LIMS pour Lasers 2015

Système de gestion de l'information au laboratoire pour l'analyse des isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène dans des échantillons d'eau par spectrométrie laser

Manuel utilisateur

Révision v 2.1.1
LIMS pour Lasers v10.092
20 Décembre 2016

Préface

La mesure des isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène (δ^2H, δ^{18}O, δ^{17}O) (en valeurs δ) dans les échantillons d'eau naturels par spectrométrie laser est une méthode analytique rentable pour l'analyse des échantillons d'eau relativement propres des études hydrologiques et environnementales conduites dans le monde entier.[1]
Les valeurs δ mesurées par spectromètre laser sont généralement précises, mais lorsque les échantillons contiennent des molécules organiques volatiles interférentes ou lorsque les données sont requises à des fins juridiques, les résultats doivent être vérifiés par spectrométrie de masse à rapport isotopique (IRMS).[2]

Les analyseurs isotopiques de l'eau liquide par spectrométrie laser de Los Gatos Research * et Picarro Inc. * sont faciles à utiliser ; mais incorporer leur utilisation au sein des activités de routine des laboratoires n'est pas si facile en raison du traitement extensif des données CSV exigé par l'utilisateur. Certains utilisateurs ont développé des feuilles de calcul complexes pour le traitement des données ; cependant, les feuilles de calcul présentent un sérieux défi pour le maintien à long terme d'AQ / CQ ou d'audits de laboratoire. Aucun fabricant ne fournit de logiciel de traitement de données capable de répondre à tous les besoins.

7 étapes clés lors du traitement des données

Il existe sept étapes clés nécessaires lors du le traitement des données isotopiques obtenues par spectroscopie laser pour assurer des résultats corrects et précis sur le long-terme qui sont très difficiles à réaliser en utilisant uniquement des feuilles de calcul :

- Eliminer les « mauvais » échantillons ou injections qui sont causés par les sous-performances de la seringue ou du septum en fonction des concentrations en H_2O
- Déterminer la dépendance de δ en fonction de la concentration en H_2O et appliquer les corrections nécessaires
- Ignorer les 3-4 premières injections de chaque échantillon pour réduire l'effet mémoire inter-échantillons
- Déterminer et appliquer un algorithme de correction pour l'effet mémoire inter-échantillons.
- Corriger la dérive linéaire ou non-linéaire de l'instrument.
- Normaliser toutes les données isotopiques à l'échelle VSMOW/SLAP
- Faire le suivi des procédures QA/QC, pour chaque analyse et sur le long terme

Le Système de gestion de l'Information au Laboratoire pour Lasers 2015 (LIMS pour Lasers 2015) automatise ces sept étapes et supprime totalement le besoin d'utiliser des feuilles de calcul. *LIMS pour Lasers 2015* utilise des modèles similaires pour traiter l'analyse des standards et des échantillons suivant le principe de traitement identique. Les modèles contiennent plusieurs emplacements pour les standards afin de pouvoir quantifier l'effet mémoire inter-échantillons,

la dérive temporelle, corriger la dépendance de la mesure à la concentration en H_2O et normaliser les résultats à l'échelle VSMOW – SLAP. Les normes de contrôle mises en place permettent de réaliser l'AQ / CQ sur le long terme ainsi que d'évaluer les performances du laboratoire.

LIMS pour Lasers 2015 gère également toutes les données clients et projets pour les spectromètres laser. L'évaluation des performances du laser est réalisée à partir de standards de contrôle au moyen de graphiques de corrélation δ^2H en fonction δ^{18}O et de graphiques de séries temporelles. Les fonctions du traitement automatisé améliorent l'exactitude et la précision de l'ensemble du processus et contribuent clairement à réduire les erreurs de la part de l'utilisateur.

Ce document décrit comment utiliser *LIMS pour Lasers 2015* pour les instruments Los Gatos Research et Picarro dans les opérations quotidiennes de laboratoire. Pour faciliter l'utilisation de *LIMS pour Lasers 2015*, ce document contient des liens vers la dernière version de ce logiciel. Dans ce document, les termes références et standards sont utilisés indifféremment.

Dans la publication suivante se trouve un résumé des avantages en termes de performances de l'utilisation de *LIMS pour Lasers 2015* :[3]

Coplen, T. B., & Wassenaar, L.I. (2015). LIMS pour Lasers 2015 for achieving long-term accuracy and precision of δ^2H, δ^{17}O, and δ^{18}O of waters using laser absorption spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry 29(22): 2122–2130. http://dx.doi.org/10.1002/rcm.7372

Le manuel utilisateur du *LIMS pour Lasers 2015* a été rédigé par Leonard I. Wassenaar et Tyler B. Coplen. Stefan Terzer, Cedric Douence et Liliana Poeltenstein ont testé intensivement et quotidiennement *LIMS pour Laser 2015* à l'AIEA. Les retours et commentaires de Yesha Shreshta, Lauren Brandes, et Haiping Qi à l'USGS ont aidé à améliorer *LIMS pour Lasers 2015* et le manuel utilisateur.

*Actuellement, l'instrument OA-ICOS est vendu par Los Gatos Research Inc. (www.lgrinc.com) et l'instrument CRDS par Picarro Inc. (www.picarro.com). Toute utilisation de noms commerciaux, d'entreprises ou de produits dans ce manuel est uniquement à des fins descriptives et n'implique pas l'approbation de l'Agence internationale de l'énergie atomique ou du gouvernement des États-Unis.

Table des matières

1. **Introduction au *LIMS pour Lasers 2015*** 1
   1.1. Qu'est ce que *LIMS pour Lasers* 2015 ? 2
2. ***LIMS pour Lasers 2015* en un coup d'oeil** 4
   2.1. *LIMS pour Lasers 2015* en un coup d'oeil 5
   2.2. Liste de contrôles de routine pour les échantillons 5
3. **Configuration matérielle et logicielle requise** 7
   3.1. Configuration matérielle et logicielle requise 8
4. **Premiers pas avec *LIMS pour Lasers 2015*** 10
   4.1. Configuration *LIMS pour Lasers* 2015 – Nouveau laboratoire 11
   4.2. Mise à jour LIMS pour Lasers 2012 15
   4.3. Configurer LIMS pour Lasers 2015 dans un laboratoire utilisant v.9 15
   4.4. Initiation rapide à l'utilisation de la base de données (Backend) 15
   4.5. Vérification de la version LIMS pour Lasers 16
   4.6. Personnaliser les paramètres du laboratoire 18
   4.7. Emplacement de la base de données LIMS pour Lasers 2015 (Backend) 20
5. **Ajouter un nouvel instrument Laser** 22
   5.1. Ajouter un instrument Laser Los Gatos Research DLT-100 série 24 D 23
   5.2. Ajouter un instrument Laser Los Gatos Research IWA-35EP ou TIWA-45EP 24
   5.3. Ajouter un instrument Laser Picarro 27
6. **Clients, projets et échantillons** 29
   6.1. Ajouter et modifier des clients 30
   6.2. Ajouter des Projets et des échantillons 31
   6.3. Créer manuellement un nouveau projet 37
   6.4. Créer un projet pour $\delta^{17}O$ 40
   6.5. Importer un nouveau projet à partir d'Excel 44
   6.6. Personnaliser les modèles Excel 46
   6.7. Conseils pour réussir son modèle de liste d'échantillons Excel 49
   6.8. Imprimer les étiquettes pour les flacons et les fioles 51
   6.9. Recherche de projets incomplets 53
7. **Mesure isotopique des standards** 55
   7.1. Standards isotopiques internationaux et internes 56
   7.2. Ajouter et modifier des standards internes 57
   7.3. Attribuer les valeurs δ aux standards internes 61
   7.4. Surveillance temporelle des standards internes 64
8. **Modèles de séquence analytique** 65
   8.1. Analyse des échantillons dans *LIMS pour Lasers 2015* 66
   8.2. De l'importance d'utiliser des modèles 68
   8.3. Modèles de séquence analytique 74
   8.4. Créer un modèle de séquence analytique pour 30 échantillons pour l'instrument Los Gatos Research 81
   8.5. Créer un modèle de séquence analytique pour 20 échantillons pour l'instrument Picarro 86
   8.6. Impression des modèles de séquence analytique 91

8.7. Ajouter des échantillons à la liste d'échantillons du modèle de séquence analytique 92
8.8. Ajouter des échantillons à la liste d'échantillons du modèle de séquence d'analyse de l'instrument Picarro 93
8.9. Ajouter des échantillons à la liste d'échantillons du modèle de séquence d'analyse de l'instrument Los Gatos Research....96
8.10. Options pour ajouter des échantillons 97
8.11. Supprimer des échantillons de la liste d'échantillons du modèle de séquence analytique 99
8.12. Répétition d'échantillons dans LIMS pour Lasers 2015 102
8.13. L'option "Next Sample Number"....103
9. **Analyser des échantillons sur l'instrument laser Picarro** 105
9.1. Créer une liste d'échantillons pour Picarro 106
9.2. Importation de données isotopiques depuis l'instrument Picarro 115
10. **Analyser des échantillons sur l'instrument laser Los Gatos Research** 121
10.1. Créer une liste d'échantillons pour LGR....122
10.2. Importation de données isotopiques depuis l'instrument Los Gatos Research 133
11. **Importation des données – Options et Erreurs** 140
11.1. Explications des différentes options d'importation des données....141
11.2. Message d'erreur d'importation de données 144
12. **Normaliser, évaluer et enregister les résultats**....146
12.1. Normaliser les résultats à l'échelle VSMOW-SLAP....147
12.2. Normalisation des données (sans normalisation par blocs) 152
12.3. Evaluer les analyses "in Progress"....154
12.4. Imprimer ou exporter les analyses "in Progress"....159
12.5. Enregistrer les résultats des projets....160
12.6. Ajouter des résultats enregistrés à nouveau dans "in Progress"....162
12.7. Surveillance des performances QA/QC....163
12.8. Consulter et modifier les informations des échantillons 166
13. **Compte-rendu des résultats isotopiques**....171
13.1. Compte-rendu des résultats δ^{18}O, δ^{2}H et δ^{17}O au client 172
13.2. Combiner les résultats de plusieurs projets....177
13.3. Facturation du projet 179
13.4. Exporter les données vers un fichier ASCII....180
14. **Origine et calibration des standards internes de laboratoire** 181
14.1. Origine des standards isotopiques....182
14.2. Origine des standards internes – pour une utilisation quotidienne 183
14.3. Modèle pour calibrer les standards internes 185
14.4. Procédure de calibration 188
15. **Contamination spectrale, FAQ, visualisation des données** 193
15.1. Accumulation de sel et contamination spectrale....194
15.2. Questions fréquentes 195
16. **Visualiseur de données LIMS** 197
16.1 Visualiseur de données LIMS 198
16.2 Exigence en matière d'ordinateur et de logiciels....198
16.3 Installation 199

Références citées 203
Modifications apportées au manuel utilisateur..... 205
Annexe 1 Modèle de séquence analytique pour échantillonneur automatique Picarro G2000 207
Annexe 2 Base de données backend et conception de modèles de séquence analytique..... 211
Annexe 3 Correction de la dépendance de la valeur δ à la concentration relative en H_2O 214

1 Introduction au LIMS pour Lasers 2015

1.1 Qu'est ce que LIMS pour Lasers 2015 ?

LIMS pour Lasers 2015 est un Système de gestion des Informations de Laboratoire (LIMS pour son sigle en anglais) pour le spectromètre laser Los Gatos Research utilisant une technologie d'absorption laser appelée « off-axis integrated cavity output (OA-ICOS) », et le spectromètre laser Picarro utilisant une technologie d'absorption laser appelée « cavity ring-down » (CRDS) utilisé pour l'analyse de δ^2H et δ^{18}O (et éventuellement δ^{17}O) dans des échantillons d'eau liquide dans le cadre d'études hydrologiques et environnementales. *LIMS pour Lasers 2015* fournit un environnement de travail Windows pratique pour gérer les clients, les projets, les échantillons et les données instrumentales. *LIMS pour Lasers 2015* peut également être utilisé sur un Apple Mac à l'aide de Boot Camp ou de l'installation d'une machine virtuelle Windows PC.

Caractéristiques

- Système de gestion des clients, projets et échantillons et système de préparation de rapports.
- Modèles pour l'analyse d'échantillons et la calibration de standards internes par spectrométrie laser.
- Prétraitement à l'aide d'un graphique de performance de la seringue.
- Détection des valeurs aberrantes par code couleur et signalisation automatique des erreurs.
- Correction des variations des valeurs δ en fonction de la concentration en eau.
- Correction automatique de l'effet mémoire inter-echantillons.
- Correction automatique de la dérive instrumentale.
- Normalisation automatisée des données à l'échelle VSMOW-SLAP
- Suivi QA/QC du laboratoire pour l'évaluation des performances de l'analyseur et du laboratoire.
- Exemple de modèle de soumission d'échantillons pour les clients

Avantages

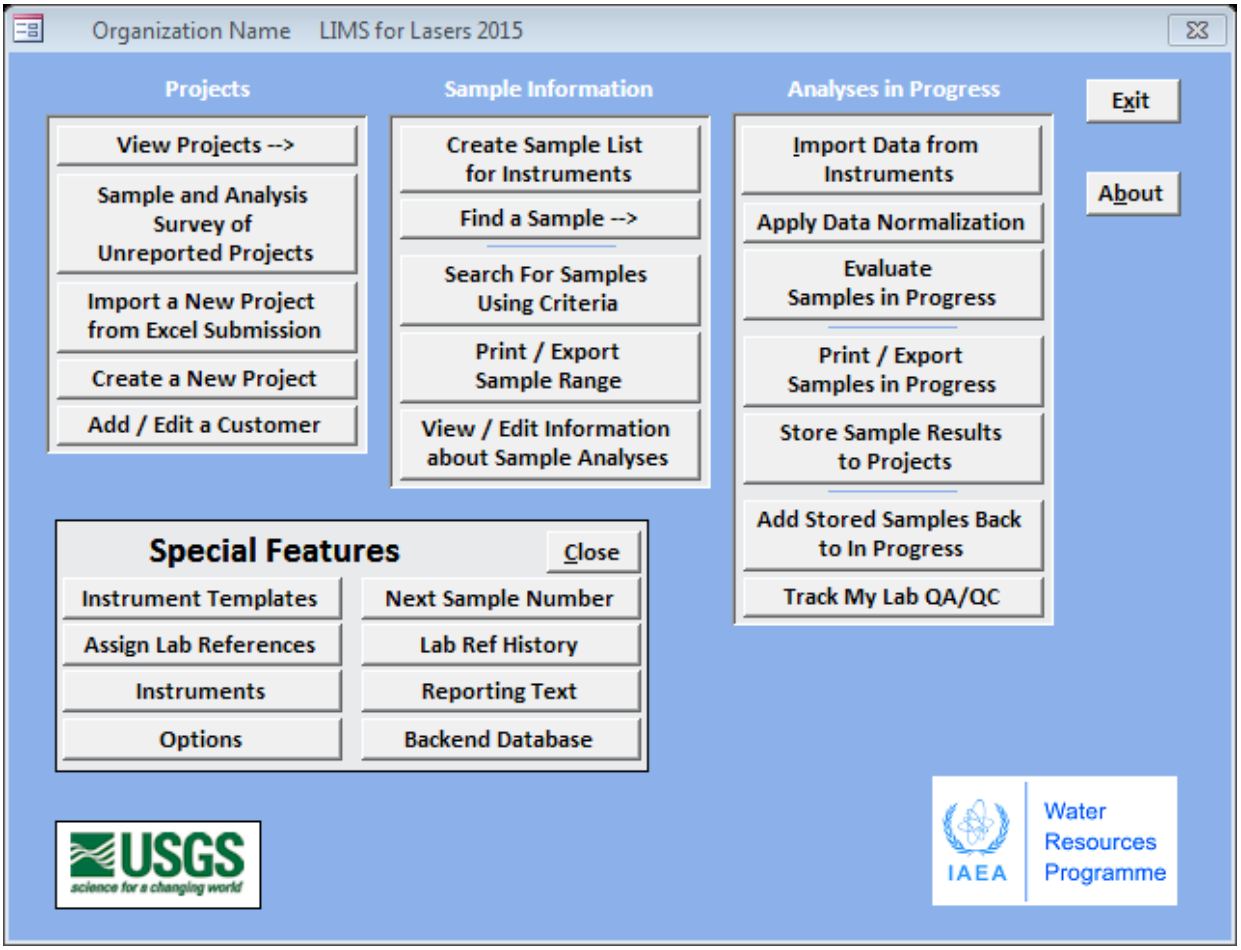
- Augmentation de la productivité grâce à l'élimination des feuilles de calcul complexes
- Amélioration des performances à long terme grâce à des approches standardisées
- Réduction des erreurs de laboratoire dans la gestion des clients et des données
- Entièrement compatible avec *LIMS for Light Stable Isotopes v.9x* pour IRMS

LIMS pour Lasers 2015 est construit sur le code MS Access 32-bit du *LIMS for Light Stable Isotopes* [4], et peut être utilisé simultanément avec une base de données backend *v.9*. *LIMS for Light Stable Isotopes* est une application logicielle développée et maintenue par T.B. Coplen à

l’Institut d’Etudes Geologiques des Etats-Unis (USGS) à Reston, Virginie, USA. *LIMS pour Lasers 2015* est le résultat d’une collaboration entre le Laboratoire d'hydrologie isotopique (IHL) de l'AIEA et le Laboratoire des isotopes stables Reston (RSIL) de l'USGS, et est fourni gratuitement aux utilisateurs.

2 LIMS pour Lasers 2015 en un coup d’oeil

2.1 LIMS pour Lasers 2015 en un coup d'oeil



Interface utilsateur du *LIMS pour Lasers 2015*.

Projets

- Afficher des projets, imprimer des rapports, et exporter les données vers Excel
- Vérifier les échantillons de la série de mesures
- Importer les données d'un nouveau projet à partir d'Excel
- Ajouter un nouveau projet
- Ajouter un nouveau client

Caractéristiques spéciales

- Ajouter / modifier les modèles
- Ajouter / modifier les standards de laboratoire
- Sauvergarder et personnaliser la base de données
- Concevoir des modèles d'analyse

Information sur l'échantillon

- Créer des listes d'échantillons pouvant être importées dans les instruments Los Gatos Research et Picarro
- Rechercher, visualiser et modifier des échantillons spécifiques

Analyses en cours

- Importer des fichiers de sortie de données à partir des instruments Los Gatos Research et Picarro
- Déterminer et appliquer automatiquement les corrections d'effet mémoire et de dérive temporelle
- Normaliser les résultats à l'échelle VSMOW-SLAP
- Evaluer les résultats et suivre l'QA/QC du laboratoire
- Stocker les résultats finaux pour les rapports clients

2.2 Liste de contrôles de routine pour les échantillons

Une fois *LIMS pour Lasers 2015* installé, la liste de contrôles procédurale suivante fournit un aperçu rapide des opérations de routine à effectuer pour l'analyse isotopique d'échantillons d'eau :

A. Colonne Projets

1. S'assurer que le client existe déjà dans *LIMS pour Lasers 2015* (Chp. 6.1).
2. Créer un nouveau projet pour ledit client soit en saisissant manuellement les informations sur les échantillons soit en les important à partir d'un fichier Excel (Chp. 6.3, 6.4).
3. Ajouter les échantillons dudit projet client au modèle de liste d'échantillons à analyser sur l'instrument laser (Chp. 8.8, 8.9).

B. Colonne Information sur l'échantillon

4. Créer une séquence d'analyse automatique des échantillons sur l'instrument et la copier sur une clé USB (Chp. 9.1, 10.1).

C. Au laboratoire

5. Pipeter les échantillons d'eau et les standards de laboratoire dans des fioles étiquetées de 2-mL.
6. Disposer les flacons des échantillons et des standards de laboratoire à leur position respective sur les plateaux de l'échantillonneur automatique (Chp. 8.3).

D. Sur l'analyseur

7. Copier le fichier contenant la liste d'échantillons à analyser sur l'instrument laser à partir de la clé USB (Chp.9, 10).
8. Analyser les échantillons de la liste d'échantillons sur l'instrument Los Gatos Research ou Picarro.
9. Copier le fichier de sortie de la séquence d'analyse automatique terminée sur une clé USB.

E. Colonne Analyses en cours

10. Importer des données à partir de l'instrument – utiliser la correction par défaut ou personnalisée (Chp. 11).

11. Appliquer la normalisation des données (Chp. 12.1).
12. Evaluer la qualité des analyses réalisées (Chp. 12.3).
13. Stocker les données acceptées comme définitives pour le projet (Chp. 12.5).
14. Suivre l'QA/QC du laboratoire pour évaluer les performances globales (Chp. 12.7).

F. Colonne Projets

15. Voir les projets – Rapporter les résultats aux clients (Chp. 13.1).

3 Configuration matérielle et logicielle requise

3.1 Configuration matérielle et logicielle requise

Nécessaire

- Windows PC avec connexion en USB ou LAN à l'instrument. *LIMS pour Lasers 2015* peut être utilisé sur un Apple Mac à l'aide de Boot Camp ou de l'installation d'une machine virtuelle Windows PC.
- Microsoft Access 2007/2010/2013/2016 (32-bit uniquement) pour Windows 7/8.1/10 (32/64-bit).
- Interface *du LIMS pour Lasers 2015* (*v.10.092* ou version ultérieure).
- Une base de données LIMS backend nouvelle ou existante pour les utilisateurs actuels du LIMS.
- Un emplacement de dossier LIMS nouveau ou existant pour la base de données principale (réseau ou PC).
- Un modèle Excel pour la soumission d'échantillons pour le client.

Le logiciel LIMS pour Lasers 2015 est fourni avec

- L'interface utilisateur *LIMS pour Lasers 2015* (*v10.092),* ou version ultérieure.
- La base de données (backend) *LIMS pour Lasers 2015*.
- Un modèle Excel pour la gestion des échantillons clients.

La version la plus récente du logiciel peut être téléchargée gratuitement à partir des pages web de l'AIEA et de l'USGS :

http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_sampling.html#lims
http://isotopes.usgs.gov/research/topics/lims.html

Facultatif

- Une connexion réseau a(ux) analyseur(s)
- Un disque de sauvegarde (réseau ou emplacement de stockage externe)

Paramètres de sécurité

LIMS pour Lasers 2015 nécessite l'activation des macros. Il est peut-être nécessaire de disposer des droits administrateurs de l'ordinateur pour modifier ce réglage. Pour activer l'exécution des macros dans MS Access, accéder à |Centre de gestion de la confidentialité| Paramètres du centre de gestion de la confidentialité | Paramètres des macros | *Activer toutes les macros*.

Configuration des emplacements approuvés

LIMS pour Lasers nécessite des emplacements approuvés dans MS Access. Par exemple, supposons que C:\LIMS soit l'emplacement de la base de données. Nous devrons ajouter ce répertoire aux emplacements approuvés dans MS Access :

Access 2010/13 : Fichier | Options | Centre de gestion de la confidentialité | Paramètres du centre de gestion de la confidentialité |Emplacements approuvés | Ajouter un nouvel emplacement | chemin: C:\LIMS, Cocher la case: Les sous-dossiers sont approuvés, cliquer “OK”

Access 2007 : Icône Office | Access Options | Centre de gestion de la confidentialité | Paramètres du centre de gestion de la confidentialité |Emplacements approuvés | Ajouter un nouvel emplacement | chemin: C:\LIMS, Cocher la case: Les sous-dossiers sont approuvés, cliquer “OK”.

Remarque : Certaines stratégies de technologie de l’information (IT pour leur sigle anglais) n’autorisent pas l’utilisation du Bureau Windows comme emplacement approuvé.

4 Premiers pas avec LIMS pour Lasers 2015

4.1 Configuration LIMS pour Lasers 2015 - Nouveau Laboratoire

1. Créer un dossier pour *LIMS pour Lasers 2015* sur n'importe quel disque dur de votre PC pour l'interface utilisateur, la base de données MS Access et les sauvegardes (par exemple C:\LIMS). Le dossier LIMS doit se trouver spécifiquement sur un ordinateur dédié au LIMS ou dans un lecteur réseau fiable (et de préférence rapide).

    a. C:\LIMS\Backend
    b. C:\LIMS\Frontend
    c. C:\LIMS\Sauvegarde de sécurité

2. S'assurer que Microsoft Access 2007/10/13/16 (32-bit uniquement) est installé. S'assurer que MS Access a accès à C:\LIMS et aux sous-dossiers ajoutés comme emplacements approuvés (voir le chapitre précédent).

