capacités de détection et de quantification (recommandations IUPAC 1995). *Pur. Appl. Chim.* 67 (10), 1699–1723. doi : 10.1351/pac199567101699

Knap, A., Michaels, A., Close, A., Ducklow, H. et Dickson, A. (1996). « Protocols for the joint global ocean flux study (JGOFS) coremeasures », dans JGOFS, réimpression des manuels et guides de la COI no. 29 (UNESCO) (Paris, France).

Letscher, RT, Hansell, DA, Carlson, CA, Lumpkin, R. et Knapp, A. N. (2013). Azote organique dissous dans l'océan de surface mondial : distribution et devenir. *Global Biogeochem. Cycles.* 27, 141–153. doi : 10.1029/2012GB004449

Liu, S., Longnecker, K., Kujawinski, EB, Vergin, K., Bolaños, LM, Giovanonni, SJ, et al. (2022). Liens entre l'exportation de matière organique dissoute, les métabolites dissous et la réponse de la structure de la communauté microbienne associée dans le nord-ouest de la mer des Sargasses à l'échelle saisonnière. *Devant. Microbiol.* 13, 833252. doi : 10.3389/fmicb.2022.833252

MacKenzie, FT (1981). "Cycle mondial du carbone : quelques puits mineurs pour le CO<sub>2</sub>." in Flux de carbone organique des rivières vers l'océan. Éd. GE Likens, FT MacKenzie, J.

E. Richey, JR Sedell et KK Turekian (Washington, DC : Département américain de l'énergie), 360–384.

Mopper, K., et Qian, J. (2006). « Analyse de l'eau : déterminations du carbone organique », dans *Encyclopédie de chimie analytique*, en ligne © 2006 (John Wiley & Sons, Ltd) (Hoboken, NJ).

Novak, MG, Cetinić, I., Chaves, JE et Mannino, A. (2018). L'adsorption du carbone organique dissous sur des filtres en fibre de verre et son effet sur la mesure du carbone organique particulaire : un exercice de laboratoire et de modélisation. *Limnol. Oceanogr.* : Méthodes 16, 356–366. doi : 10.1002/lom3.10248

Peltzer, ET et Brewer, PG (1993). Quelques aspects pratiques de la mesure du COD – artefacts d'échantillonnage et problèmes analytiques avec des échantillons marins. *Mar. Chim.* 41 (1-3), 243–252. doi : 10.1016/0304-4203(93)90126-9

Ridgwell, A., et Arndt, S. (2014). « Pourquoi les matières organiques dissoutes sont importantes: le COD dans les océans anciens et les changements climatiques passés », dans *Biogéochimie de la matière organique dissoute marine*, 1ère éd. Éd. DA Hansell et CA Carlson (San Diego, Californie : Academic Press), 1–19.

Schlitzer, R. (2021) Vue des données océaniques. Disponible sur : <https://odv.awi.de>.

Sharp, JH (1993). La controverse sur le carbone organique dissous : une mise à jour. *Océanographie* 6, 45–50. doi : 10.5670/oceanog.1993.13

Sharp, JH, Benner, R., Bennett, L., Carlson, CA, Fitzwater, SE, Peltzer, E. T., et al. (1995). Analyses du carbone organique dissous dans l'eau de mer : la comparaison des méthodes JGOFS EqPac. *Mar. Chem.* 48, 91–108. doi : 10.1016/0304-4203(94)00040-K Sharp, JH,

Carlson, CA, Peltzer, ET, Castle-Ward, DM, Savidge, KB et Rinker, KR (2002a). Interétalonnage final de la large communauté de carbone organique dissous et utilisation préliminaire des matériaux de référence DOC. *Mar. Chem.* 77 (4), 239–253. doi : 10.1016/S0304-4203(02)00002-6

Sharp, JH, Rinker, KR, Savidge, KB, Abell, J., Benaim, JY, Bronk, D., et al. (2002b). Une comparaison préliminaire des méthodes de mesure de l'azote organique dissous dans l'eau de mer. *Mar. Chem.* 78 (4), 171–184. doi : 10.1016/S0304-4203(02)0020-8

Tappin, AD, et Nimmo, M. (2019). "Analyse de l'eau | eau de mer : P. Worsfold dissous, .. Carbone organique." dans *Encyclopédie des sciences analytiques*, 3e éd. Éd. .. C. Poole, .. A. Townshend et .. M. Miró, 345–352. (Cambridge, MA : Elsevier)

Turnewitsch, R., Springer, BM, Kiriakoulakis, K., Vilas, JC, Aristegui, J., Wolff, G., et al. (2007). Détermination du carbone organique particulaire (POC) dans l'eau de mer : l'importance méthodologique relative des gains et des pertes artificiels dans deux techniques à base de filtres en fibre de verre. *Mar. Chem.* 105, 208–228. doi : 10.1016/j.marchem.2007.01.017 Walsh, TW (1989). Azote total dissous dans

l'eau de mer : une nouvelle méthode de combustion à haute température et une comparaison avec la photo-oxydation. *Mar. Chim.* 26, 295–311. doi : 10.1016/0304-4203(89)90036-4

Williams, PM, et Druffel, ERM (1987). Radiocarbone dans la matière organique dissoute dans le centre de l'océan pacifique nord. *Nature* 330, 246–248. doi : 10.1038/330246a0

Williams, PM, et Druffel, ERM (1988). Matière organique dissoute dans l'océan : commentaires sur une controverse. *Océanographie* 1 (1), 14–17. doi : 10.5670/oceanog.1988.33