3. Télécharger et extraire une version précédemment inutilisée de la dernière interface *LIMS pour Lasers 2015* (e.g. LIMS pour Lasers 2015 10.092.zip) sur C:\LIMS\Frontend.

4. Télécharger et extraire une version précédemment inutilisée de la base de données *backend* spécifique à l'instrument du laboratoire (e.g. LIMS Backend pour Picarro.zip) sur C:\LIMS\Backend.

5. Penser à renommer la base de données principale LIMS avec un nom plus descriptif comme par exemple "Mon Laboratoire LIMS Backend.accdb".

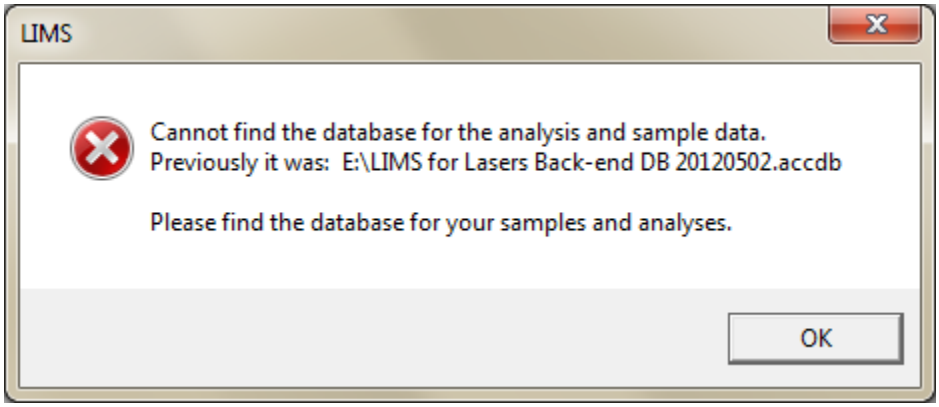
6. Conserver des copies enregistrées des fichiers ZIP non ouverts de sauvegarde en sécurité.

7. Dans le dossier Frontend, ouvrir le fichier "LIMS pour Lasers 2015 10.092.accdb", ou une version ultérieure. Il est également possible de créer un raccourci Windows vers ce fichier sur le bureau pour un accès facile.

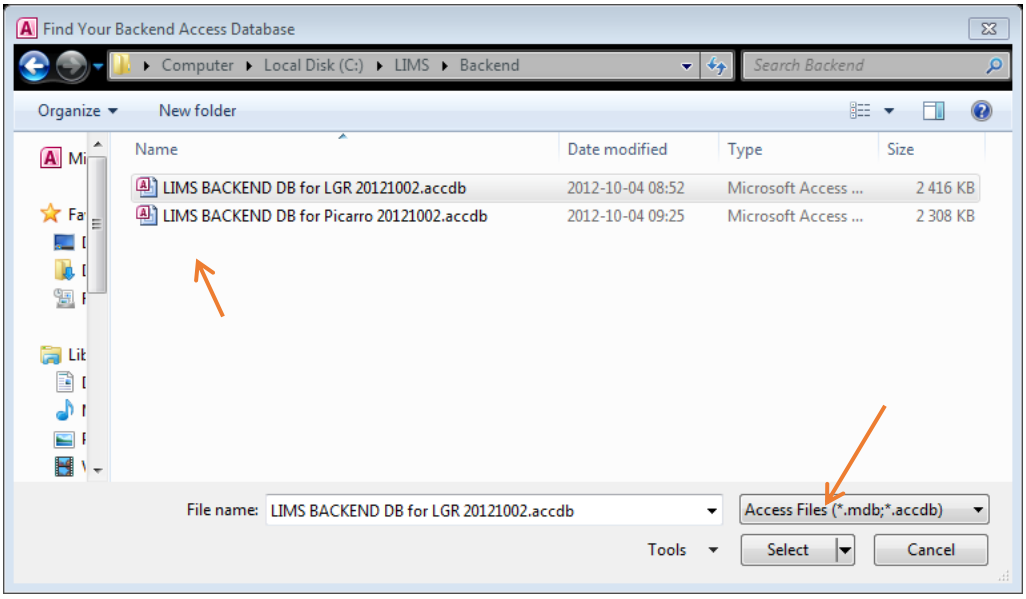
8. Si l'avertissement de sécurité suivant s'affiche, les "Emplacements approuvés" n'ont pas été définis correctement – voir la section précédente :

9. Cliquer sur “Ouvrir” (l’avertissement n’apparaîtra pas si les emplacements approuvés sont définis correctements).

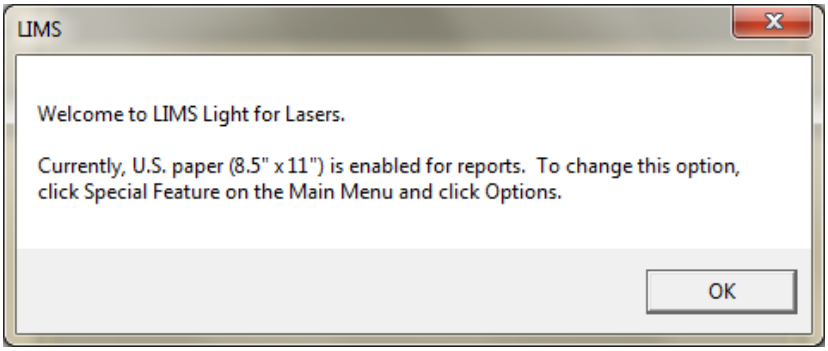
10. *LIMS pour Lasers 2015* demandera l’emplacement de la base de données “Back-end”.



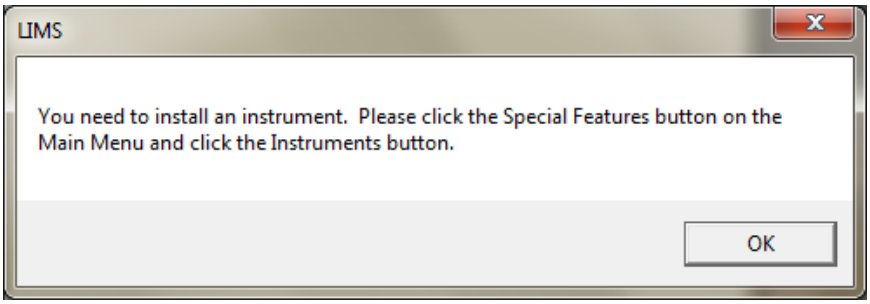
11. Cliquer sur “OK”, et utiliser la boîte de dialogue pour accéder à C:\LIMS\Backend et cliquer sur “Select” pour sélectionner le fichier de base de données Picarro ou Los Gatos Research, ou celui qui a été renommé et copié précédemment à l’étape 4 ou 5.



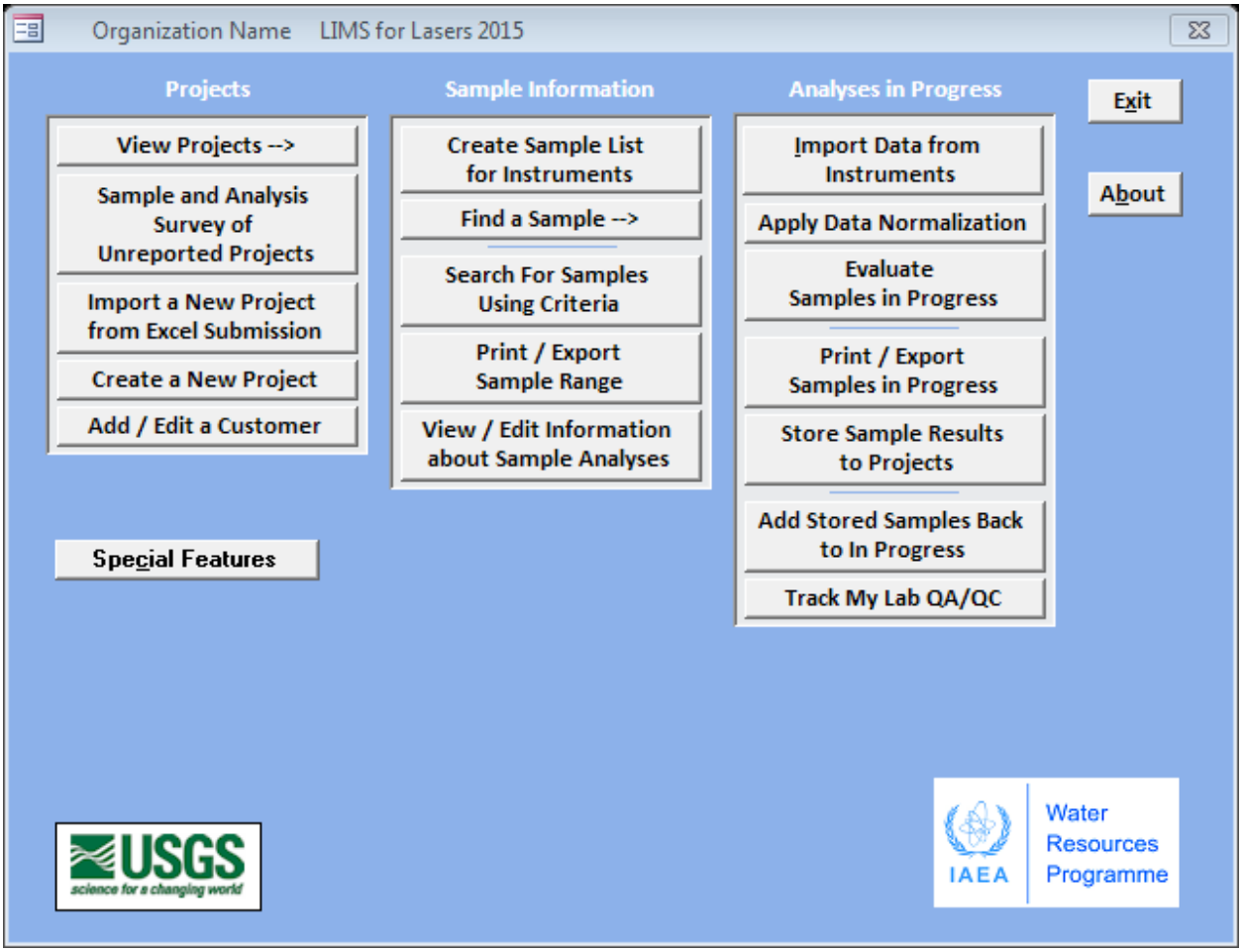
12. Ensuite, un message d'accueil apparaîtra. Cliquer sur OK (un avertissement de sécurité apparaîtra si les emplacements approuvés n'ont pas été correctement configurés), cliquer sur "Select":



13. Une note de rappel indiquant qu'un instrument laser doit être installé dans la base de données du laboratoire peut apparaître. Cliquer sur "OK". Un autre rappel concernant la création de sauvegardes quotidiennes peut également apparaître. Dans ce cas cliquer à nouveau sur "OK".



14. Si *LIMS pour Lasers 2015* a été installé avec succès, l'écran suivant apparaîtra lors du lancement de l'application :



LIMS pour Lasers 2015 page d'accueil.

Inscription à l'assistance

Il est recommandé de s'inscrire à l'assistance *LIMS pour Lasers* par courriel tbcoplen@usgs.gov afin d'être informé des mises à jour importantes. Les suggestions des utilisateurs pour améliorer *LIMS pour Lasers 2015*, les rapports d'erreurs, et les suggestions pour améliorer le manuel utilisateur sont également appréciées.

Remarque : Pour les utilisateurs Européens et les autres utilisateurs internationaux, les paramètres régionaux de Windows peuvent utiliser un point ou une virgule comme séparateur décimal. *LIMS pour Lasers 2015* fonctionne correctement avec les deux ; dans ce manuel le point est utilisé comme séparateur décimal.

4.2 Mise à jour LIMS pour Lasers 2012

Pour les laboratoires utilisant le *LIMS pour Lasers* original (par exemple <v.10.69) de 2012*,* suivre la même procédure que celle indiquée ci-dessus pour un nouveau laboratoire, mais utiliser le fichier base de données backend *LIMS pour Lasers* existant. Un redémarrage du *LIMS pour Lasers 2015* sera nécessaire. La base de données principale existante reste inchangée.

4.3 Configurer LIMS pour Lasers 2015 dans un laboratoire utilisant v.9

Pour les laboratoires utilisant *LIMS for Light Stable Isotopes v.9x*, suivre la même procédure que celle d'un nouveau laboratoire (indiquée ci-dessus), mais utiliser le répertoire existant LIMS v.9x backend. Certaines mises en garde dans les paragraphes précédents ne sont pas pertinentes. A l'étape 11, sélectionner la base de données principale backend LIMS (*v*.9x) existante. Un redémarrage du *LIMS pour Lasers 2015* sera nécessaire.

Remarque : Lors de l'utilisation d'une base de données *v*.9x (backend), seuls les "W" (par exemple : eau (water) δ^{18}O, δ^{17}O et δ^{2}H) et les analyseurs seront visibles par l'utilisateur. Ceci est intentionnel : les spectromètres isotopiques de masse (IRMS) ou tout autre équipement de mesure isotopique (par exemple C->carbonates, S->soufre, etc.) ne seront pas visibles, *bien qu'ils soient toujours présents dans la base de données principale (backend)*. Les résultats de δ^{2}H et δ^{18}O des échantillons d'eau analysés par IRMS apparaîtront également dans le *LIMS pour Lasers 2015*, et peuvent être évalués avec n'importe quelle valeur δ d'un analyseur laser. Il n'y a aucun risque pour la base de données principale (backend), et toutes les préférences *v*.9x sont conservées. Il est possible d'alterner sans problème entre *LIMS for Light Stable Isotopes* et *LIMS pour Lasers 2015*. Le personnel de laboratoire utilisant uniquement des spectromètres lasers peut préférer utiliser uniquement *LIMS pour Lasers 2015* en raison de toutes ses nouvelles fonctionnalités.

Remarque : Lorsque de nouveaux projets concernant l'analyse isotopique d'échantillons d'eau sont ajoutés à l'aide de v.9x, au démarrage de *LIMS pour Lasers 2015* l'utilisateur en sera avisé. Cet avis est émis uniquement à titre informatif.

4.4 Initiation rapide à l'utilisation de la base de données (Backend)

Les chapitres suivants décrivent comment utiliser *LIMS pour Lasers 2015*, ajouter de nouveaux instruments laser, concevoir et créer de nouveaux modèles de séquences analytiques, mesurer et normaliser les données, et présenter les résultats. Les informations contenues dans ce manuel doivent être étudiées pour bien comprendre le fonctionnement du logiciel.

Pour permettre aux nouveaux utilisateurs d'utiliser rapidement le logiciel, une base de données (backend) *LIMS pour Lasers 2015* et des modèles de séquences analytiques prêts à l'emploi pour les analyseurs lasers Los Gatos Research et Picarro sont mis à dispositions (voir Chapitre 3.1). L'utilisation de cette base de données backend suppose que :

- L'analyseur Picarro a le préfixe "P" (par défaut) dans le logiciel.
- L'analyseur Los Gatos Research a le préfixe "L" (par défaut) dans le logiciel.
- D'utiliser un modèle de séquence analytique pour 10-, 20-, ou 30-échantillons avec les standards internes USGS.
- Les valeurs isotopiques des standards internes et de contrôle sont fournies dans les modèles et *doivent être modifiées par l'utilisateur* – Les valeurs initialement renseignées dans le fichier sont nulles ou égales aux valeurs isotopiques des standards utilisés par l'USGS.

Pour les utilisateurs Los Gatos Research :

1. Télécharger la base de données backend de Los Gatos Research *LIMS pour Lasers 2015* à partir du lien fourni ci-dessus.
2. Lire les Chapitres 4-8 pour personnaliser le *LIMS pour Lasers 2015*, et modifier ou ajouter les valeurs isotopiques des standards internes et créer les modèles de séquence analytique.
3. Aller au Chapitre 8.9 pour commencer l'analyse des échantillons.

Pour les utilisateurs Picarro :

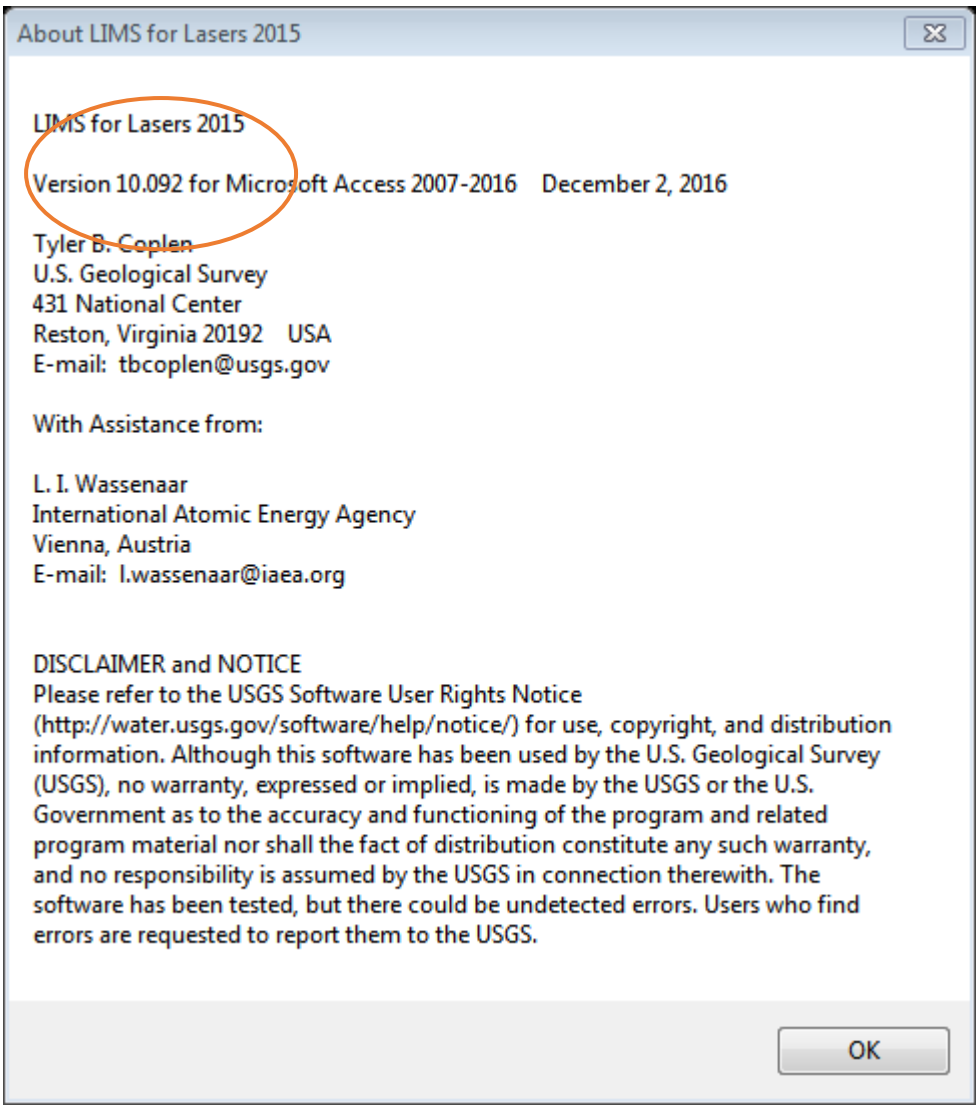
1. Télécharger la base de données backend de Picarro *LIMS fpour Lasers 2015* à partir du lien fourni ci-dessus.
2. Lire les Chapitres 4–8 pour personnaliser le *LIMS pour Lasers 2015*, et modifier ou ajouter les valeurs isotopiques des standards internes et créer les modèles de séquence analytique.
3. Aller au Chapitre 8.9 pour commencer l'analyse des échantillons.

4.5 Vérification de la version LIMS pour Lasers

Le logiciel *LIMS pour Lasers* est continuellement mis à jour en fonction des commentaires des utilisateurs. Les mises à jours sont mises à disposition sur les liens des sites Web mentionnés

précédemment. Pour déterminer la version de *LIMS pour Lasers* dont vous disposez, cliquez sur le bouton “About” de la page d’accueil (voir ci-dessous).

Pour mettre à jour *LIMS pour Lasers*, télécharger le nouveau fichier zip et extraire les fichiers dans l’interface utilisateur. Suivre l’étape 3, puis l’étape 7 de la Section 4.1. Si un « raccourci » vers le dossier d’interface sur le bureau a été créé précédemment, veiller à mettre à jour le raccourci avec la dernière version.



4.6 Personnaliser les paramètres du Laboratoire

Avant d'ajouter un(des) instrument(s) laser au logiciel *LIMS pour Lasers 2015*, il est nécessaire de personnaliser les paramètres du laboratoire (emplacement, nom du laboratoire, format d'impression, imprimante, etc.). Ces personnalisations créent un nouveau fichier dans le répertoire LIMS appelé "LM9PREFS.ACCDB", contenant les informations renseignées. Selon la configuration de l'ordinateur, l'extention de fichier .ACCDB peut ne pas être visible.

Le fichier "Preferences" doit être placé dans le même répertoire que le fichier d'interface LIMS (frontend). Si le fichier LM9PREFS est supprimé par erreur, les personnalisations seront perdues et LIMS reviendra aux valeurs par défaut. De même si une mise à jour de l'interface *LIMS pour Lasers 2015* (frontend) est installée. Cependant, si l'interface utilisateur est déplacée vers un nouveau dossier et que le fichier LM9PREFS.ACCDB n'a pas été déplacé, *LIMS pour Lasers 2015* créera un autre fichier de préférences contenant les paramètres personnalisés du laboratoire.

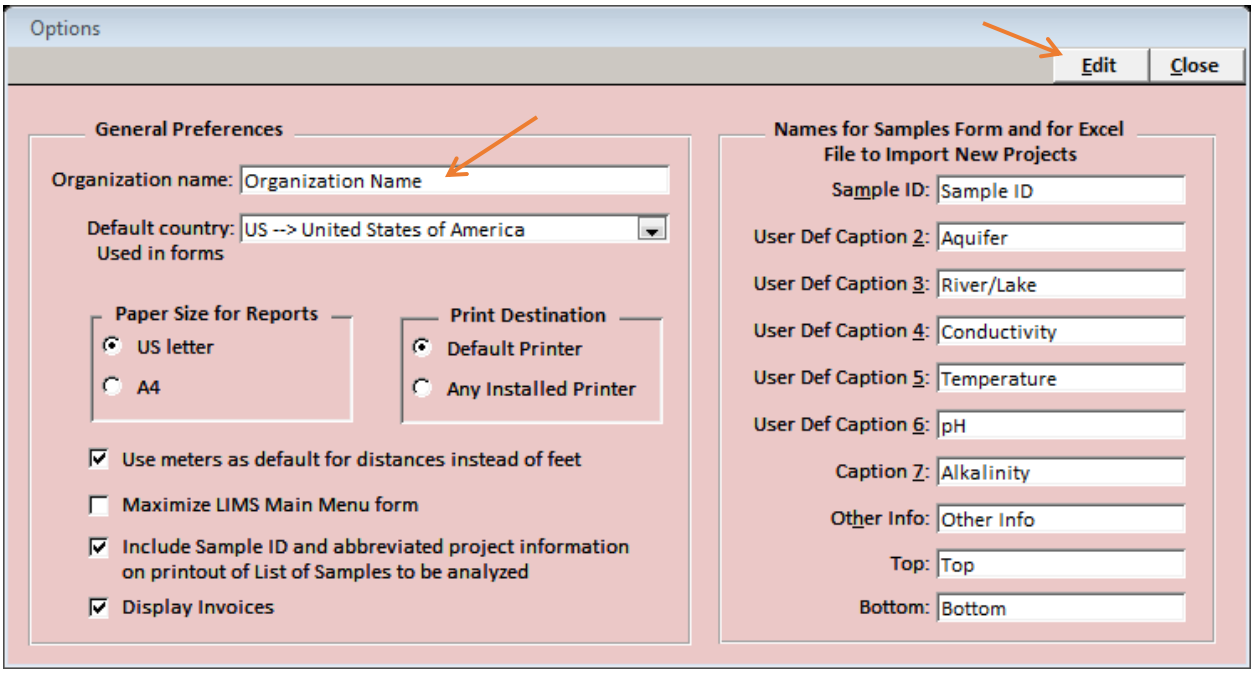
Afin de se protéger contre la suppression et les entrées erronées, tous les formulaires éditables dans le *LIMS pour Lasers 2015* exigent que l'utilisateur clique sur le bouton **"Edit"** en haut de l'écran avant de pouvoir effectuer des modifications. Cela peut paraître déroutant au début, mais cette fonctionnalité protège l'utilisateur ! Cliquer sur "**Edit**" - deviendra une habitude.

Sur la page d'accueil – Cliquer sur "Special Features" / Options. Cliquer sur "Edit" (le contrôle passe maintenant à "Save").

- Entrer le nom de l'institution ; sélectionner le pays et le format du papier pour l'impression.
- Le choix "Any Installed Printer" ouvrira une boîte de dialogue pour choisir l'imprimante Windows, au lieu de proposer directement l'impression Windows par défaut.
- Agrandir LIMS force l'affichage de la page en plein écran. Les fonctionnalités de facturation sont facultatives – activer ou désactiver selon les besoins.
- L'identification (ID) de chaque échantillon et les informations abrégées sur le projet apparaissent avec plus de détails lors de l'impression de la liste d'échantillons ; le niveau de détails souhaité est adaptable en fonction des préférences du laboratoire.

La personnalisation des options par l'utilisateur est présentée dans le Chapitre 6.5. Les fonctionnalités de facturation sont indiquées dans le Chapitre 13.3.

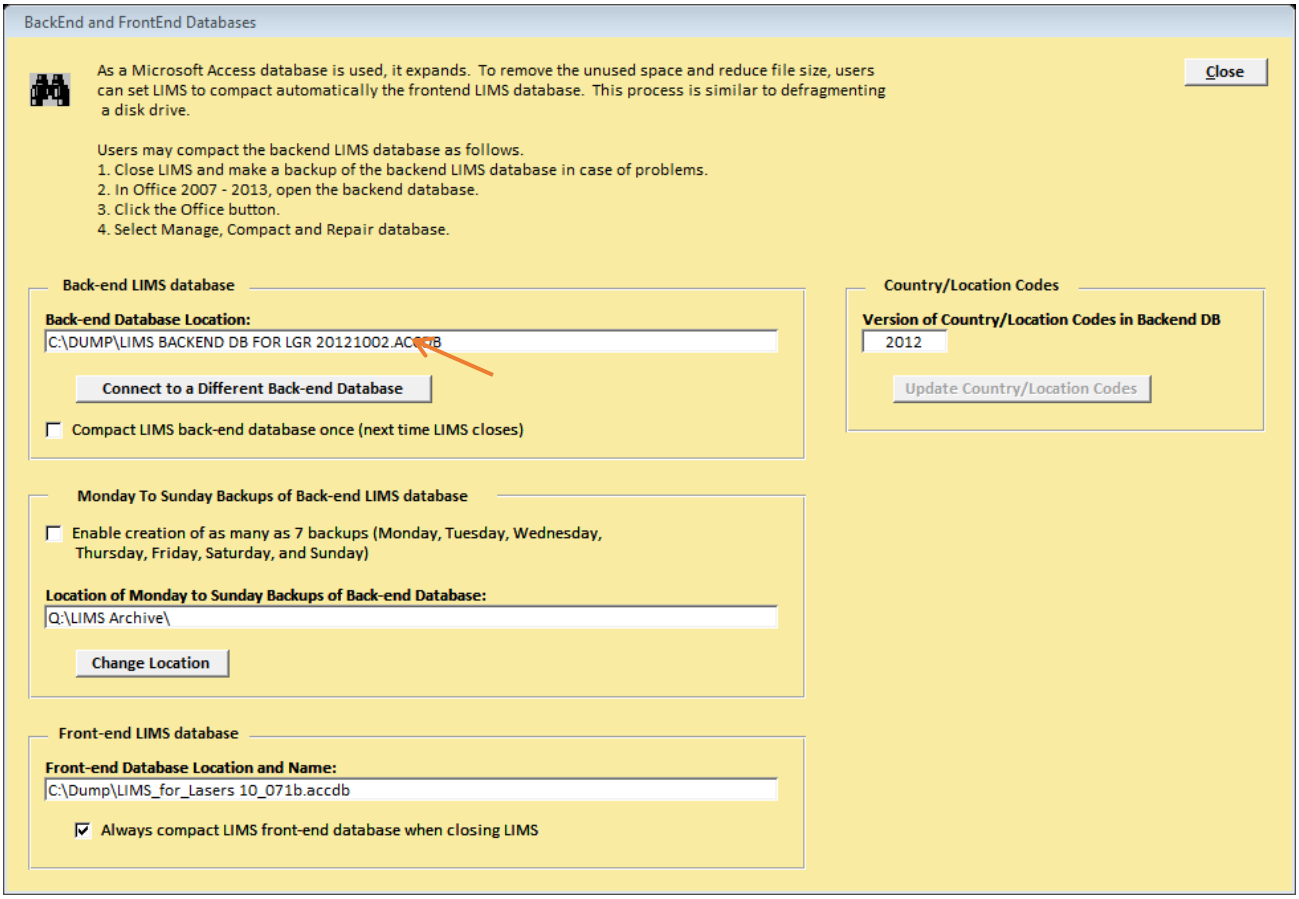
Une fois les paramètres renseignés, cliquer sur “Save”, puis “Close”, et “Close” encore une fois pour retourner à la page d’accueil.



4.7 Emplacement de la base de données LIMS pour Lasers 2015 (Backend)

Il est recommandé de s'assurer que l'emplacement de la base de données *LIMS pour Lasers 2015* (backend) soit définie et qu'une sauvegarde soit fréquemment générée à un emplacement également défini.

1. Cliquer sur "Special Features".
2. Cliquer sur "Backend Database" – La fenêtre suivante apparaît :



3. Le champ "Backend Database location" indique l'emplacement assigné à la base de données principale. Si l'emplacement n'est pas celui souhaité, cliquer sur "Connect to a Different Backend Database" et indiquer le chemin du dossier où se trouve la base de données principale LIMS.
4. L'option "Compact LIMS" force la compression de la base de données
5. Activer (ou désactiver) les sauvegardes, et indiquer leur emplacement. LIMS effectue une sauvegarde tous les 7 jours (par exemple, une sauvegarde effectuée le lundi est remplacée par une sauvegarde effectuée le lundi suivant). Cette option offre une semaine de protection.

Remarque : Les sauvegardes ne sont effectuées que lorsque *LIMS pour Lasers 2015* est fermé. *Ces sauvegardes ne sont PAS automatiques.* Il est fortement recommandé aux utilisateurs d'utiliser d'autres moyens réguliers pour automatiser les sauvegardes (réseau, DVD, clé USB, Cloud etc.).

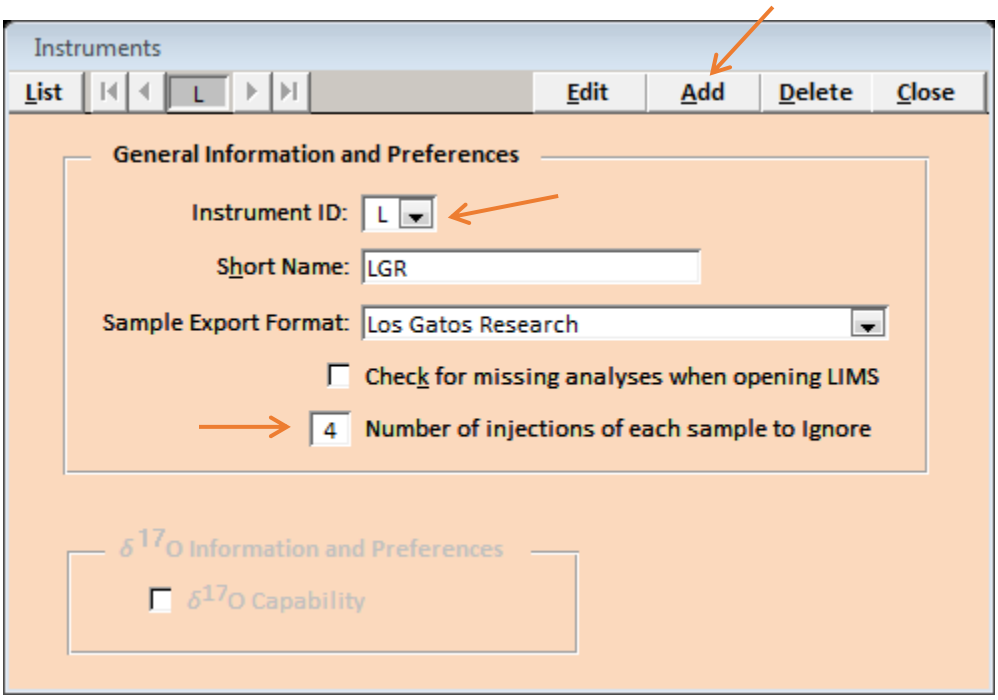
5 Ajouter un nouvel instrument Laser

5.1 Ajouter un instrument Laser Los Gatos Research DLT-100 série 24 D

Pour afficher, ajouter ou supprimer les analyseurs isotopiques de l'eau liquide 2007–2013 Los Gatos Research DLT-100/24D dans le *LIMS pour Lasers 2015* :

1. Cliquer sur "Special Features".
2. Cliquer sur "Instruments".

Dans la fenêtre suivante, cliquer sur "Add".



Exemple : ancienne génération analyseur isotopique de l'eau Los Gatos Research DLT-100.

3. Selectionner "L" dans le menu déroulant "Instrument ID".
4. Entrer dans le champ "Short Name" une abréviation pour l'analyseur Los Gatos Research.
5. Dans le menu déroulant "Sample Export Format", choisir "Los Gatos Research".

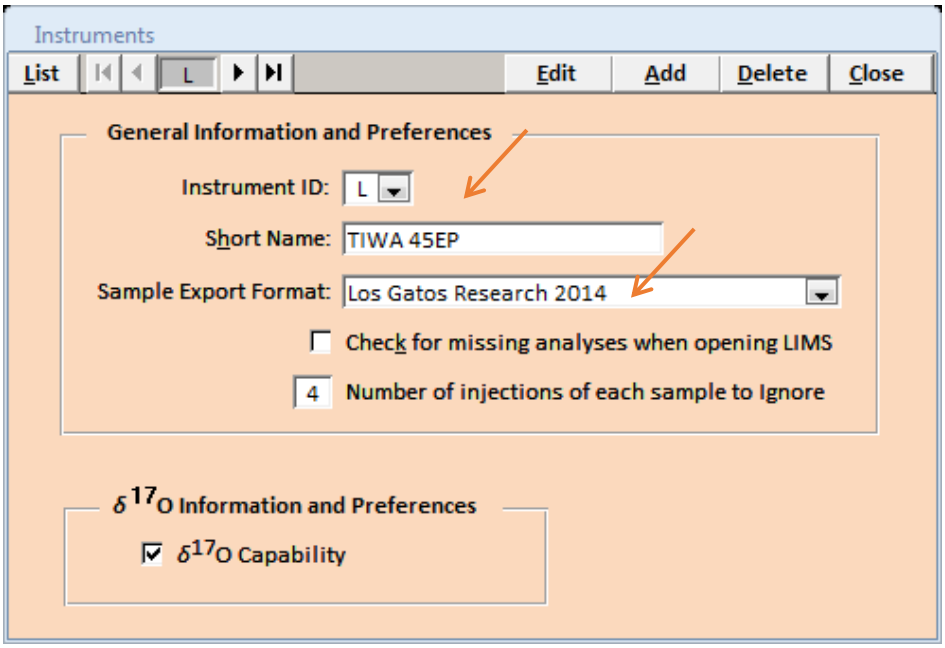
Pour supprimer l'analyseur Los Gatos Research, cliquer sur "Delete".

Si des analyses isotopiques réalisées avec l'instrument ont déjà été importées dans le *LIMS pour Lasers 2015*, il ne peut pas être supprimé.

5.2 Ajouter un instrument Laser Los Gatos Research IWA-35EP ou TIWA-45EP

Pour afficher, installer, ou supprimer les analyseurs isotopiques de l'eau liquide (2014-à aujourd'hui) Los Gatos Research IWA-35EP ou TIWA 45-EP dans le *LIMS pour Lasers 2015*:

1. Ouvrir *LIMS pour Lasers 2015.*
2. Cliquer sur "Special Features".
3. Cliquer sur "Instruments".
4. Cliquer sur "Add". Puis, modifier comme décrit ci-dessous.



Exemple : Analyseur isotopique de l'eau liquide Los Gatos Research TIWA 45 EP.

5. Selectionner "L" dans le menu déroulant "Instrument ID". (remarque : cette lettre peut être modifiée et doit correspondre au préfixe dans le fichier de sortie de l'instrument).
6. Entrer dans le champ "Short Name" une abréviation pour l'analyseur Los Gatos Research
7. Dans le menu déroulant "Sample Export Format", choisir "Los Gatos Research 2014".
8. Facultativement, si l'instrument mesure $\delta^{17}O$, cocher la case "$\delta^{17}O$ Capability".
9. Cliquer sur "Save", puis cliquer sur "List" – le nouvel instrument Los Gatos Research devrait apparaître.

Pour supprimer l'analyseur Los Gatos Research, cliquer sur "Delete".

Si des analyses isotopiques réalisées avec l'instrument ont déjà été importées dans le *LIMS pour Lasers 2015*, il ne peut pas être supprimé.

Nombre d'injections

Pour obtenir de meilleurs résultats sur les instruments Los Gatos Research, il est recommandé d'effectuer un total de 9 injections par échantillon et d'ignorer les 4 premières (comme défini dans le manuel d'utilisation de l'instrument). Voir la justification au Chapitre 8.2.

Le nombre d'injections à ignorer est *spécifique à l'instrument* et doit être inférieur au nombre total d'injections par échantillon défini dans le modèle de séquence analytique "Analysis Template".

Préfixe de l'instrument

Le préfixe d'identification de l'instrument (ID) "L" est prédéfini par défaut sur tous les nouveaux instruments de Los Gatos Research. Pour les laboratoires possédant plusieurs instruments Los Gatos Research, un ID unique doit être attribué à chacun (L, M, N…).

- Sur les instruments DLT-100/24D plus anciens (LGR de première génération), la modification du préfixe d'identification nécessite l'accès au Shell LINUX de l'instrument et une modification mineure dans le fichier .INI. Contacter Los Gatos Research pour obtenir les instructions nécessaires pour effectuer la modification du préfixe ID par défaut sur les analyseurs de première génération.

- Sur les instruments plus récents LIWA/TIWA -35/45EP (nouvelle génération, 2014-présent), le préfixe de l'instrument peut facilement être modifié à partir du panneau de configuration de l'instrument (voir le manuel d'utilisation Los Gatos Research LWIA/TIWA et l'illustration sur la page suivante).

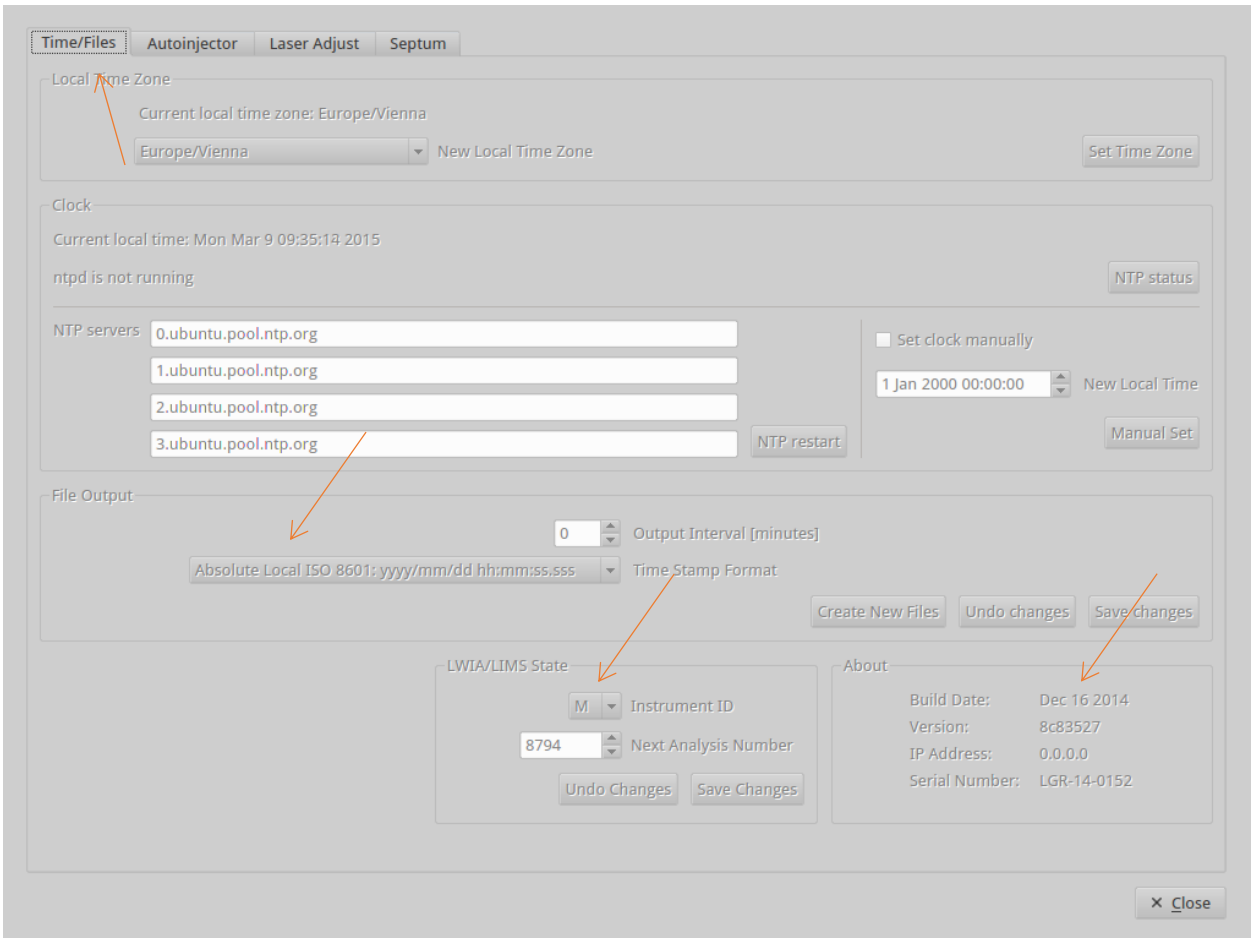
Pourquoi le bouton LIMS est grisé sur l'instrument Los Gatos ?

- Certains instruments LIWA/TIWA -35/45EP ne possèdent pas l'option LIMS. Aucun bouton ou un bouton LIMS grisé devrait apparaître sur l'écran principal.
- Pour remédier à cela, une mise à jour du firmware sur Los Gatos Research est nécessaire. Cette mise à jour est facilement réalisable par l'utilisateur en 10–15 minutes. La version du firmware requise doit être vérifiée sur l'instrument, Setup -> Time/Files. Dans la partie inférieure droite de la fenêtre, vérifier la date de création du logiciel (voir figure page suivante). Les possibilités sont :

    - Créé le 6 août 2015 ou après, pour les instruments de type "dual-isotope"
    - Créé le 16 décembre 2014 ou après, pour les instruments de type "triple-isotope"

Format de date requis pour la sortie LIMS

- Le format de date requis pour LIMS est “Absolute Local ISO 8601”. Vérifier dans Setup -> Time/Files et si nécessaire, modifier le paramètre approprié (voir figure ci-dessous)



Modifier le préfixe ID de l’instrument Los Gatos Research et le format de la date dans l’onglet Time/Files.

Attention : Si plusieurs instruments laser sont utilisés, il faut s’assurer qu’ils n’ont pas le même préfixe d’identification ! Le suivi des données des échantillons du *LIMS pour Lasers 2015* se fait via le préfixe ID de l’instrument.

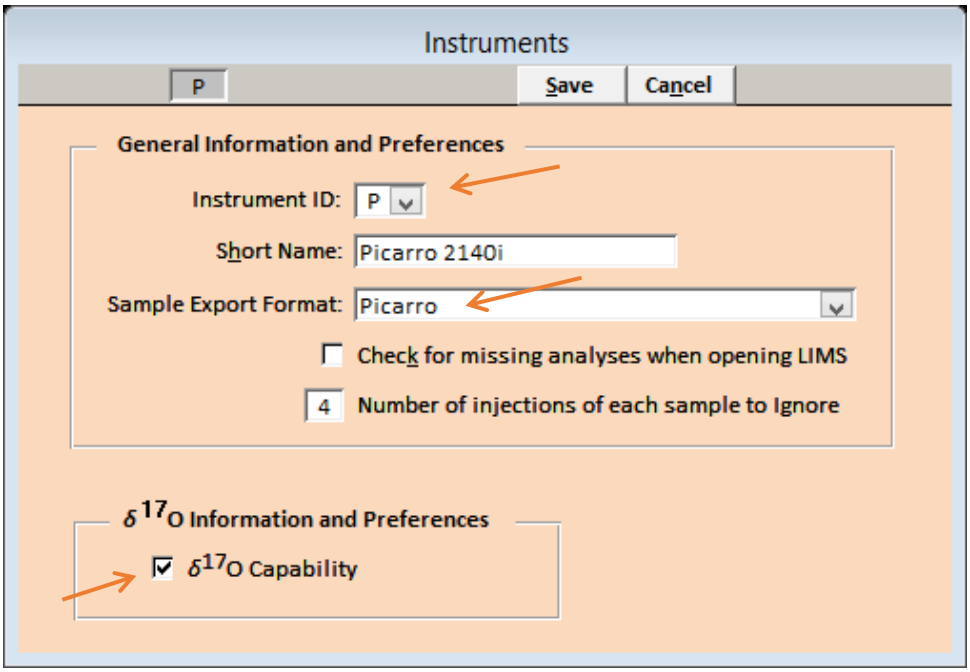
Attention *:* Si l’instrument est envoyé en réparation et que Los Gatos Research remplace le disque dur, vérifier que Los Gatos Research ait restauré le préfixe ID et les valeurs analysées au moment du retour de l’instrument.

5.3 Ajouter un instrument Laser Picarro

Pour afficher, ajouter ou supprimer un analyseur isotopique de l'eau liquide Picarro (11xx-2xxx générations) dans le *LIMS pour Lasers 2015* :

1. Ouvrir *LIMS pour Lasers 2015.*
2. Cliquer sur "Special Features".
3. Cliquer sur "Instruments".

Dans la fenêtre suivante, cliquer sur "Add".



4. Entrer "P" dans le menu déroulant "Instrument ID".
5. Entrer dans le champ "Short Name" une abréviation pour l'analyseur Picarro.
6. Dans le menu déroulant "Sample Export Format", choisir "Picarro". Si l'instrument est un 2140i ou plus récent, il mesure $\delta^{17}O$, cocher la case "$\delta^{17}O$ Capability".
7. Cliquer sur "Save", puis cliquer sur "List" – le nouvel instrument Picarro devraît apparaître.

Pour obtenir de meilleurs résultats sur les instruments Picarro, il est recommandé d'effectuer un total de 8 injections par échantillon et d'ignorer les 4 premières (comme ci-dessus). Voir la justification dans le Chapitre 8.2.

Pour supprimer l'analyseur Picarro, cliquer sur "Delete".

Si des analyses isotopiques réalisées avec l'analyseur Picarro ont déjà été importées dans le *LIMS pour Lasers 2015*, l'instrument ne peut pas être supprimé.

Nombre d'injections

Le nombre d'injections à ignorer est *spécifique à chaque instrument.* Le nombre total d'injections pour chaque échantillon d'eau sur l'instrument Picarro est configuré dans le l'échantillonneur automatique PAL (PAL handled device) (par exemple : série 11xx) ou dans le logiciel de configuration de l'échantillonneur automatique G2000 (G2000 Autosampler Configurator Software) (exemple : série 21xx).

Préfixe de l'instrument

Le préfixe d'identification de l'instrument (ID) "P" est codé dans le logiciel Picarro Coordinator INI. Pour les laboratoires possédant plusieurs instruments Picarro, un préfixe ID unique doit être attribué par instrument (exemple P, Q, T). Pour cela, il sera nécessaire d'éditer manuellement les fichiers Coordinator.ini à l'aide du logiciel NotePad++ en changeant simplement la lettre selectionnée dans la rubrique "Instrument prefix".

Remarque : Il existe plusieurs fichiers Coordinator INI pour chaque méthode (exemple Haute précision, Haute performance, ^{17}O dans N_2, etc.). Par conséquent, il est nécessaire de modifier le préfixe ID dans plusieurs fichiers INI si plusieurs modes sont utilisés. Ce n'est pas une tâche compliquée ; Contacter le support technique Picarro pour obtenir les instructions détaillées sur la manière de modifier le préfixe ID par défaut de l'instrument dans les paramètres.

Attention : Si plusieurs instruments laser sont utilisés, il faut s'assurer qu'ils n'ont pas le même préfixe d'identification ! Le suivi des données des échantillons du *LIMS pour Lasers 2015* se fait via le préfixe ID de l'instrument.

Attention *:* Si l'instrument est envoyé en réparation et que Picarro remplace le disque dur, vérifier que Picarro ait restauré le préfixe ID et les valeurs analysées au moment du retour de l'instrument.

6 Clients, projets et échantillons

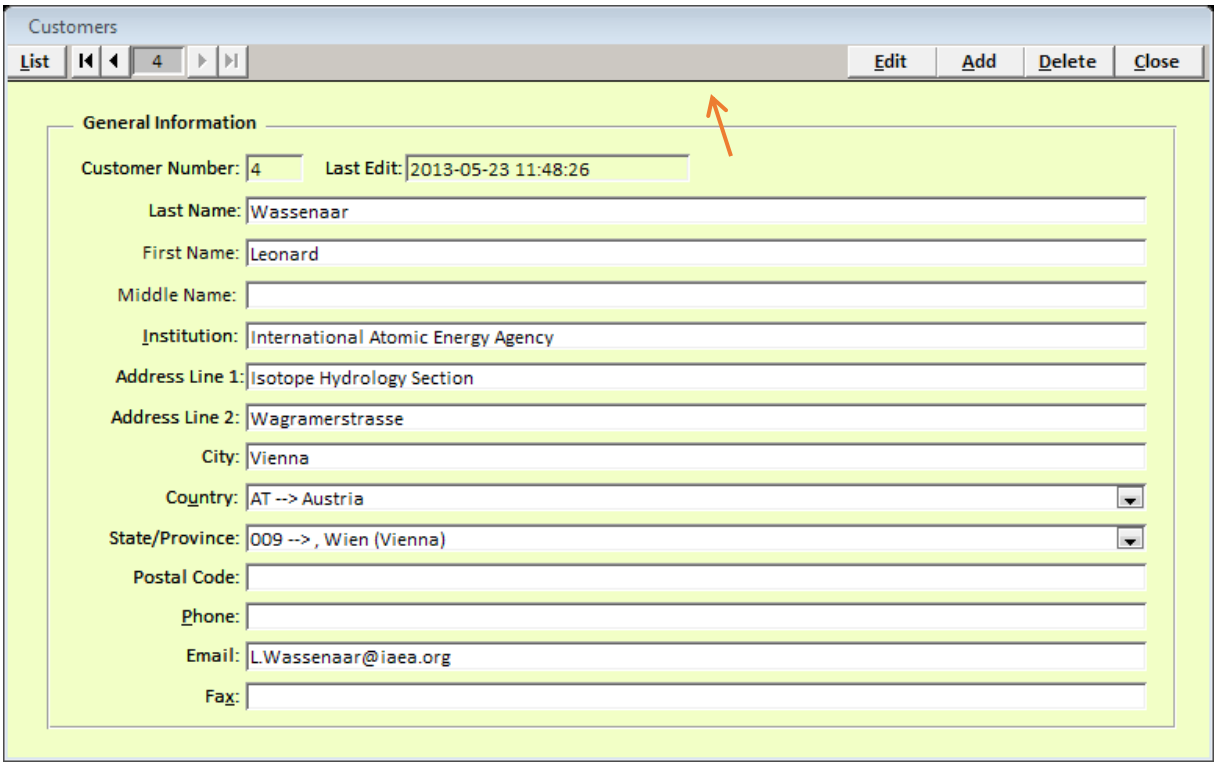
6.1 Ajouter et modifier des clients

Avant que les échantillons d'eau puissent être analysés et enregistrés à l'aide du *LIMS pour Lasers 2015,* ces échantillons doivent être associés à un "Client" et à son "Projet". Un client est généralement la personne qui fournit un modèle avec la liste d'échantillons à analyser et à qui les résultats des analyses isotopiques sont rapportées. Un client peut être un laboratoire ou du personnel technique. *LIMS pour Lasers 2015* suit tous les clients du laboratoire et les informations associées à leurs données.

Une liste de clients peut être pré-remplie, ou des clients peuvent être ajoutés individuellement au fil du temps. Toujours s'assurer que le client existe avant de tenter de créer le projet. Il convient de prêter attention à l'orthographe et d'éviter la duplication du même nom de client (exemple Bill Smith, William Smith).

Pour ajouter un nouveau Client :

1. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "Add/Edit a Customer" dans la colonne "Projects".
2. Cliquer sur "Add".
3. Entrer le nom, prénom, d'autres informations facultatives et l'adresse du client.
4. Cliquer sur "Save", puis cliquer sur "List" pour afficher la liste actuelle des clients.
5. Pour supprimer un client, cliquer sur "Delete".



Les *informations minimum* requisent pour ajouter un client sont le *nom* et le *prénom* ; tous les autres champs sont facultatifs. Les informations clients peuvent être mises à jour ultérieurement en sélectionnant le nom du client dans le menu “List” et en cliquant sur “Edit”. Les clients “Reference” et “Test” sont des entrées prédéfinies qui peuvent être utilisées pour effectuer des tests ou pour la calibration des standards internes.

Remarque : Si des analyses isotopiques d’un projet client ont déjà été importées dans le *LIMS pour Lasers 2015*, le client ne peut pas être supprimé.

6.2 Ajouter des Projets et des échantillons

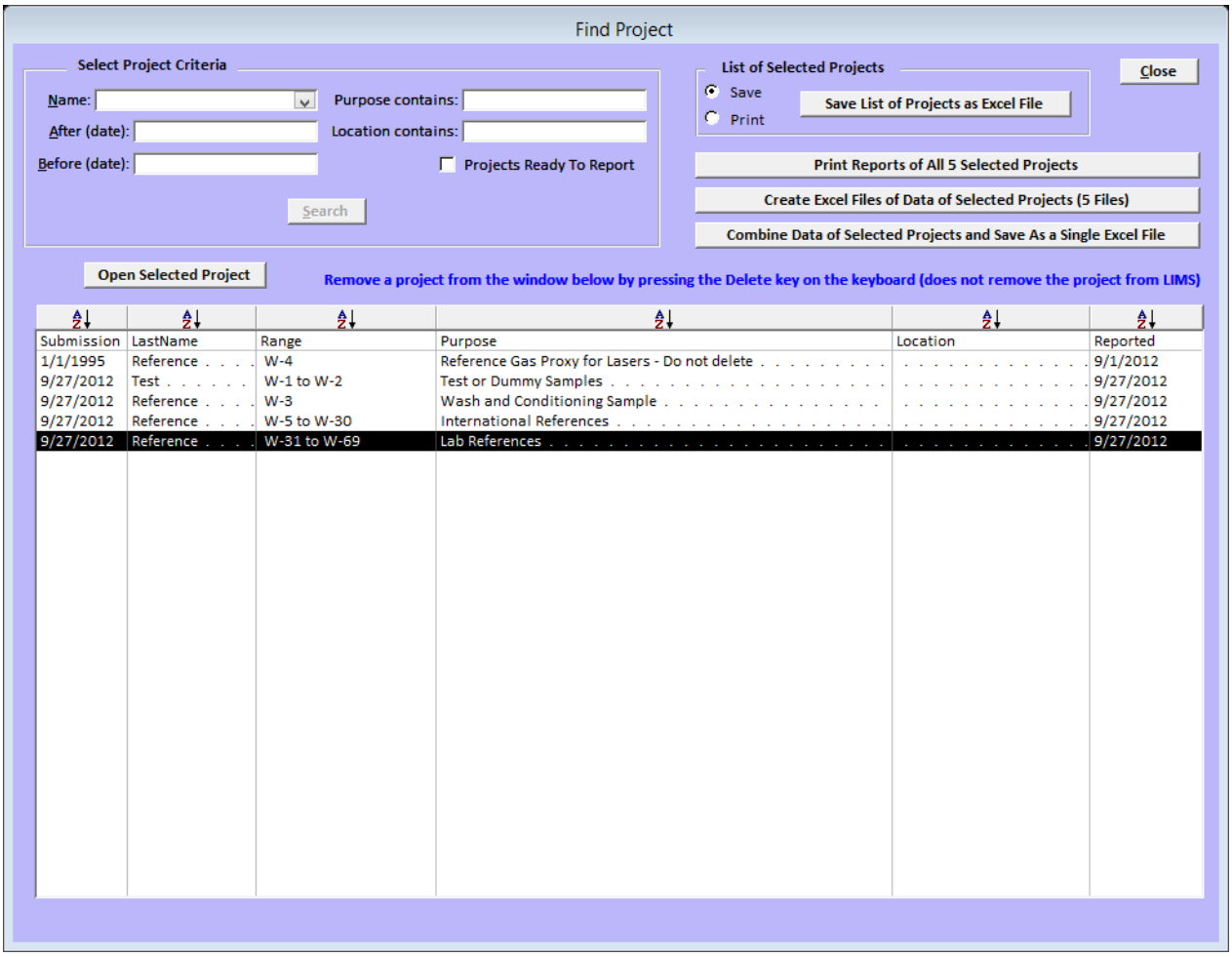
Un projet est défini comme un ensemble d’échantillons envoyés par un client pour l’analyse δ^2H et δ^{18}O/δ^{17}O dans un but précis et/ou un endroit spécifique (exemple. Nom du projet, Localisation).

LIMS pour Lasers 2015 possède des projets pré-enregistrés pour la mesure des standards internationaux (exemple VSMOW2, SLAP2) et pour les standards internes à chaque laboratoire. Un projet test est également inclus – il est généralement utilisé pour des échantillons non réels ou pour des échantillons déjà connus. Ces projets ne doivent pas être supprimés. Les mesures des standards de laboratoire et les échantillons d’eau tests peuvent être ajoutés et modifiés au sein de ces projets.

Les nouveaux projets clients peuvent être crées de deux manières :

- Ajout manuel d’un client et de toutes les informations sur les échantillons
- Importation automatique des échantillons du client à l’aide d’un modèle Excel de liste d’échantillons

La deuxième option peut être préférable, car elle contient les informations fournies par le client et accompagne généralement l’envoi des échantillons d’eau au laboratoire. L’importation de ces informations à partir d’un modèle Excel est l’option préférée dans LIMS car elle garantit qu’il n’y a pas d’erreur typographique de la part du personnel du laboratoire (voir les exemples de modèle Excel de liste d’échantillons).



Page de résumé du projet.

Recherche de projet

Comme au fil du temps les projets s'accumulent dans la base de données, *LIMS pour Lasers 2015* possède des capacités de recherche puissantes pour localiser rapidement les données et les projets des clients. Il est possible de rechercher des projets en utilisant une combinaison de critères d'information (complets ou partiels) :

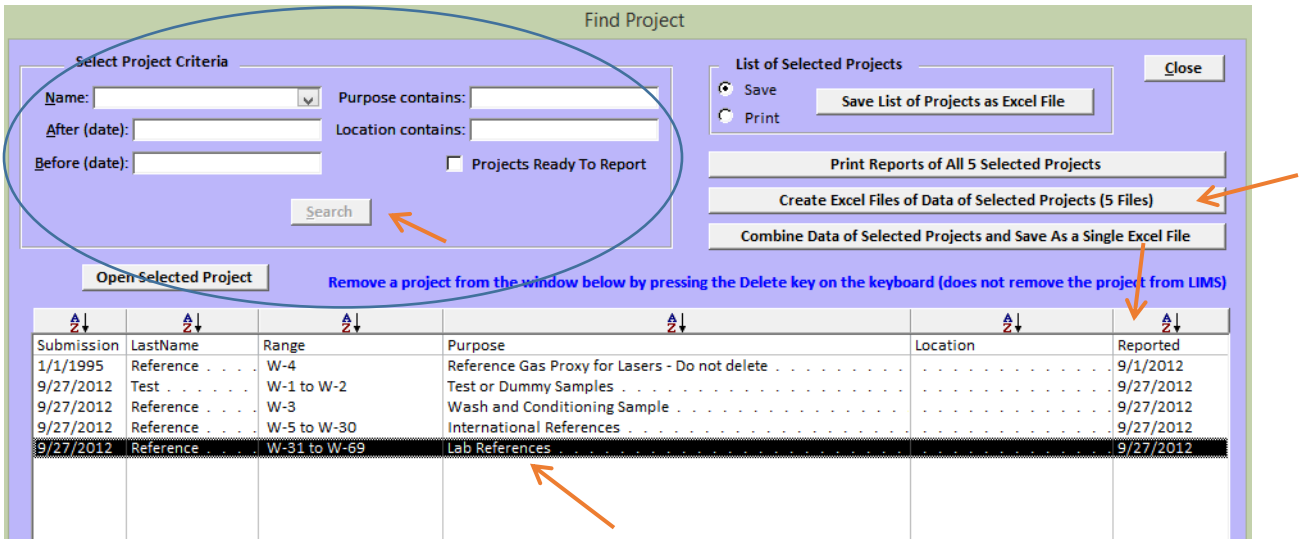
- Nom du client
- Objectif : qui contient du texte spécifié, tel que 'Fuite'
- Avant et/ou après une date spécifiée
- Projet achevé ou inachevé
- Localisation du projet : qui contient du texte spécifié, tel que 'Texas'

Classification des projets

La classification rapide des projets peut être effectuée en cliquant sur l'en-tête souhaitée, comme par exemple Date (' After (Date) ' ou 'Before (Date)'), Nom ('Name'), code d'identification ('ID range'), Objectif ('Purpose contains'), Localisation ('Location contains').

Suivi et exportation de projets

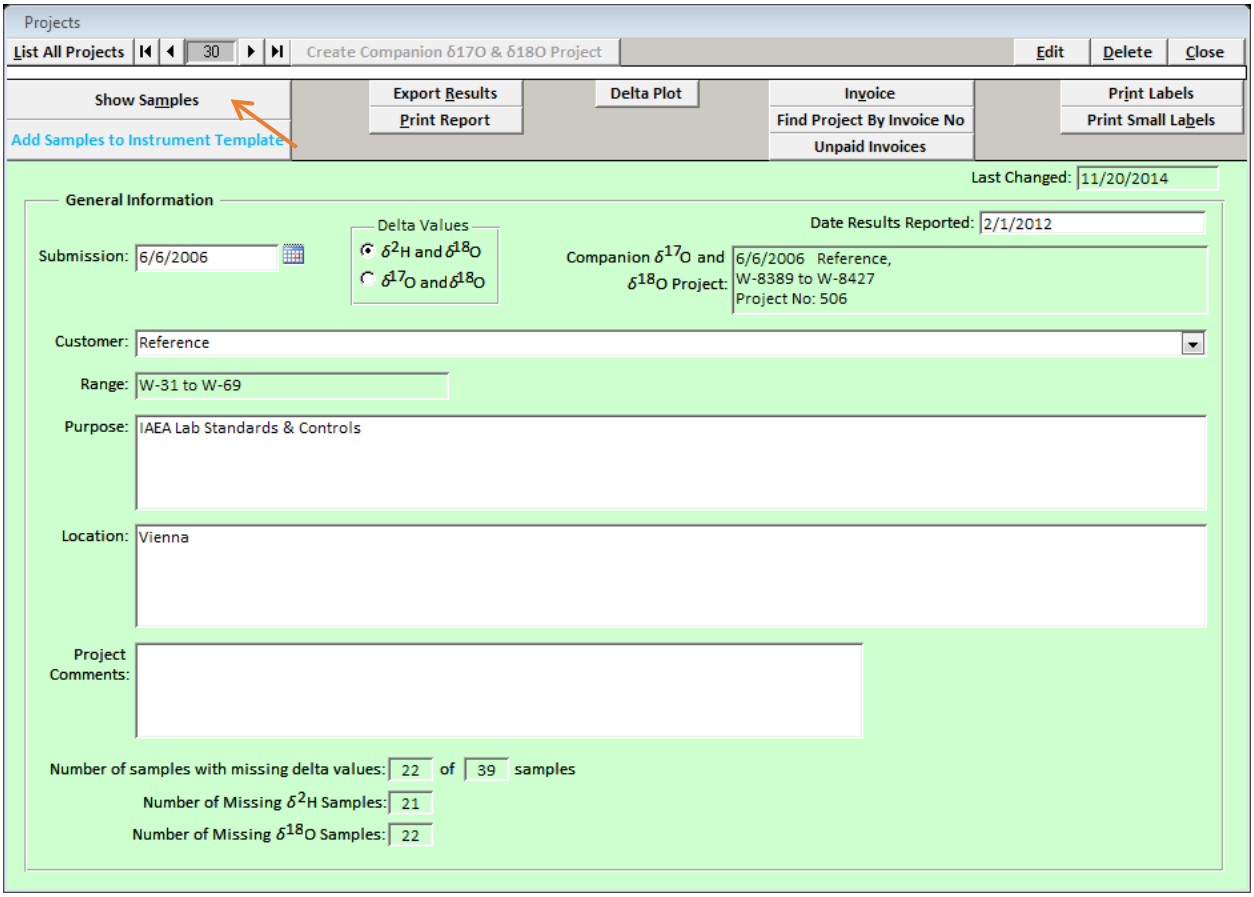
La recherche, l'exportation et la combinaison de plusieurs projets dans un seul rapport ou un seul ou plusieurs fichiers Excel se font sur la page de résumé du projet ('Project overview page'). Les résultats de projets de laboratoire recherchés peuvent être organisés, imprimés ou enregistrés dans des fichiers Excel. Cette fonction offre un moyen rapide d'acquérir, et de résumer les informations d'activité du laboratoire pour des rapports annuels (exemple : combien d'échantillons et de projets le laboratoire a réalisé en 2015 ?).



Informations sur le projet

Un projet s'ouvre en le sélectionnant et en double cliquant sur son nom. Le bas de la fenêtre affiche le résumé des informations obligatoires et facultatives du projet, notamment :

- La date de l'arrivée ou de l'enregistrement des échantillons (obligatoire)
- Le nom du client (obligatoire)
- Objectifs – un champ descriptif (facultatif)
- Localisation - un champ descriptif (facultatif)
- Plage d'identification (les numéros W-XX sont automatiquement attribués par le LIMS)
- Champ de commentaire pour d'autres informations pertinentes sur le projet (facultatif)
- Nombre total d'échantillons et type et nombre d'échantillons en attente
- La date à laquelle les résultats finaux ont été envoyés au client



En haut de la fenêtre 'Projects' sont affichés divers éléments d'action pertinents pour le projet sélectionné (boutons gris). Ces éléments comprennent :

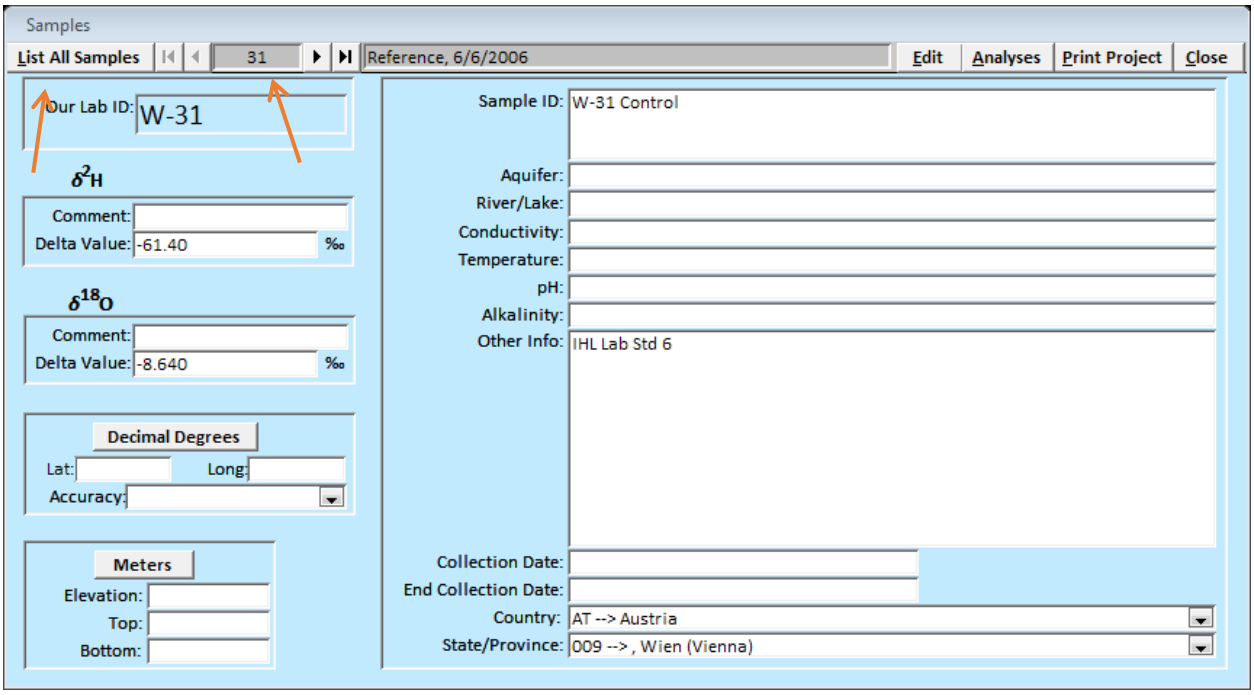
- Modifier et afficher le détail des échantillons individuels 'Show Project Samples'

- Ajouter des échantillons au modèle de séquence analytique de l'instrument (en bleu, 'Add Samples to Instrument Template')
- Créer / Afficher le projet complémentaire pour $\delta^{17}O$ (facultatif)
- Imprimer des étiquettes pour les échantillons ou les fioles de 2-mL ('Print Labels')
- Imprimer une copie du rapport de projet du client ('Print Report')
- Tracer le graphique de corrélation $\delta^{2}H$ en fonction $\delta^{18}O$ des résultats ('Delta Plot')
- Exporter les résultats vers une feuille de calcul Excel ('Export Results')
- Fonctionnalités pour les factures clients ('Invoice') (facultatif)
- Supprimer un projet – cliquer sur le bouton "Delete" – Cette action ne peut être effectuée que si les analyses n'ont pas été importées dans le *LIMS pour Lasers 2015*

Les informations ci-dessus peuvent être modifiées en cliquant sur le bouton "Edit " en haut de la fenêtre.

Échantillons et analyses

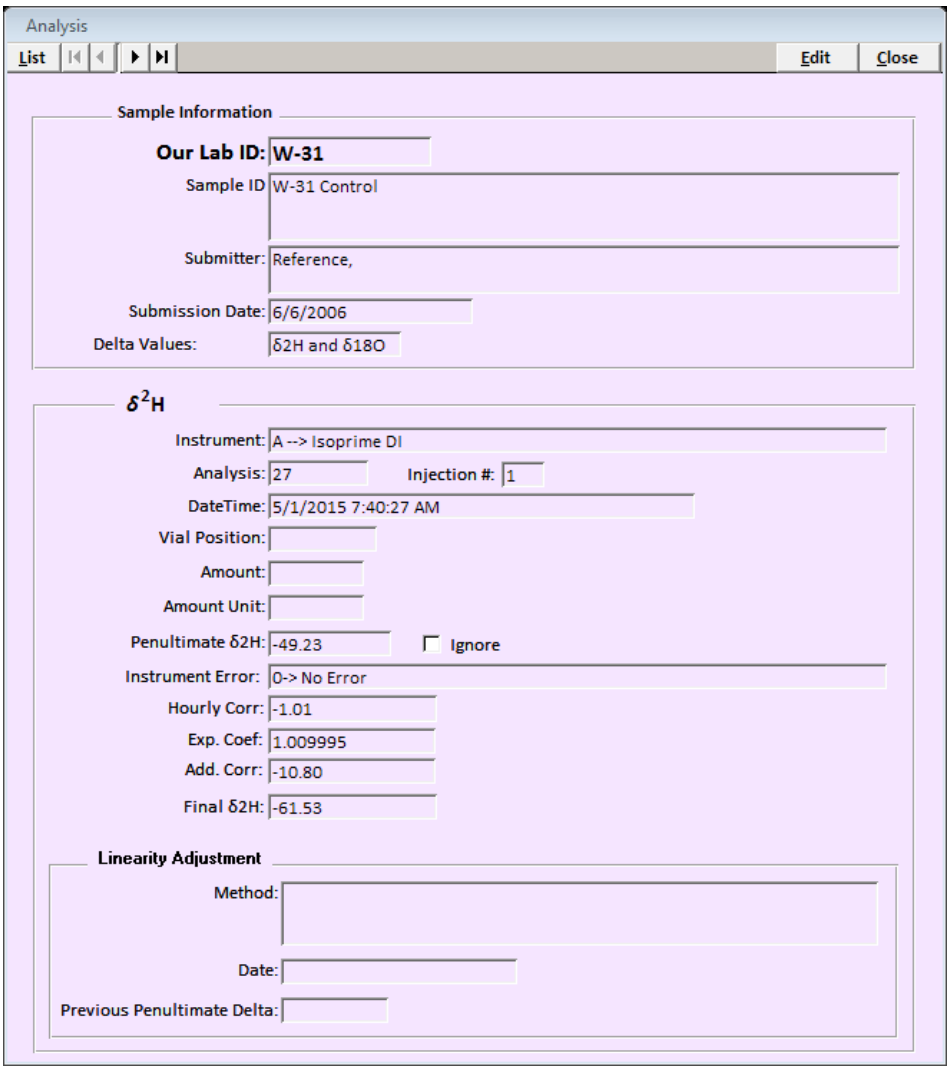
Cliquer sur le bouton "Show Samples" permet d'afficher les informations de chaque échantillon du projet. La navigation à travers les échantillons se fait à l'aide des flèches du bouton "List All Samples" de la partie supérieure gauche de la fenêtre ou avec la molette de la souris d'ordinateur.



Dans la fenêtre 'Samples page information' sont résumées toutes les informations concernant les échantillons :

- ID attribué à l'échantillon par le laboratoire (de type W-nombre attribué par le LIMS).
- Les résultats des analyses δ^2H et δ^{18}O/ δ^{17}O, s'ils ont été évalués et stockés.
- Diverses informations facultatives concernant l'échantillon éventuellement renseignées par le client.

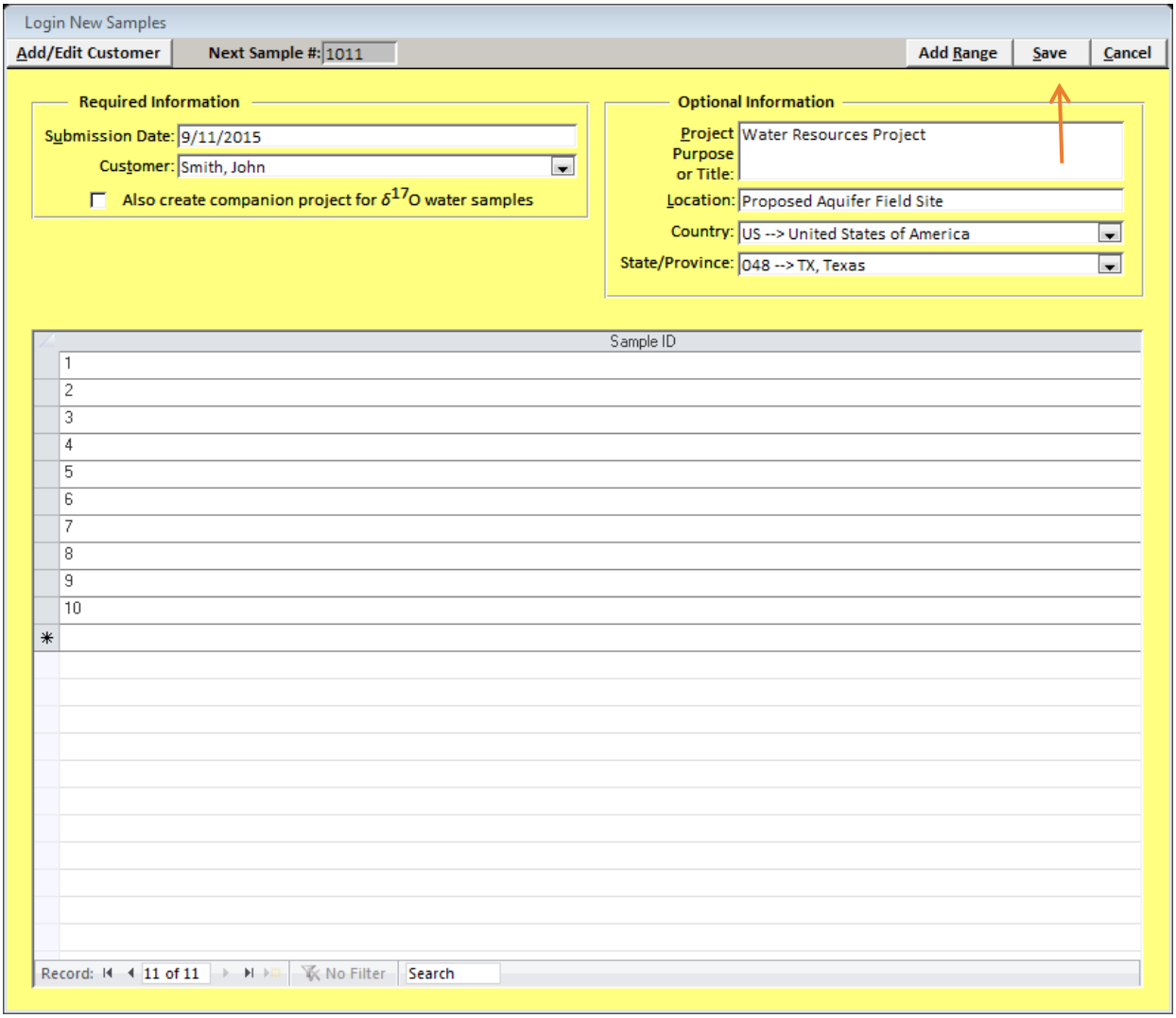
Cliquer sur le bouton "Analysis" permet d'ouvrir une nouvelle fenêtre qui fournit des informations plus détaillées sur l'analyse isotopique dudit échantillon comme par exemple la date d'analyse, l'analyseur utilisé, la méthode etc. Cette fenêtre ne s'ouvrira qua si l'analyse des échantillons est terminée.



6.3 Créer manuellement un nouveau projet

La création manuelle d'un projet pour l'analyse $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$ et la saisie manuelle des échantillons dudit projet sont illustrées par l'exemple suivant. John Smith (un client précédement ajouté) a envoyé 10 échantillons d'eau provenant d'un aquifère situé au Texas dans le cadre d'un projet d'évaluation des ressources en eau. Les flacons contenant les échantillons réceptionnés au laboratoire ont été étiquetés avec des numéros allant de "1" à "10".

1. Sur la page d'accueil, Cliquer sur "Create a New Project".
2. Cliquer sur "Submission Date" – utiliser l'icône calendrier pour sélectionner une date ou sur "Today" pour choisir la date du jour.
3. Choisir "Smith, John"dans le menu déroulant "Customers".
4. Ecrire "Water Resource Project" dans les champs "Project Purpose" ou "Title".
5. Pour la localisation ("Location") – entrer "Aquifère Texas".
6. Choisir "US" dans le menu déroulant "Country".
7. Dans la liste "Sample ID", entrer les noms des échantillons (1 à 10). Ne mettre qu'un échantillon par ligne.
8. Si l'analyse de $\delta^{17}O$ est demandée, cocher la case "Also create a companion project for $\delta^{17}O$ water samples".
9. Cliquer sur "Save" (en haut à droite) lorsque tout a été complété.
10. Une boîte de dialogue demandera confirmation pour la création d'un nouveau projet contenant 10 nouveaux échantillons d'eau avec des ID attribués par le LIMS allant de W-1001 to W1010. Cliquer sur "Yes".
11. La création du nouveau projet est finalisée et désormais visible dansl'onglet "View Projects".

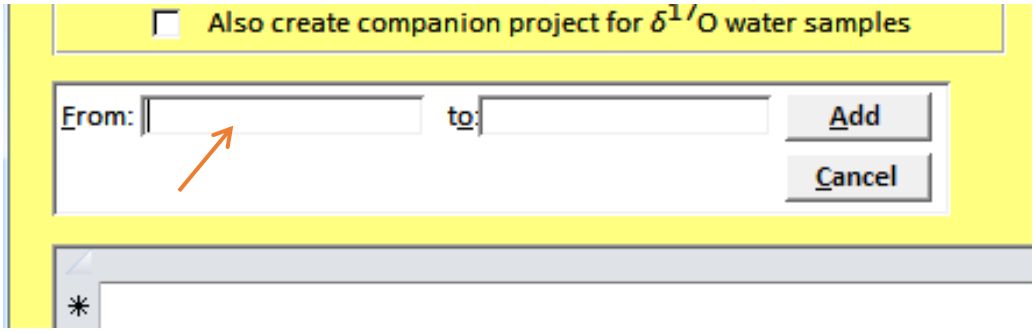


Les informations *minimales* requises sont le nom du client, le nom des échantillons et la date. Toute information facultative peut être mise à jour ou ajoutée ultérieurement. Remarque : Les noms des échantillons doivent être uniques. Si un même nom est utilisé pour deux échantillons il est nécessaire de modifier (exemple Sample1, Sample1a, Sample1b, etc.).

L'option "Add Range"

La saisie des données dans le projet peut être partiellement automatisée à l'aide du bouton "Add Range" situé en haut à droite de la page "Login New Samples" (voir figure ci-dessus). Le bouton "Add Range" insère automatiquement une liste d'échantillons nommés avec, par exemple une numérotation incrémentielle.

Cliquer sur le bouton “Add Range” pour ouvrir un nouveau champ “From: To:” dans la case blanche en dessous des informations :



Le format des champs “From :” (”De”) et ”To:” (”À”) exige que les deux entrées aient le même préfixe non numérique s’il en existe un. Pour créer un projet complémentaire δ^{17}O, cocher la case “Also create a companion project for δ^{17}O water samples“.

Format d’entrée de plage d’échantillons correct

Exemple: From: IAEA 001 To: IAEA 200
Ajoute automatiquement 200 échantillons numérotés consécutivement

Exemple From: IAEA 4.011 To: IAEA 4.210
Ajoute automatiquement 200 échantillons numérotés consécutivement

Exemple From: IAEA200 To: IAEA1
Ajoute automatiquement 200 échantillons numérotés consécutivement, par ordre décroissant.

Format d’entrée de plage d’échnatillons incorrect

Exemple : From: Test1 to: Testsample200 (préfixe non-numerique différent)

Remarque importante concernant les nouveaux projets et échantillons
Une fois qu’un projet a été créé, de nouveaux échantillons ne peuvent pas être ajoutés ultérieurement audit projet. Il est nécessaire de s’assurer que tous les échantillons ont bien été ajoutés avant de créer un projet, sinon il faudra créer plusieurs projets (ces multiples projets pour un même client peuvent être combinés pour l’exportation d’un seul fichier - voir section 13.2).

6.4 Créer un projet pour $\delta^{17}O$

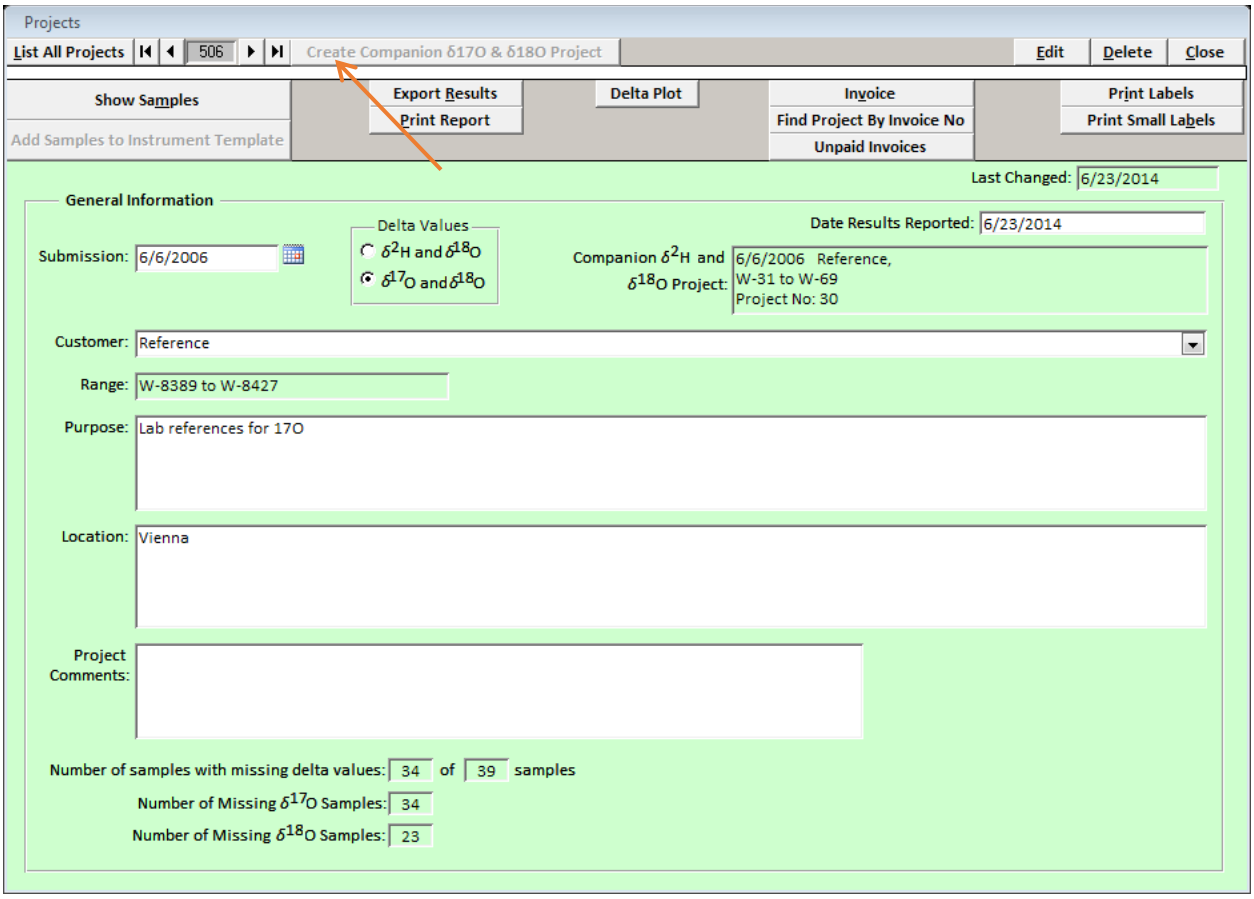
Certains instruments laser pour les mesures isotopiques de la molécule d'eau ont également la possibilité de mesurer $\delta^{17}O$. Ces instruments comprennent actuellement les modèles Los Gatos Research TIWA 45-EP et Picarro L2140i.

Si le laser a la capacité de mesurer $\delta^{17}O$, cette option peut être activée dans le *LIMS pour Lasers 2015* comme décrit au Chapitre 5.2 pour l'instrument Los Gatos Research et au Chapitre 5.3 pour l'instrument Picarro. Afin d'éviter toute confusion entre un projet d'analyse isotopique à deux ou trois isotopes, un projet complémentaire appelé 'Companion Project'doit être créé pour $\delta^{17}O$.

Attention : Il est nécessaire d'utiliser des modèles de séquences analytiques spécialisés pour atteindre une incertitude analytique de l'ordre de "<30–50 per meg" requise pour l'interprétation des données $\delta^{17}O$ et ^{17}O-excess. Atteindre ce haut niveau de précision nécessite beaucoup plus d'injections que ce n'est le cas pour les analyses de $\delta^{2}H$ et de $\delta^{18}O$. Par conséquent, l'analyse $\delta^{17}O$ est considérée comme une activité analytique différente et est traitée comme un processus distinct dans le *LIMS pour Lasers 2015*.

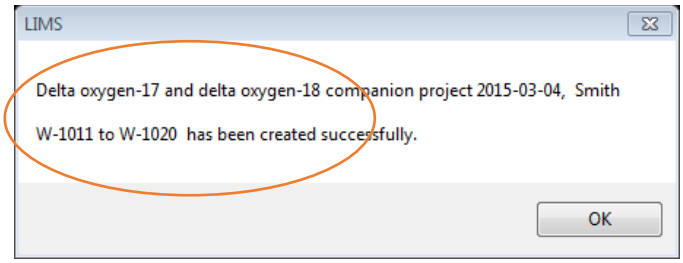
Tout d'abord, créer un projet pour l'analyse de $\delta^{2}H$ et $\delta^{18}O$, comme décrit dans les sections 6.3 et 6.5.

1. Ouvrir le projet $\delta^{2}H$ et $\delta^{18}O$ qui nécessite également l'analyse de $\delta^{17}O$.
2. En haut de la fenêtre "Project" cliquer sur "Create Companion $\delta^{17}O$ and $\delta^{18}O$ Project"



3. Un message de confirmation apparaîtra ; cliquer sur “OK”. Remarque : Une nouvelle plage W- nombre pour les échantillons est créée pour le projet δ^{17}O.

Remarque : Il est recommandé de créer le projet δ^{17}O en même temps que le projet δ^{2}H et δ^{18}O. De cette façon, les numéros d’identification du laboratoire “Our Lab ID“ des échantillons des deux projets seront consécutifs, ce qui peut faciliter par la suite leur identification.



Submission: 3/4/2015 Smith, John W-1001 to W-1010 3/4/2015

Purpose: Johns Test Waters for LAS

Location: El Paso aquifer

Sample ID:	Collection Date	Our Lab ID	δ^2H_{VSMOW}, in ‰ Value	Comment	$\delta^{18}O_{VSMOW}$, in ‰ Value	Comment
Sample1		W-1001				
Sample2		W-1002				
Sample3		W-1003				
Sample4		W-1004				
Sample5		W-1005				
Sample6		W-1006				
Sample7		W-1007				
Sample8		W-1008				
Sample9		W-1009				
Sample10		W-1010				

Exemple de projet $\delta^{18}O$ et δ^2H depuis la page "Project" du LIMS (échantillons pas encore analysés).

Submission: 3/4/2015 Smith, John W-1011 to W-1020 3/4/2015

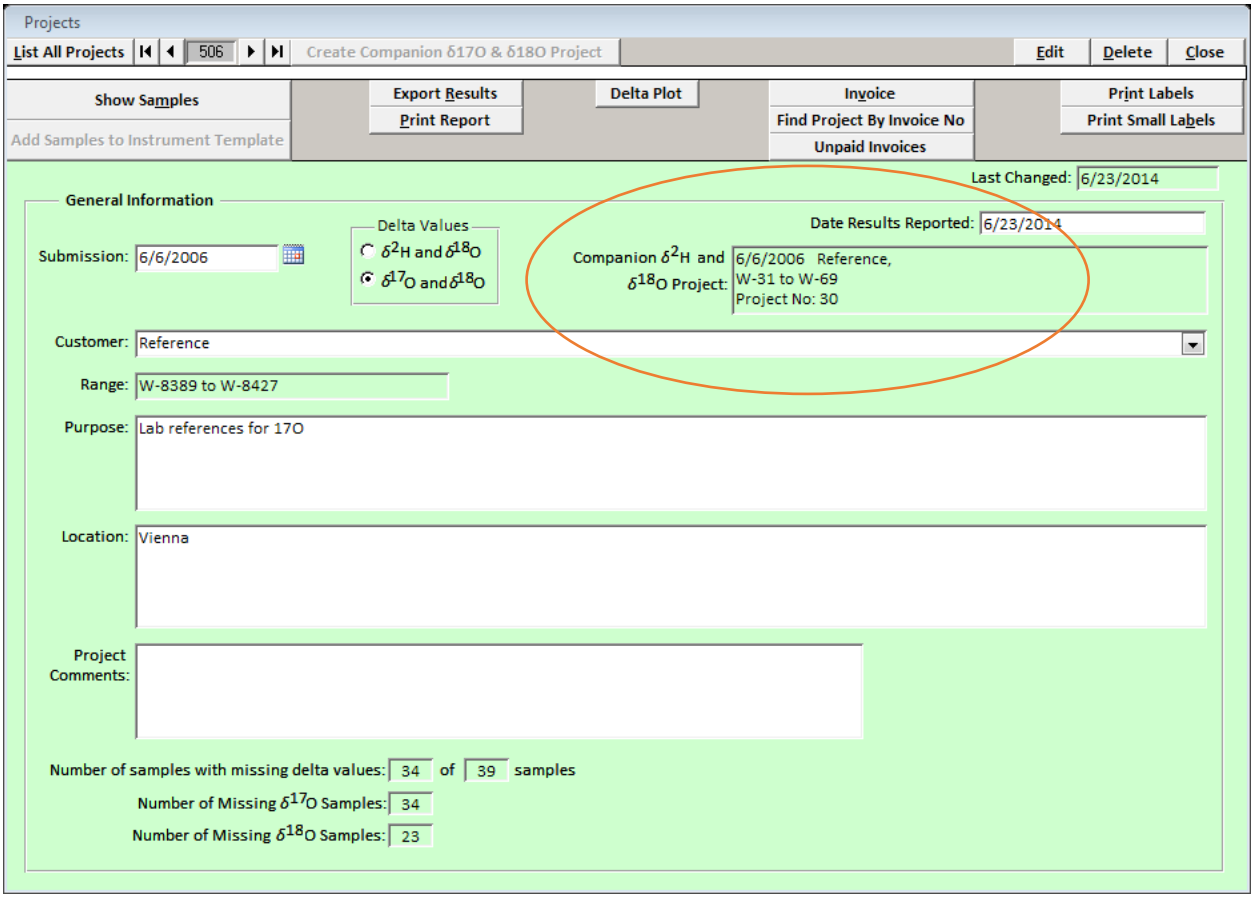
Purpose: Johns Test Waters for LAS

Location: El Paso aquifer

Sample ID:	Collection Date	Our Lab ID	$\delta^{17/16}O_{VSMOW}$, in ‰ Value	Comment	$\delta^{18}O_{VSMOW}$, in ‰ Value	Comment
Sample1		W-1011				
Sample2		W-1012				
Sample3		W-1013				
Sample4		W-1014				
Sample5		W-1015				
Sample6		W-1016				
Sample7		W-1017				
Sample8		W-1018				
Sample9		W-1019				
Sample10		W-1020				

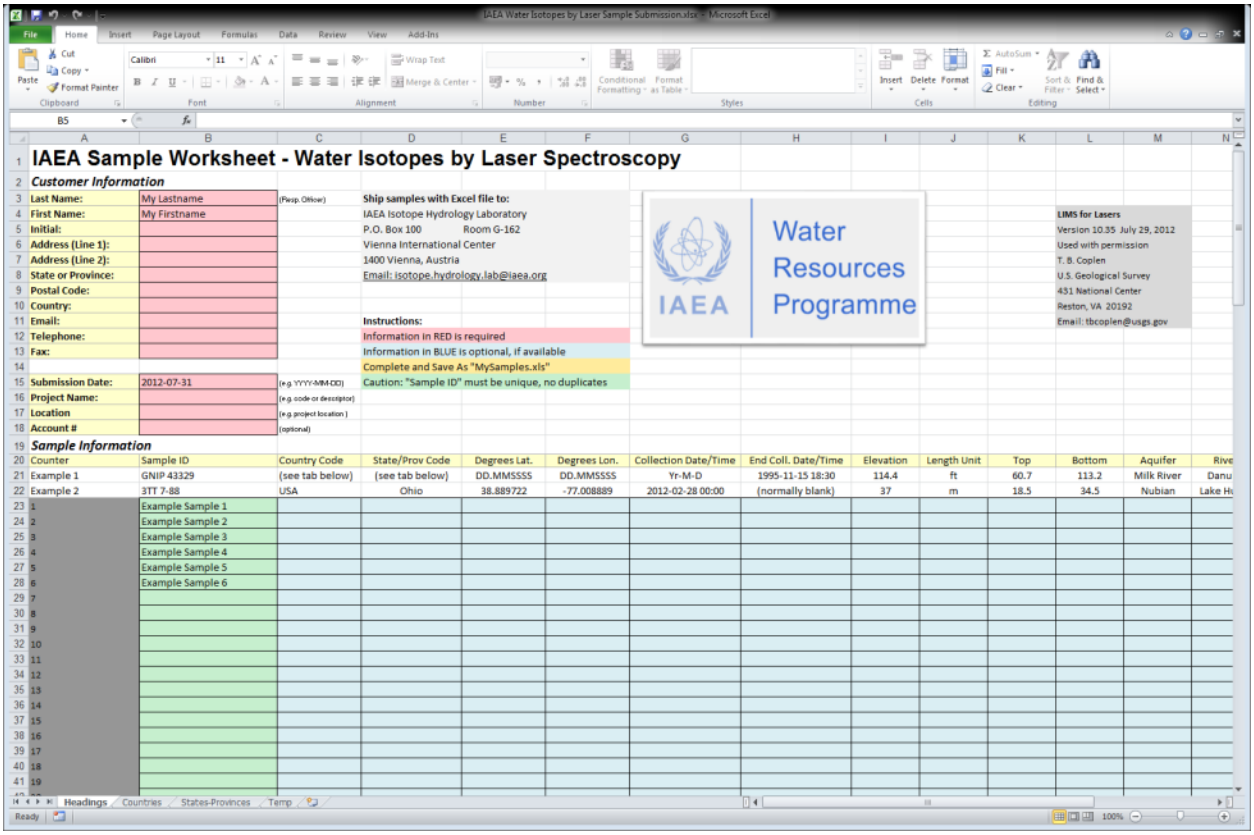
Exemple de projet complémentaire $\delta^{17}O$ depuis la page "Project" du LIMS (échantillons pas encore analysés).

Le suivi du projet complémentaire $\delta^{17}O$ se fait à partir de la page "Project". Par exemple, pour le projet créé précédemment, la fenêtre "Project" montre la gamme d'identifiants des échantillons du projet complémentaire ("Range") et du projet δ^2H et $\delta^{18}O$ ("$\delta^{18}O$ Project"). Les valeurs $\delta^{18}O$ sont automatiquement mises à jour à partir du projet δ^2H et $\delta^{18}O$.


Projects
List All Projects
506
Create Companion δ17O & δ18O Project
Edit
Delete
Close
Show Samples
Add Samples to Instrument Template
Export Results
Print Report
Delta Plot
Invoice
Find Project By Invoice No
Unpaid Invoices
Print Labels
Print Small Labels
Last Changed: 6/23/2014
General Information
Date Results Reported: 6/23/2014
Submission: 6/6/2006
Delta Values
δ2H and δ18O
δ17O and δ18O
Companion δ2H and δ18O Project:
6/6/2006 Reference,
W-31 to W-69
Project No: 30
Customer: Reference
Range: W-8389 to W-8427
Purpose: Lab references for 17O
Location: Vienna
Project Comments:
Number of samples with missing delta values: 34 of 39 samples
Number of Missing δ17O Samples: 34
Number of Missing δ18O Samples: 23

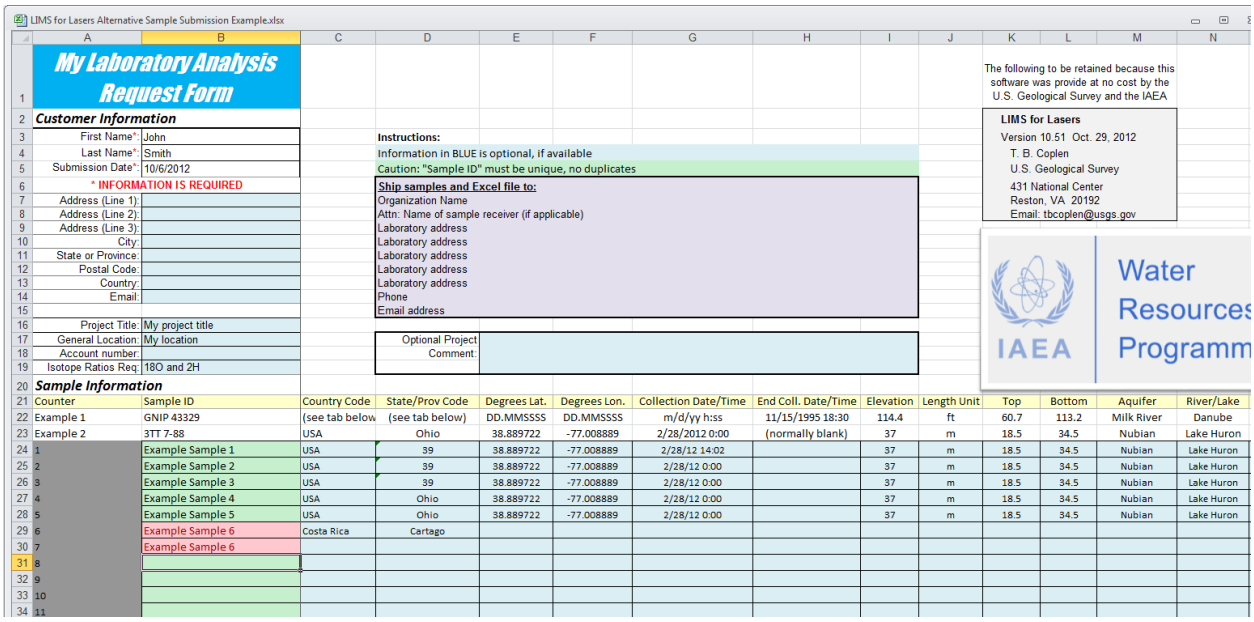
6.5 Importer un nouveau projet à partir d'Excel

Il est recommandé d'importer un fichier Excel contenant toutes les informations fournies par le client pour créer un nouveau projet. Le fait que le client remplisse le formulaire et fournisse les noms des échantillons et les données via un fichier Excel (qui peut être envoyé par courriel ou CD) en même temps que les échantillons d'eau permet de gagner du temps et d'éliminer les erreurs de transcription. Un modèle de liste d'échantillons modifiable par l'utilisateur est disponible sur les pages web de l'USGS et de l'AIEA (Chapitre 3.1). Le fichier Excel le plus récent de l'AIEA pour lister les échantillons est présenté ci-dessous à titre d'exemple :



Un autre exemple (voir ci-dessous) est disponible sur :
http://isotopes.usgs.gov/research/topics/lims.html.

Les deux fichiers intègrent une mise en forme conditionnelle pour identifier les doublons de noms d'échantillons (voir les deux cellules roses dans l'exemple ci-dessous). Les modèles Excel de l'AIEA et de l'USGS peuvent être facilement modifiés pour répondre aux besoins spécifiques de chaque laboratoire.



LIMS for Lasers Alternative Sample Submission Example.xlsx

My Laboratory Analysis Request Form

The following to be retained because this software was provide at no cost by the U.S. Geological Survey and the IAEA

LIMS for Lasers
Version 10.51 Oct. 29, 2012
T. B. Coplen
U.S. Geological Survey
431 National Center
Reston, VA 20192
Email: tbcoplen@usgs.gov

Customer Information

First Name*:	John
Last Name*:	Smith
Submission Date*:	10/6/2012
* INFORMATION IS REQUIRED	
Address (Line 1):	
Address (Line 2):	
Address (Line 3):	
City:	
State or Province:	
Postal Code:	
Country:	
Email:	
Project Title:	My project title
General Location:	My location
Account number:	
Isotope Ratios Req:	18O and 2H

Instructions:
Information in BLUE is optional, if available
Caution: "Sample ID" must be unique, no duplicates

Ship samples and Excel file to:
Organization Name
Attn: Name of sample receiver (if applicable)
Laboratory address
Laboratory address
Laboratory address
Laboratory address
Laboratory address
Phone
Email address

Optional Project Comment:

IAEA Water Resources Programm

Sample Information

Counter	Sample ID	Country Code	State/Prov Code	Degrees Lat.	Degrees Lon.	Collection Date/Time	End Coll. Date/Time	Elevation	Length Unit	Top	Bottom	Aquifer	River/Lake
Example 1	GNIP 43329	(see tab below	(see tab below)	DD.MMSSSS	DD.MMSSSS	m/d/yy h:ss	11/15/1995 18:30	114.4	ft	60.7	113.2	Milk River	Danube
Example 2	3TT 7-88	USA	Ohio	38.889722	-77.008889	2/28/2012 0:00	(normally blank)	37	m	18.5	34.5	Nubian	Lake Huron
1	Example Sample 1	USA	39	38.889722	-77.008889	2/28/12 14:02		37	m	18.5	34.5	Nubian	Lake Huron
2	Example Sample 2	USA	39	38.889722	-77.008889	2/28/12 0:00		37	m	18.5	34.5	Nubian	Lake Huron
3	Example Sample 3	USA	39	38.889722	-77.008889	2/28/12 0:00		37	m	18.5	34.5	Nubian	Lake Huron
4	Example Sample 4	USA	Ohio	38.889722	-77.008889	2/28/12 0:00		37	m	18.5	34.5	Nubian	Lake Huron
5	Example Sample 5	USA	Ohio	38.889722	-77.008889	2/28/12 0:00		37	m	18.5	34.5	Nubian	Lake Huron
6	Example Sample 6	Costa Rica	Cartago										
7	Example Sample 6												
8													
9													
10													
11													

Importer et créer un nouveau projet à partir d'un modèle Excel

1. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "Import a New Project from Excel Submission".
2. Dans la boîte de dialogue Windows, rechercher et double cliquer sur le fichier Excel contenant la liste d'échantillons à importer.
3. Une boîte de dialogue de confirmation indiquera le nombre d'échantillons et la plage d'identifiants "W-nombre" attribuée aux échantillons. Cliquer sur "OK".
4. Une autre boîte de dialogue demandera si la création d'un projet complémentaire pour $\delta^{17}O$ est souhaitée (accepter ou refuser).
5. Le nouveau projet apparaîtra sous "View Projects".

Rappel *:* Avant d'importer les données, s'assurer que le client a été ajouté et que le nom et le prénom dudit client *correspondent exactement* à ceux du fichier Excel (voir chapitre 6.1).

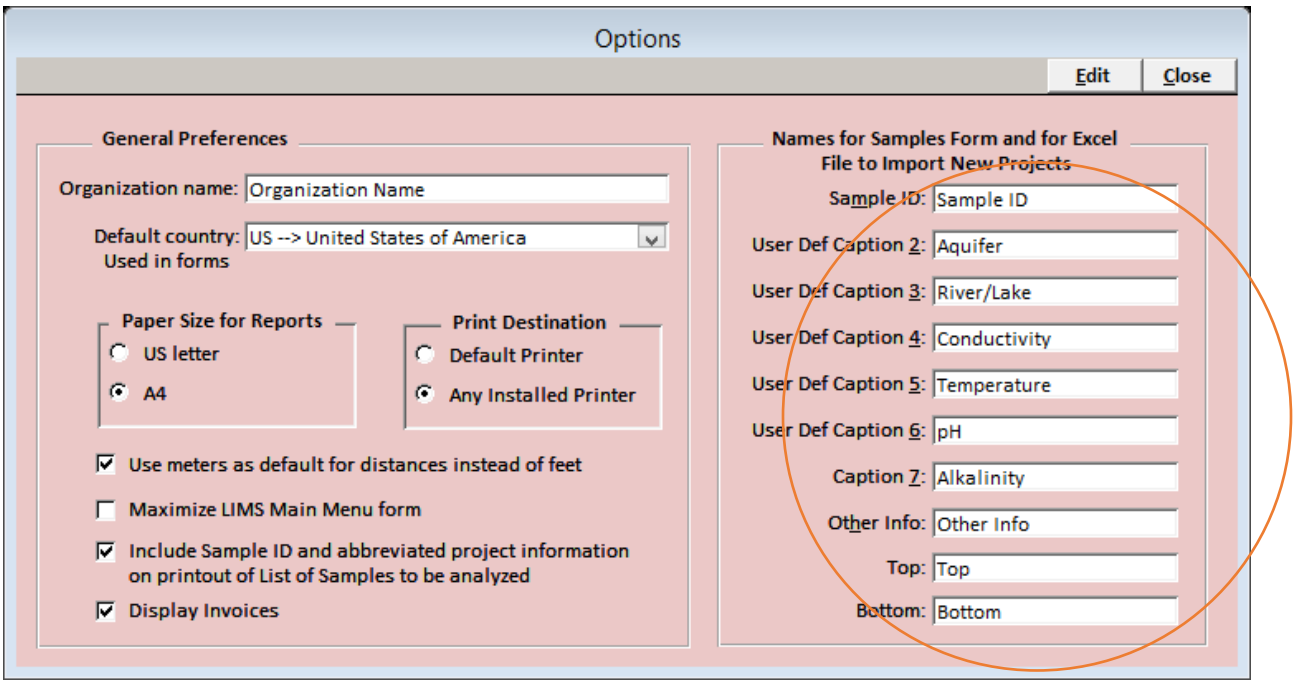
6.6 Personnaliser les modèles Excel

Un moyen utile d'importer de nouveaux projets dans le LIMS consiste à utiliser des modèles de liste d'échantillons Excel personnalisés pour chaque client.

Les modèles Excel *LIMS pour Lasers* modifiables "non-protégés" sont disponibles sur les liens web du chapitre 3.1. Ces fichiers Excel peuvent être édités et modifiés en fonction des besoins du laboratoire en terme d'information sur les échantillons et graphiques.

Toute modification des en-têtes dans le modèle Excel de liste d'échantillons nécessitera également des modifications des champs d'options dans le *LIMS pour Lasers 2015*. En effet, les en-têtes dans le modèle Excel doivent correspondre aux champs renseignés dans le *LIMS pour Lasers 2015*.

Sur la page d'accueil, cliquer sur "Special Features", puis cliquer sur le bouton "Options". Sur le volet droit de la fenêtre se trouve une liste de champs qui peuvent être modifiés par l'utilisateur et utilisés dans le modèle Excel.



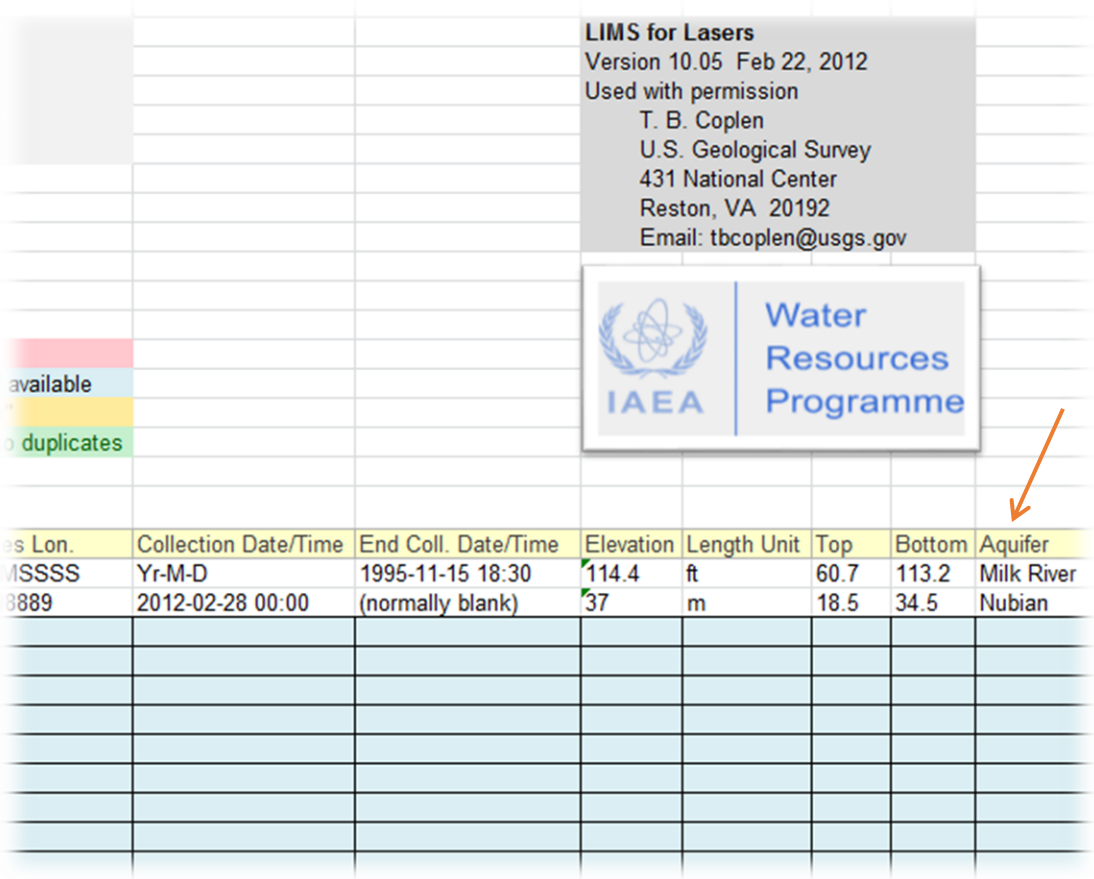
Pour modifier une en-tête (par exemple Aquifer, Conductivity, pH, etc.) selon les préférences du laboratoire, cliquer sur "Edit" et modifier le champ. Par exemple, "Aquifer" pourrait être remplacé par "Site Name".

Tous les noms de champ ne sont pas obligatoires. *LIMS pour Lasers 2015* ne nécessite que l'ID échantillon ("Sample ID") dans cette liste. Si l'information du champ 7 (exemple "Alkalinity")

n’est pas nécessaire, supprimer “Alkalinity“ du champ “Caption 7“ et supprimer la colonne “Alkalinity“ du modèle Excel. Une fois toutes les modifications terminées, cliquer sur “Save” et “Close”. LIMS s’attend à ce que les noms des champs correspondent avec les noms des en-têtes du modèle Excel personnalisé.

Modification des en-têtes dans le modèle Excel de liste d’échantillons

Ouvrir le modèle Excel de liste d’échantillons “non protégé” et rechercher les noms de champs facultatifs correspondants à modifier. Dans cet exemple, l’en-tête “Aquifer” peut être remplacé par “Site Name”:



Important : S’assurer que les en-têtes du modèle Excel correspondent *exactement* à ceux des champs d’options renseignés dans le *LIMS pour Lasers 2015* sinon l’importation des données échouera. En ce qui concerne les champs facultatifs vides dans *LIMS pour Lasers 2015,* il suffit de supprimer la colonne correspondante dans le modèle Excel de liste d’échantillons.

Attention ! Il n’est pas recommandé de changer régulièrement les en-têtes. Il est recommandé de faire un modèle de liste d’échantillons avec toutes les informations nécessaires et de ne pas le modifier.

Remarque : Le logo *LIMS pour Lasers 2015* illustré dans la figure ci-dessus doit être conservé dans les feuilles de calcul pour des raisons juridiques, car ce logiciel est fourni gratuitement par L’U.S. Geological Survey et l’AIEA. Les feuilles de calcul sans logo ne peuvent pas être importées.

Protéger le modèle de liste d’échantillons

L’expérience a montré que les modèles de liste d’échantilllons Excel sont souvent modifiés par les clients (par exemple, les clients peuvent essayer de supprimer ou d’ajouter des colonnes, coller des formats de cellule incorrects, coller dans une nouvelle feuille de calcul, etc.), ce qui peut entraîner des échecs lors de l’importation du fichier dans *LIMS pour Lasers 2015*.

Pour cette raison, le modèle de liste d’échantillons final fourni doit être “protégé” pour permettre aux clients de ne remplir que les champs requis par le laboratoire. La protection des cellules d’Excel n’est pas infaillible, le laboratoire doit donc fournir des instructions explicites aux clients pour son utilisation.

Pour aider à protéger le modèle Excel de liste d’échantillons du laboratoire :

1. Dans Excel 2007/10, cliquer sur l’onglet “Revision”
2. Cliquer sur “Protéger la feuille” – Entrer un nouveau mot de passe (et l’enregister).
3. Enregister le fichier, envoyer le fichier aux clients.
4. Les clients peuvent ajouter les informations requises par le LIMS relatives à leurs échantillons dans les champs correspondants. Tous les autres champs sont verrouillés pour empêcher l’ajout, sauf si le mot de passe est renseigné.

6.7 Conseils pour réussir son modèle de liste d'échantillons Excel

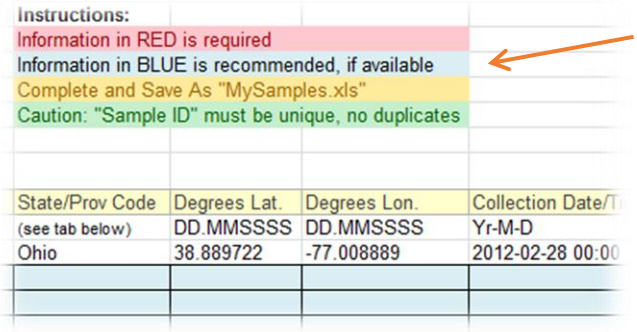
Sur la base de notre expérience avec des centaines de clients, voici quelques conseils pour utiliser, sans causer d'erreurs, des modèles de liste d'échantillons Excel :

Au laboratoire

- Télécharger l'un des modèles Excel non protégé de liste d'échantillons pour ajouter/modifier les informations nécessaires (adresse, logo du laboratoire etc.)
- S'assurer que les champs facultatifs modifiés dans Excel correspondent *exactement* aux options incluses dans le LIMS.
- Protéger le modèle Excel avec un mot de passe avant de l'envoyer au client.
- Tester le nouveau modèle Excel avec des données factices pour s'assurer que l'importation des données fonctionne correctement.
- **Ne jamais** combiner des échantillons de différents clients dans un seul projet – cela créera de la confusion.

Pour les clients

- Envoyer la feuille de calcul protégée par courriel aux clients.
- Recommander aux clients de conserver une copie de sauvegarde du modèle Excel d'origine pour les prochains échantillons.
- Les clients doivent renseigner leurs coordonnées et utiliser "Enregistrer sous", puis renommer le document avec un nom plus explicite.
- Le modèle de liste d'échantillons Excel doit accompagner les échantillons d'eau envoyés au laboratoire (sur CD, clé USB ou envoyé par courriel).
- Il est recommandé d'inclure une copie imprimée de la feuille de calcul Excel avec la liste des échantillons d'eau.
- Les *informations minimales* requisent sont le nom, le prénom, la date, et l'ID de l'échantillon.



Remarque pour les utilisateurs de LIMS v.9 : *LIMS pour Lasers 2015* ne nécessite pas d'informations provenant des codes de type d'échantillon ("Media Code") – Le code 1 est automatiquement attribué aux échantillons d'eau pour analyse de δ^{2}H et δ^{18}O, et le code 1017 aux échantillons d'eau pour analyse de δ^{17}O.

6.8 Imprimer les étiquettes pour les flacons et les fioles

Impression de grandes étiquettes pour les flacons d'échantillons

LIMS pour Lasers 2015 peut imprimer de grandes étiquettes (format Avery ou équivalent) à coller sur les flacons contenant les échantillons d'eau. Cela permet au personnel de laboratoire d'identifier et d'organiser facilement les échantillons d'eau.

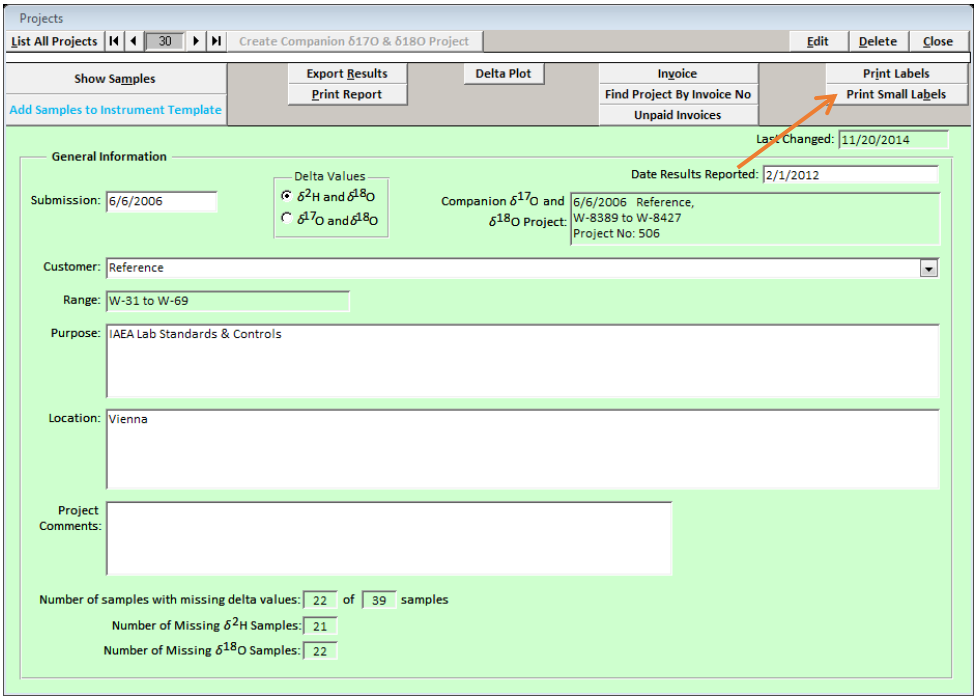
1. Dans la fenêtre "Project" du client, cliquer sur "Print Labels", puis cliquer sur "Yes".
2. Le nombre par défaut d'étiquettes à imprimer est 1 (selectionner 2 (ou plus) en cas de duplicata).
3. S'assurer que l'imprimante a le bon format d'étiquette renseigné - 30 ou 21 étiquettes par feuille (respectivement, format lettre Avery 5260 ou format lettre Avery L7160 A4 Size, ou équivalent). Le format d'étiquette doit correspondre au format du papier dans les options LIMS (Letter / A4). Cliquer sur "Print".
4. Coller les étiquettes sur les échantillons d'eau correspondants.

Impression de petites étiquettes pour les fioles pour l'analyse laser

LIMS pour Lasers 2015 peut également imprimer des étiquettes de petite taille à placer sur les fioles de 2-mL utilisées par l'échantillonneur automatique de l'instrument laser.

1. Dans la fenêtre "Project" du client, cliquer sur "Print Small Labels", puis cliquer sur "Yes".
2. Le nombre par défaut d'étiquettes à imprimer est 1 (selectionner 2 (ou plus) en cas de duplicata).
3. S'assurer que l'imprimante a le bon format d'étiquette renseigné - 80 ou 84 étiquettes par feuille (respectivement, format lettre Avery 5267 ou format A4 Avery L7656, ou équivalent). Cliquer sur "Print".
4. Coller les étiquettes sur les fioles correspondantes (vous pouvez également écrire les ID échantillons ("W") directement sur les fioles avec un marqueur permanent).

Conseil : Il est plus facile d'écrire directement sur les fioles avec un marqueur permanant l'ID de chaque échantillon.



W-1001 Sample1	**W-1002** Sample2	**W-1003** Sample3	**W-1004** Sample4
W-1005 Sample5	**W-1006** Sample6	**W-1007** Sample7	**W-1008** Sample8
W-1009 Sample9	**W-1010** Sample10		

Exemple d'impression de petites étiquettes format Avery.

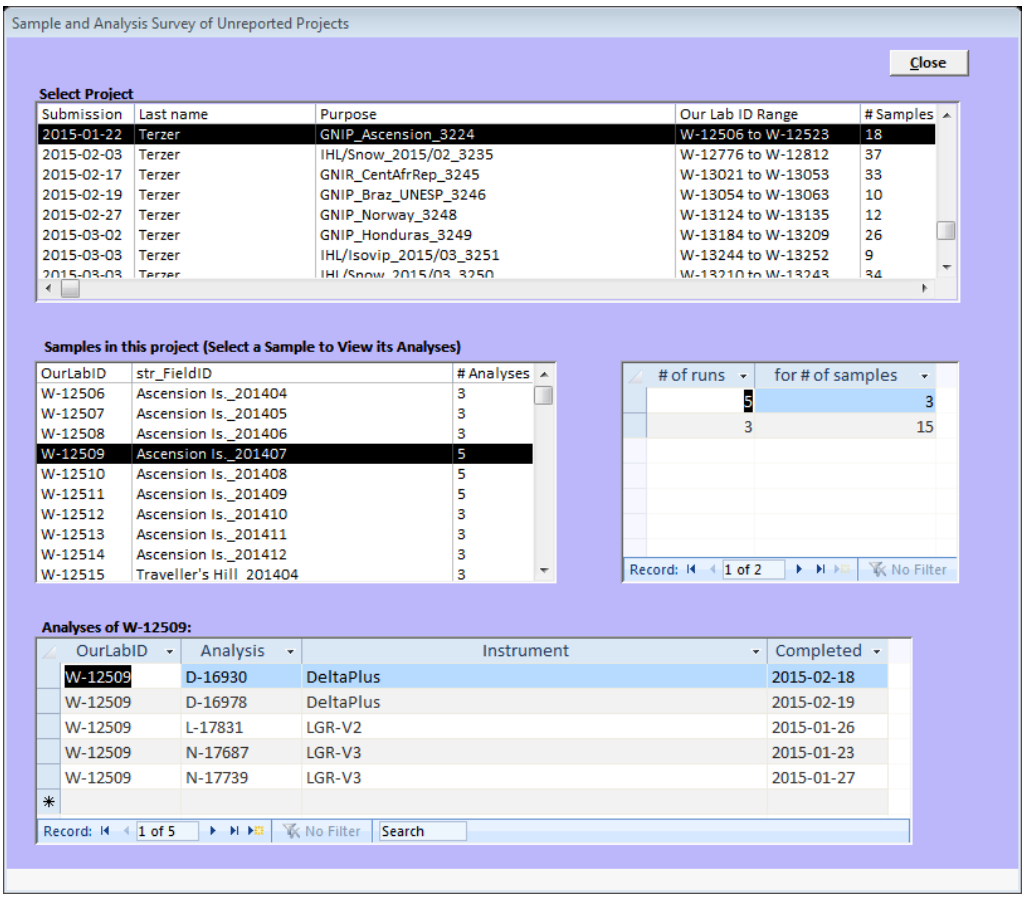
Exemple : petite étiquette format Avery collée sur une fiole de 2-mL.

6.9 Recherche de projets incomplets

Pour les laboratoires qui analysent des échantillons avec plusieurs instruments (par exemple, des spectromètres lasers et des spectromètres de masse), il est facile, pour les projets incomplets, de perdre le fil sur l'instrument utilisé pour réaliser les analyses, le nombre d'échantillons en attente d'analyse ou à réanalyser.

LIMS pour Lasers 2015 permet à l'utilisateur d'identifier rapidement les échantillons en attente d'analyse et de déterminer si des réanalyses sont nécessaires. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "Sample and Analysis Survey of Unreported Projects". Dans la fenêtre qui s'ouvre (voir ci-dessous), la liste des projets incomplets s'affiche (par exemple, échantillons non analysés, projet partiellement terminé, ou résultats finaux non enregistrés). Les volets du milieu et du bas présentent la liste d'échantillons de chaque projet, le nombre d'analyses effectuées sur chaque échantillon (par exemple si le laboratoire applique une politique de double analyse), et sur quel instrument les échantillons ont été analysés.

Dans l'exemple ci-dessous, l'échantillon W-12509 a été mesuré 5 fois (volet inférieur) sur trois instruments différents (préfixes L, N, D). Le volet du milieu à droite indique que sur les 18 échantillons du projet, 15 ont été analysés 3 fois et 3 ont été analysés 5 fois.



Capture d'écran du panneau de suivi des projets incomplets

7 Mesure isotopique des standards

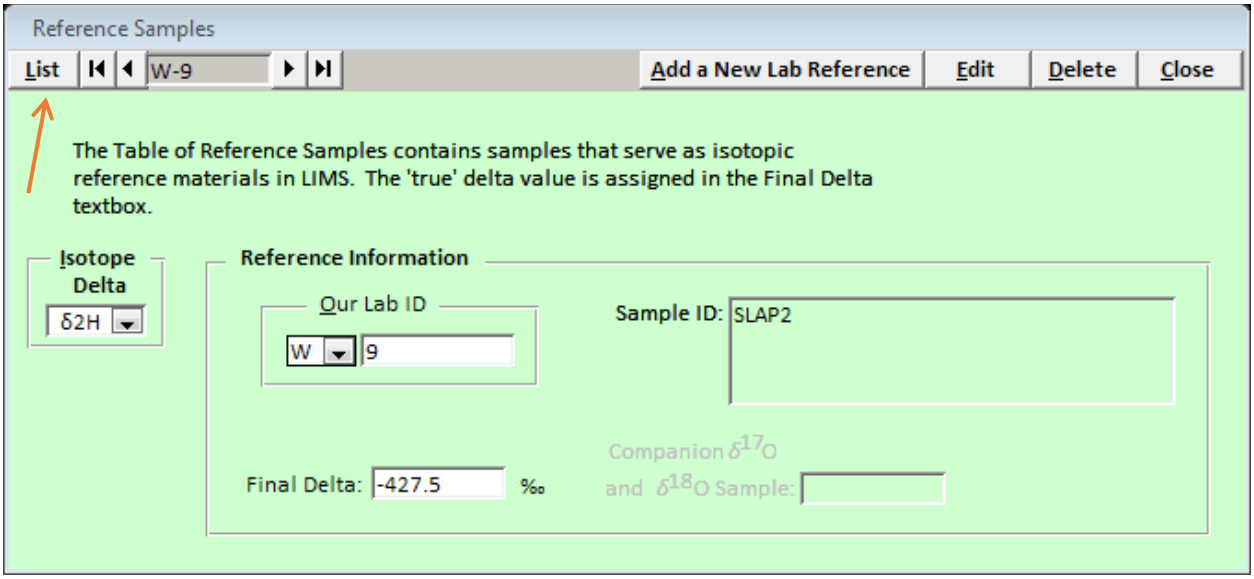
7.1 Standards isotopiques internationaux et internes

LIMS pour Lasers 2015 est fourni avec des projets prédéfinis pour les standards internationaux et pour les standards internes au laboratoire à usage quotidien, qui sont utilisés pour normaliser les résultats analytiques des échantillons d'eau.

Standards internationaux (VSMOW/2, SLAP/2)

Pour accéder au tableau des valeurs isotopiques attribuées aux standards de référence internationaux :

1. Sur la page d'accueil du LIMS, ouvrir "Special Features"
2. Cliquer sur "Assign Lab References"
3. Cliquer sur "List" (en haut à gauche) pour voir les valeurs δ des standards internationaux

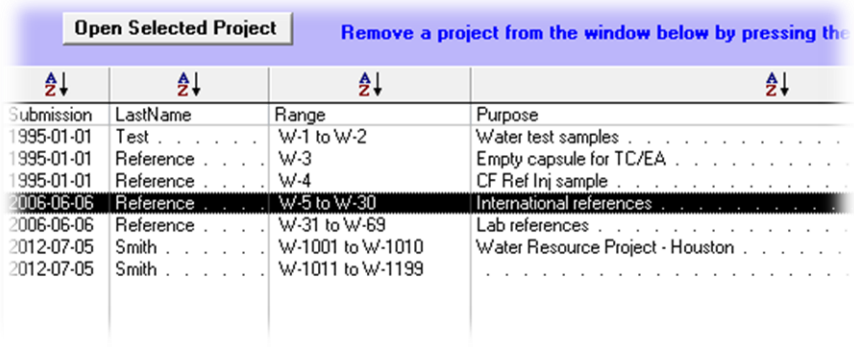


Exemple : SLAP2 a l'ID de laboratoire "W-9" et une valeur δ^2H égale à –427.5 ‰

Noter que *LIMS pour Lasers 2015* suit les recommandations du Système International d'Unités (SI). Lors de l'utilisation de % ou ‰, il doit y avoir un espace entre le nombre et le symbole (voir la section 5.3.7 de la 8ème brochure SI)[5]. Par conséquent, la valeur de δ^2H assignée au standard international SLAP2 est -427.5 ‰.

Noter que les mesures des standards internationaux se trouvent dans le projet "International References" et que le nom du client par défaut est "Reference". Il existe 25 emplacements pour les standards d'eau liquide internationaux actuels et futurs (W-5 to W-30).

Remarque : Il n'y a actuellement aucun standard international pour $\delta^{17}O$. L'ajout de $\delta^{17}O$ nécessite que l'utilisateur crée un projet complémentaire au projet "International References" (voir Chapitre 6.4).



Submission	LastName	Range	Purpose
1995-01-01	Test	W-1 to W-2	Water test samples
1995-01-01	Reference	W-3	Empty capsule for TC/EA
1995-01-01	Reference	W-4	CF Ref Inj sample
2006-06-06	Reference	W-5 to W-30	International references
2006-06-06	Reference	W-31 to W-69	Lab references
2012-07-05	Smith	W-1001 to W-1010	Water Resource Project - Houston
2012-07-05	Smith	W-1011 to W-1199	

7.2 Ajouter et modifier des standards internes

Les standards internes (ou standards de laboratoire) sont utilisés quotidiennement pour normaliser les valeurs δ des échantillons d'eau analysés à l'échelle VSMOW-SLAP[6]. Il incombe à chaque laboratoire d'obtenir et de maintenir des standards internes appropriés et de s'assurer qu'ils sont régulièrement calibrés par rapport à l'échelle VSMOW/2-SLAP/2 (voir annexes).

LIMS pour Lasers 2015 est fourni avec plus de 35 emplacements pour les standards internes dans le projet "Lab References" du client "Reference". Les standards internes ont des ID LIMS pré-attribués allant de W-31 à W-69 (voir figure ci-dessus). L'utilisateur peut modifier ou ajouter de nouveaux standards internes dans ce projet.

Noter que la version par défaut de *LIMS pour Lasers 2015* n'a pas de valeurs δ attribuées par défaut pour les standards internes dans le tableau de référence. Pour attribuer des valeurs δ connues, il est nécessaire d'éditer les noms des standards internes puis d'ajouter leurs valeurs δ dans la table de référence du *LIMS pour Lasers 2015*.

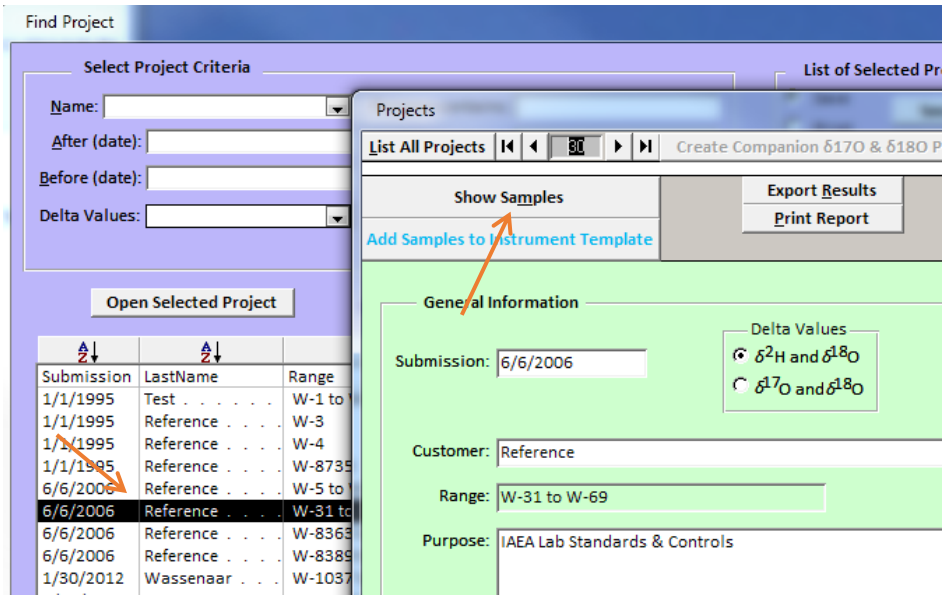
Par exemple, il est possible d'ajouter un nouveau standard interne avec une composition isotopique plus enrichie en isotopes lourds ("High Standard"), un standard interne avec une composition isotopique plus appauvrie en isotopes lourds ("Low Standard") et un standard de contrôle ("Control") dans la table de références. Ces standards ont les valeurs δ suivantes (par rapport à VSMOW) :

High Standard	$\delta^{18}O$ = –0.07 ‰	$\delta^{2}H$ = –4.1 ‰	$\delta^{17}O$ = -0.2
Low Standard	$\delta^{18}O$ = –24.76 ‰	$\delta^{2}H$ = –189.2 ‰	$\delta^{17}O$ = -14.2
Control	$\delta^{18}O$ = –999 ‰	$\delta^{2}H$ = non attribué	

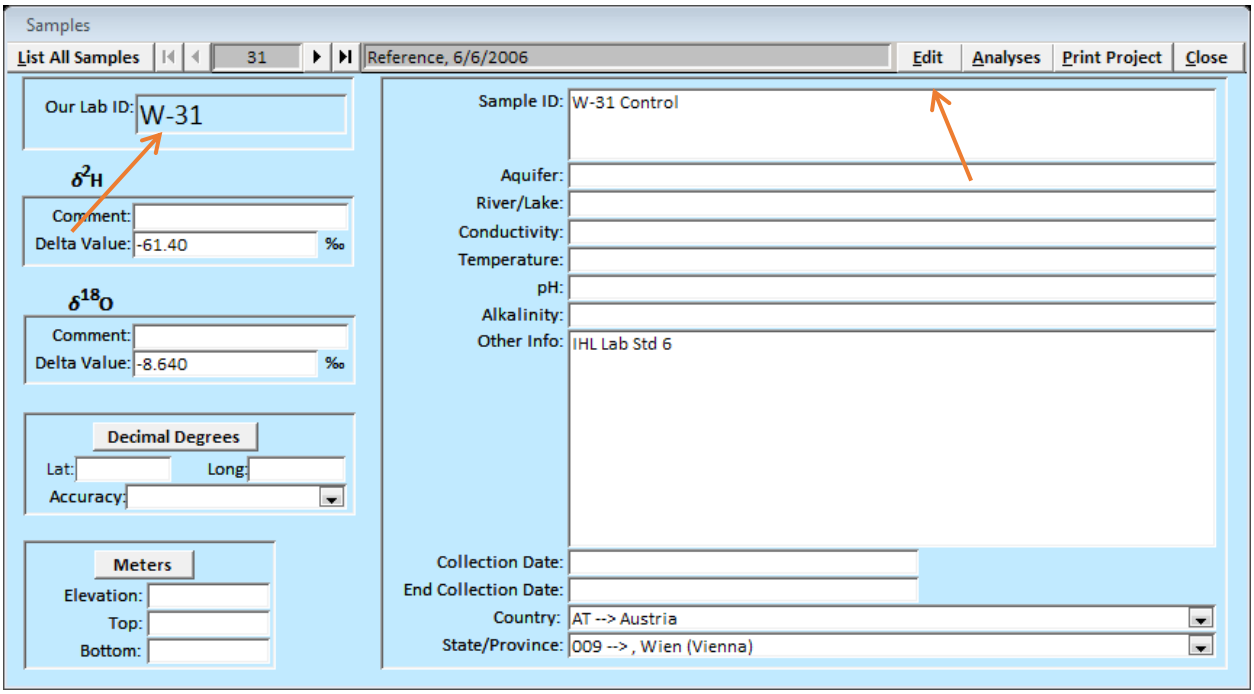
Remarque : La valeur $\delta^{18}O$ du standard de contrôle est –999 ‰, ce qui signifie que la valeur $\delta^{18}O$ de ce standard est nulle. Aucune valeur $\delta^{2}H$ ne doit lui être attribuée. Comme les valeurs du standard de contrôle sont nulles, *LIMS pour Lasers 2015* n'utilisera pas ce standard pour normaliser les analyses lorsqu'il est inclu dans la séquence analytique. Les valeurs δ du standard de contrôle n'ont pas d'importance, bien qu'il soit recommandé que les standards de contrôle aient des valeurs $\delta^{2}H$ et $\delta^{18}O$ comprises dans la gamme de valeurs couverte par le "High Standard" et le "Low Standard". L'utilisation d'un standard de contrôle est nécessaire pour suivre l'évolution du QA/QC du laboratoire.

Tout d'abord, dans cet exemple, pour les standards internes et le standard de contrôle, il faut modifier et renommer 3 "pre-assigned placeholders" avec leurs vrais noms ou ID comme décrit ci-dessus. Le nom "High Standard" est attribué à W-31, "Low Standard" à W-32, et "Control" à W-33.

1. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "View Projects".
2. Double cliquer sur le projet nommé "Lab References".
3. Cliquer sur "Show Project Samples".
4. Ouvrir le premier échantillon du projet ; dans ce cas il s'agit de W-31.
5. Cliquer sur le bouton "Edit".
6. Le champ "Sample ID" est mis en surbrillance – supprimer et remplacer "My laboratory ref 1" par "High Standard". Ne pas remplir les autres champs (Ne pas saisir les valeurs δ!).
7. Cliquer sur "Save".
8. Cliquer à nouveau sur le bouton "List All Samples" et choisir W-32 dans le menu déroulant.
9. Cliquer sur "Edit", supprimer et remplacer "My laboratory ref 2" par "Low Standard".
10. Cliquer sur "Save".
11. Cliquer à nouveau sur le bouton "List All Samples" et choisir W-33 dans le menu déroulant.
12. Cliquer sur "Edit", supprimer et remplacer "My laboratory ref 3" par "Control".
13. Cliquer sur "Save". Ces trois échantillons sont désormais renommés dans le LIMS.
14. Cliquer sur "Close" pour revenir à la page d'accueil du LIMS.



Projet "References" avec ID de laboratoire de W-31 à W-69 pour les standards internes AIEA.



Informations d'entrée pour l'échantillon W-31 à modifier dans "My Laboratory Standard 1.

Remarque : Pour créer un projet pour l'analyse δ^{17}O des standards internes, il faut d'abord créer un projet complémentaire (voir Chapitre 6.4). Les "W" du projet δ^{17}O diffèrent de ceux du projet δ^{18}O et δ^{2}H. Voir l'exemple dans la figure suivante :

Submission	LastName	Range	Purpose
1995-01-01	Reference	W-4	Reference Gas Proxy for Lasers - Do not delete
2012-09-27	Test	W-1 to W-2	Test or Dummy Samples
2012-09-27	Reference	W-3	Wash and Conditioning Sample
2012-09-27	Reference	W-5 to W-30	International References
2012-09-27	Reference	W-31 to W-69	Lab References
2012-09-27	Reference	W-70 to W-108	Lab References for 17O
2015-03-04	Smith	W-1001 to W-1010	Johns Test Waters for LAS

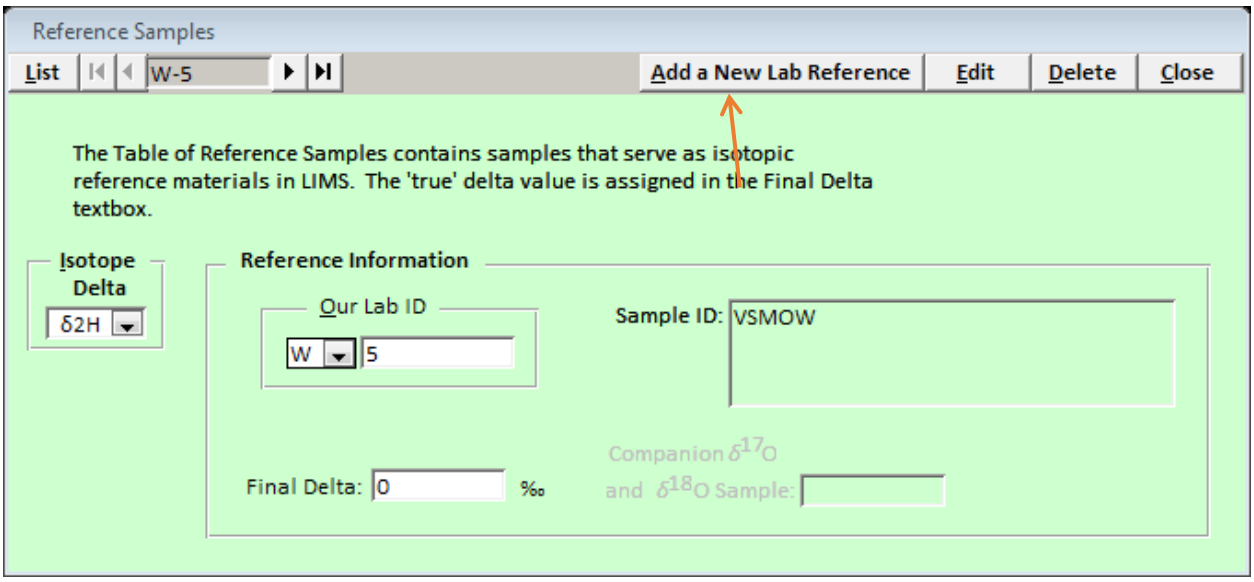
7.3 Attribuer les valeurs δ aux standards internes

Les valeurs connues de δ doivent être attribuées aux standards et il faut préciser dans le LIMS le standard utilisé comme standard de contrôle. Actuellement, il n'est pas possible d'attribuer une incertitude aux valeurs des standards dans le LIMS.

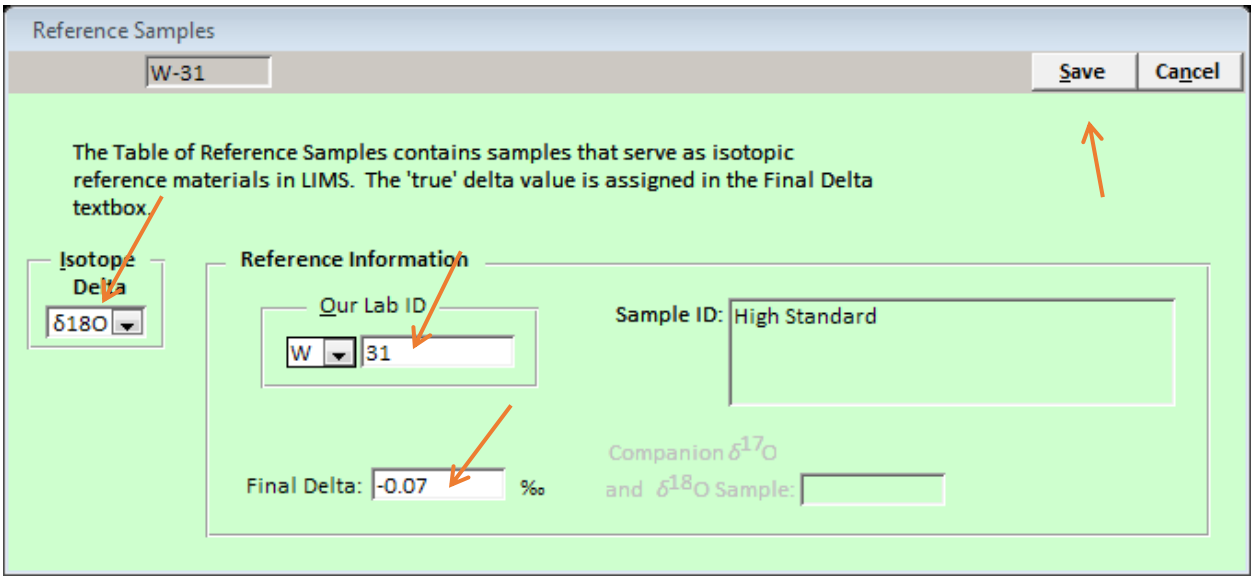
1. Sur la page d'accueil du LIMS, ouvrir "Special Features"
2. Cliquer sur "Assign Lab References"

Pour ajouter les valeurs δ^{18}O, δ^{2}H et δ^{17}O du standard "High"

3. Pour ajouter la valeur δ^{18}O du standard "High", cliquer sur "Add a New Lab Reference".



4. Cliquer sur le menu déroulant "Isotope Delta", choisir **"δ^{18}O".**
5. Dans le champ "Our Lab ID", entrer W "31". "High Standard" devrait apparaître dans le champ "Sample ID".
6. Dans le champ "Final Delta", entrer sa valeur, ici –0.07 ‰ pour δ^{18}O comme indiqué dans la section 7.2.
7. Cliquer sur "Save".



8. Ajouter ensuite la valeur de δ^2H; cliquer sur “Add a New Lab Reference”.
9. Cliquer sur le menu déroulant “Isotope Delta” et choisir **“δ^2H”.**
10. Dans le champ “Our Lab ID field“, entrer W “31”. “High Standard” devrait apparaître dans le champ “Sample ID”.
11. Dans le champ “Final Delta”, entrer la valeur, ici–4.1 ‰ pour δ^2H comme indiqué dans la section 7.2..
12. Cliquer sur “Save”.
13. Pour ajouter la valeur δ^{17}O, cliquer sur “Add a New Lab Reference”.
14. Cliquer sur le menu déroulant “Isotope Delta” et choisir **“δ^{17}O”**.
15. Dans le champ “Our Lab ID“, entrer W “70. “High Standard” devrait apparaître dans le champ “Sample ID”.
16. Dans le champ “Final Delta”, entrer sa valeur, ici –0.2 ‰ pour δ^{17}O comme indiqué dans la section 7.2..

Pour ajouter les valeurs δ^{18}O, δ^2H et δ^{17}O du standard “Low“

17. Pour ajouter le standard “Low“, répéter les étapes 3 à 12, mais utiliser W-32, “Low Standard”, δ^{18}O = –24.76 ‰, δ^2H = –189.2 ‰, W-71, δ^{17}O = –14.2 ‰.

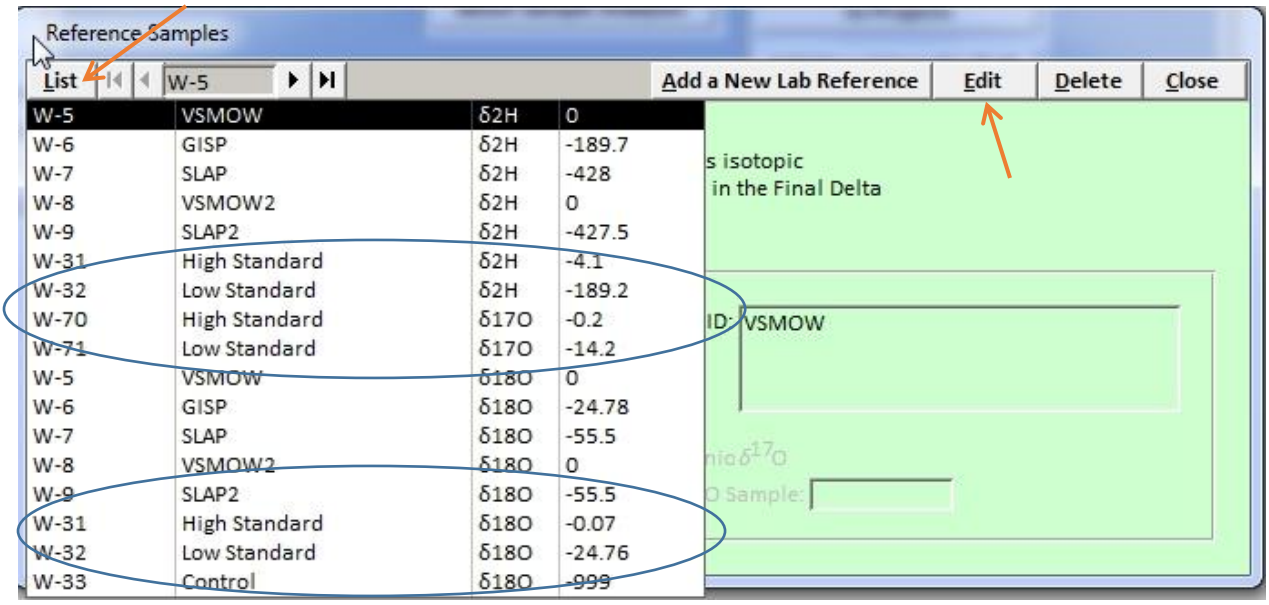
Pour ajouter un standard de contrôle

18. Répéter les étapes 3 à 7, mais utiliser W-33 “Control”
19. Entrer la valeur ^{18}O de –999 ‰ (**rappel :** ne pas ajouter de valeur de δ^2H ou δ^{17}O pour le standard de contrôle)
20. Cliquer sur “Save”
21. Cliquer sur “Close”

Pour consulter la liste nouvellement modifiée des standards internationaux et des standards internes et leurs valeurs *δ* attribuées, aller dans ”Special Features” cliquer sur “Assign Lab References”, puis cliquer sur le bouton “List” en haut à gauche.

La figure ci-dessous montre les standards internationaux, les standards de laboratoire et le standard de contrôle nouvellement ajoutés, classés par type de valeur *δ* et ID de laboratoire “W”.

Pour modifier la valeur *δ* des standards internationaux ou internes, selectionner le standard spécifique et la valeur *δ* spécifique à modifier dans la liste et cliquer sur “Edit”. Puis, entrer la nouvelle valeur *δ* dans le champ “Final Delta“ et cliquer sur “Save”.



Exemple de standards internes et de contrôle nouvellement ajoutés.

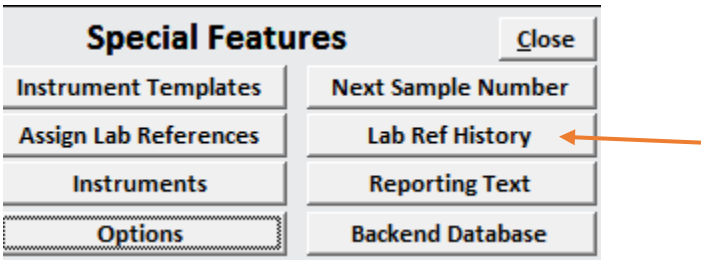
REMARQUE IMPORTANTE CONCERNANT LES VALEURS ATTRIBUEES AUX STANDARDS

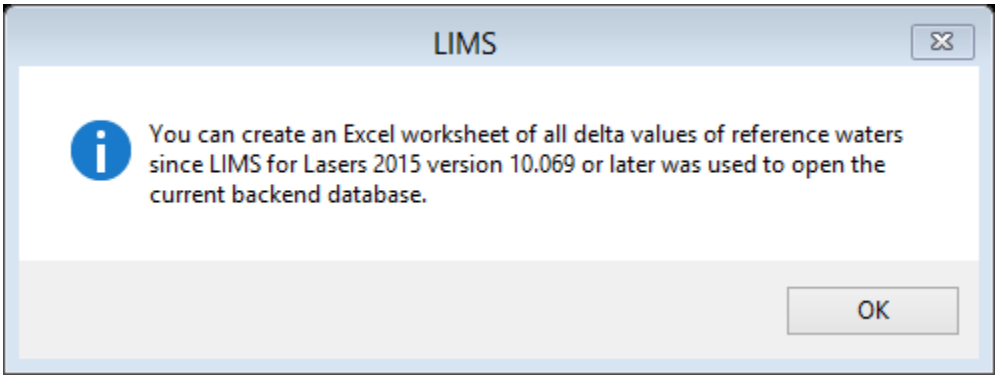
Les valeurs *δ* des standards nouvellement modifiées affectent *seulement les résultats futurs qui n’ont pas encore été normalisés ou stockés*. Les résultats précédemment stockés ou normalisés ne changeront pas rétroactivement ; la normalisation est conservée avec les valeurs *δ* attribuées au moment du traitement des données. Toutes les données précédemment normalisée sont protégées.

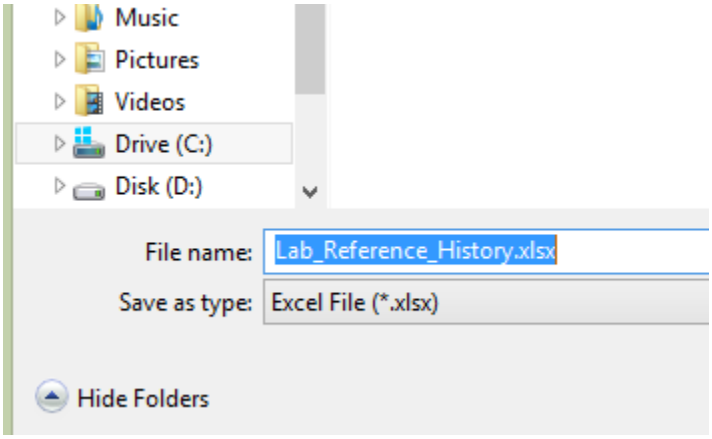
7.4 Surveillance temporelle des standards internes

Un enregistrement de toutes les modifications apportées aux valeurs δ des standards internationaux et internes existe dans le *LIMS pour Lasers 2015* afin d'assurer un suivi sur le long terme des performances du laboratoire.

1. Cliquer sur "Special Features"
2. Cliquer sur le bouton "Lab Ref History"
3. Un fichier Excel est créé et enregistré avec l'historique complet des valeurs δ attribuées aux standards internationaux et internes.







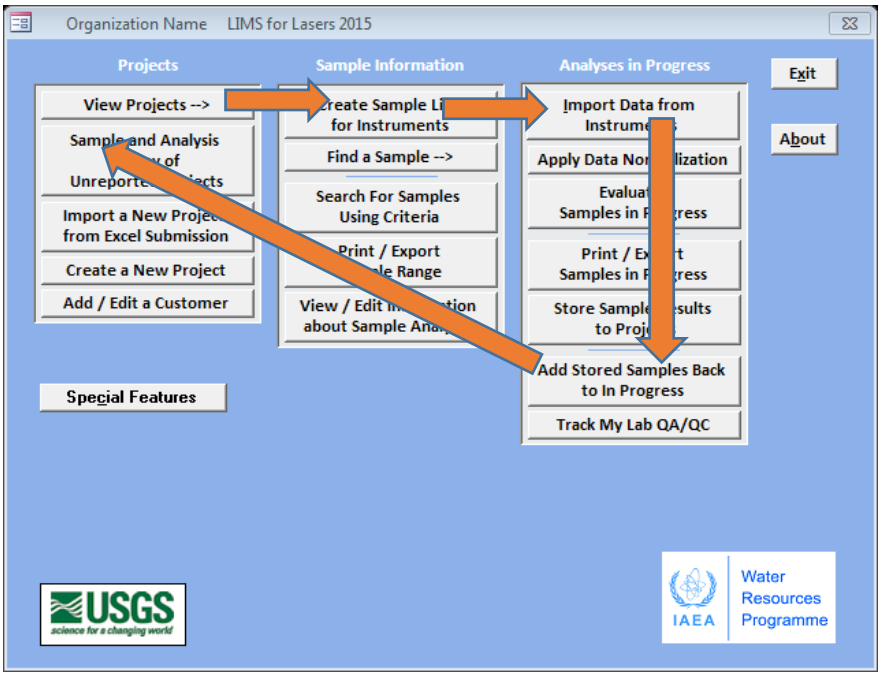
8 Modèles de séquence analytique

8.1 Analyse des échantillons dans LIMS pour Lasers 2015

Après avoir appris à ajouter des clients, leurs projets et la liste d'échantillons dans le *LIMS pour Lasers 2015*, il est désormais possible de préparer et d'analyser les échantillons d'eau sur un instrument laser en utilisant des modèles de séquence analytique ('"*Analysis Template*" ou "*queue*").

L'analyse d'échantillons dans *LIMS pour Lasers 2015* se fait en 9 étapes :

1. Ajouter les échantillons au modèle de séquence analytique de l'instrument "*Analysis Template*".
2. Créer et imprimer la liste pour la préparation des échantillons (par exemple pour remplir les fioles avec les échantillons) et transférer la séquence analytique à l'instrument Los Gatos Research ou Picarro via une clé USB.
3. Mesurer les échantillons aux valeurs δ inconnues au moins deux fois (sur l'instrument Los Gatos Research ou Picarro) et importer les données isotopiques dans le *LIMS pour Lasers 2015.*
4. Corriger éventuellement les résultats de la dépendance de la valeur δ à la concentration en H_2O.
5. Corriger les résultats importés de la dérive temporelle de l'instrument et/ou de l'effet mémoire inter-échantillons.
6. Normaliser les résultats à l'échelle VSMOW-SLAP en utilisant les mesures des standards.
7. Evaluer et accepter les résultats finaux à partir des performances d'analyse du standard de contrôle.
8. Vérfier et enregister la valeur moyenne finale des résultats acceptés en utilisant au moins 2 injections.
9. Générer un rapport avec les résultats finaux pour le client dans un fichier Excel ou sur papier.



Routine de travail dans le LIMS pour Lasers 2015.

8.2 De l'importance d'utiliser des modèles

LIMS pour Lasers 2015 est fourni avec des modèles conçus pour obtenir des résultats haute précision, vérifier les analyses problématiques en fonction du volume d'eau injecté, corriger de la dépendance de δ à la concentration en H_2O, corriger de l'effet de mémoire inter-échantillons, et normaliser les résultats à l'échelle VSMOW-SLAP, en utilisant des standards internes. L'utilisation d'un standard de contrôle permet la surveillance des performances QA/QC sur le long terme. Les utilisateurs peuvent créer leurs propres modèles personnalisés.

Les modèles fondés sur le principe de traitement identique [7] sont connus pour donner de meilleurs résultats et faciliter l'identification des problèmes par l'utilisateur lors de changements dans les schémas d'analyses de routine.

Dans *LIMS pour Lasers 2015,* il est recommandé de réaliser 8/9-injections par échantillon et d'ignorer les 4 premières pour tous les instruments lasers utilisés pour l'analyse de $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$. Les utilisateurs peuvent modifier les modèles proposés pour optimiser les performances en fonction de leurs propres besoins, ou par échantillon en testant avec moins d'injections et moins d'injections rejetées (par exemple 6 injections par échantillon et ignorer les 3 premières). Les modèles sont entièrements personnalisables.

Les recommandations contenues dans ce manuel sont intentionnellement conservatrices afin de garantir les meilleurs résultats possibles de $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$ pour toutes les générations d'instruments lasers. Les modèles pour l'analyse de $\delta^{17}O$ sont beaucoup plus complexes que les modèles à usage quotidien de $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$, et nécessitent plusieurs fioles par échantillons afin de pouvoir réaliser 30, 50 injections ou plus.

Pourquoi utiliser des modèles ?

Il y a deux facteurs matériels qui limitent la taille du modèle de séquence analytique sur l'instrument laser :

- Défaillance du septum. Le septum présente une fuite après 300 à 800 injections, selon la marque et la qualité (standard ou haute performance).

- Défaillance de la seringue. Les seringues peuvent être endommagées à partir d'une douzaine – à plus de 2000 injections. Généralement, les échantillons d'eau à teneur élevée en solides dissous (TDS) endommagent plus rapidement la seringue à cause de l'accumulation de sel qui se produit dans le baril.

De ce fait, la séquence analytique de l'instrument laser ne doit pas excéder 300-800 injections après quoi le septum doit être changé. La seringue doit être vérifiée pour détecter les signes de dégradation. La dégration des seringues se manifeste habituellement par une diminution ou une variabilité du volume injecté en H_2O.

Il y a trois facteurs instrumentaux qui affectent la qualité des analyses isotopiques sur l'instrument laser :

- Effet mémoire inter-échantillon – Il s'agit d'une contamination résiduelle par des molécules d'eau d'échantillon antérieur encore présentes dans la cavité laser et/ou les lignes de transfert entre les échantillons adjacents. Plus les différences de valeur *δ* sont importantes, plus l'effet mémoire est important.

- Dépendance de la valeur *δ* au volume H_2O injecté. La variabilité des quantités de H_2O injectées, causées par exemple par un problème de performance de la seringue ou une fuite au niveau du septum, peut provoquer une variance isotopique élevée sur la plupart des instruments lasers.

- Dérive temporelle de l'instrument. Les instruments lasers de première génération, ou les nouveaux instruments insuffisamment chauds, présentent une dérive linéaire sur la série de mesures. [8].

Les limitations matérielles de septa et seringues exigent une maintenance régulière de l'instrument comme décrit dans les manuels d'utilisation de chaque fournisseur. *LIMS pour Lasers 2015* aide à identifier et à corriger ces problèmes, comme décrit ci-dessous.

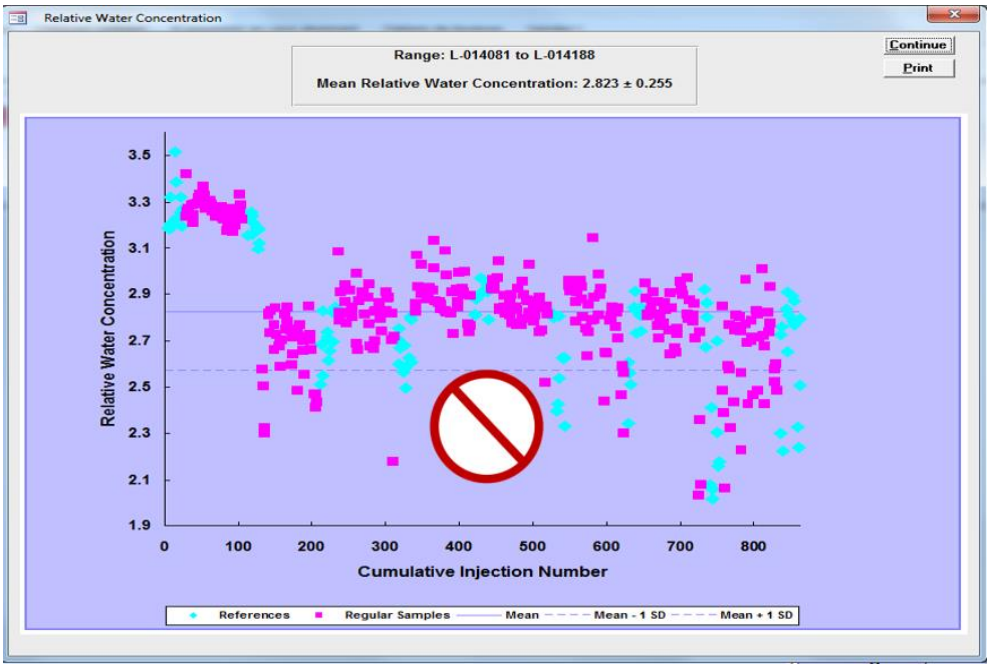
Outil de détection pour faible performance, erreur instrument, et variance élevée

Les défaillances de seringue ou septum entraînent généralement des concentrations en H_2O faibles ou très variables dans la cavité laser, ou des erreurs de pression indiquées par le logiciel de l'instrument. Les instruments lasers présentent souvent une forte dépendance de la valeur *δ* à la concentration en eau dans la cavité laser ; par conséquent, le volume d'eau injecté doit être précis et constant. Alors que l'identification des défaillances matérielles comme une seringue coincée ou cassée peut être évidente, moins évidente est l'identification d'injections de faible qualité causées par exemple par des fioles insuffisamment ou trop remplies ou une seringue endommagée. Il est très difficile de localiser les injections légèrement médiocres parmi des valeurs séparées par des des virgules (CSV) dans un fichier Excel.

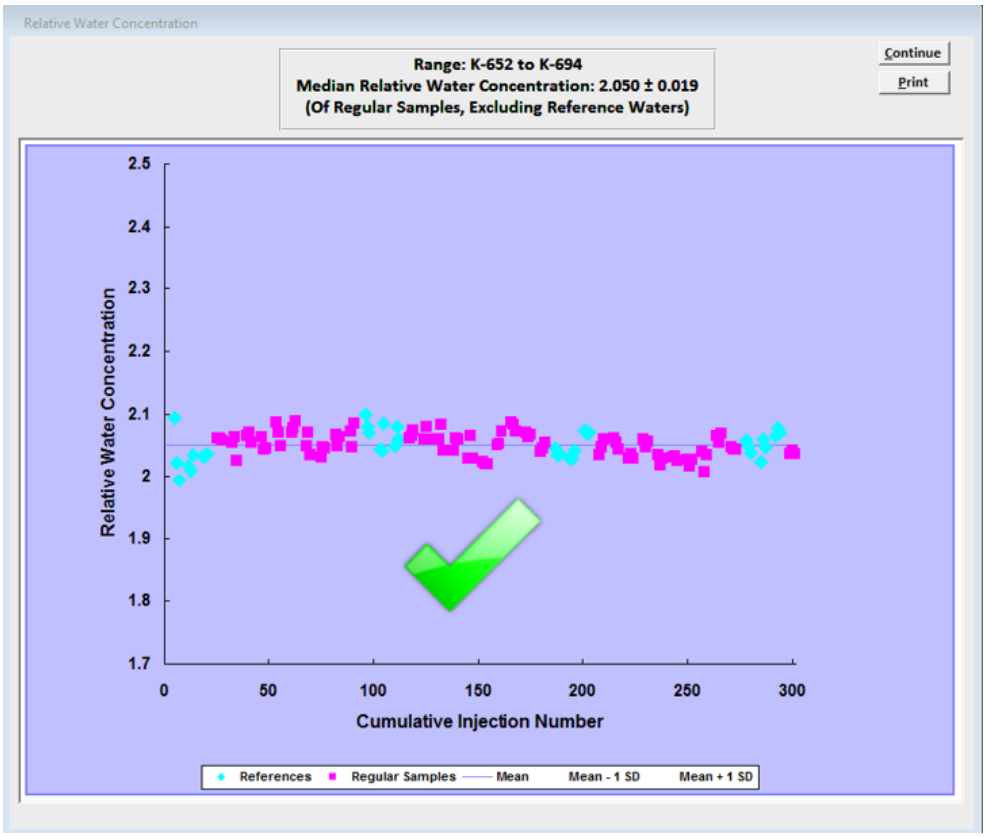
Pour identifier les injections de faible qualité, les fichiers de données importées sont pré-sélectionnés dans le *LIMS pour Lasers 2015* afin de montrer graphiquement si les concentrations en H_2O sont constantes tout au long de la série de mesures. Un graphique montrant la concentration H_2O en fonction du numéro d'injection apparaît après l'importation des données. Le graphique présente la concentration en H_2O pour chaque injection individuelle d'échantillon ou de standard par rapport à 85% du rendement moyen. Les résultats en dehors de cette limite sont signalés et leurs ID affichés ; un message d'avertissemnt indiquant que la série d'analyses peut être compromise par une défaillance de la seringue est émis. Cela permet à l'utilisateur de

vérifier l'instrument ou d'effectuer la réanalyse des échantillons avant que des résultats erronés ne soient importés.

Des exemples de pré-selection des données dans le *LIMS for Laser 2015* illustrant de faibles rendements causés par une défaillance de la seringue ou du septum, et de bons rendements sont présentés ci-dessous :



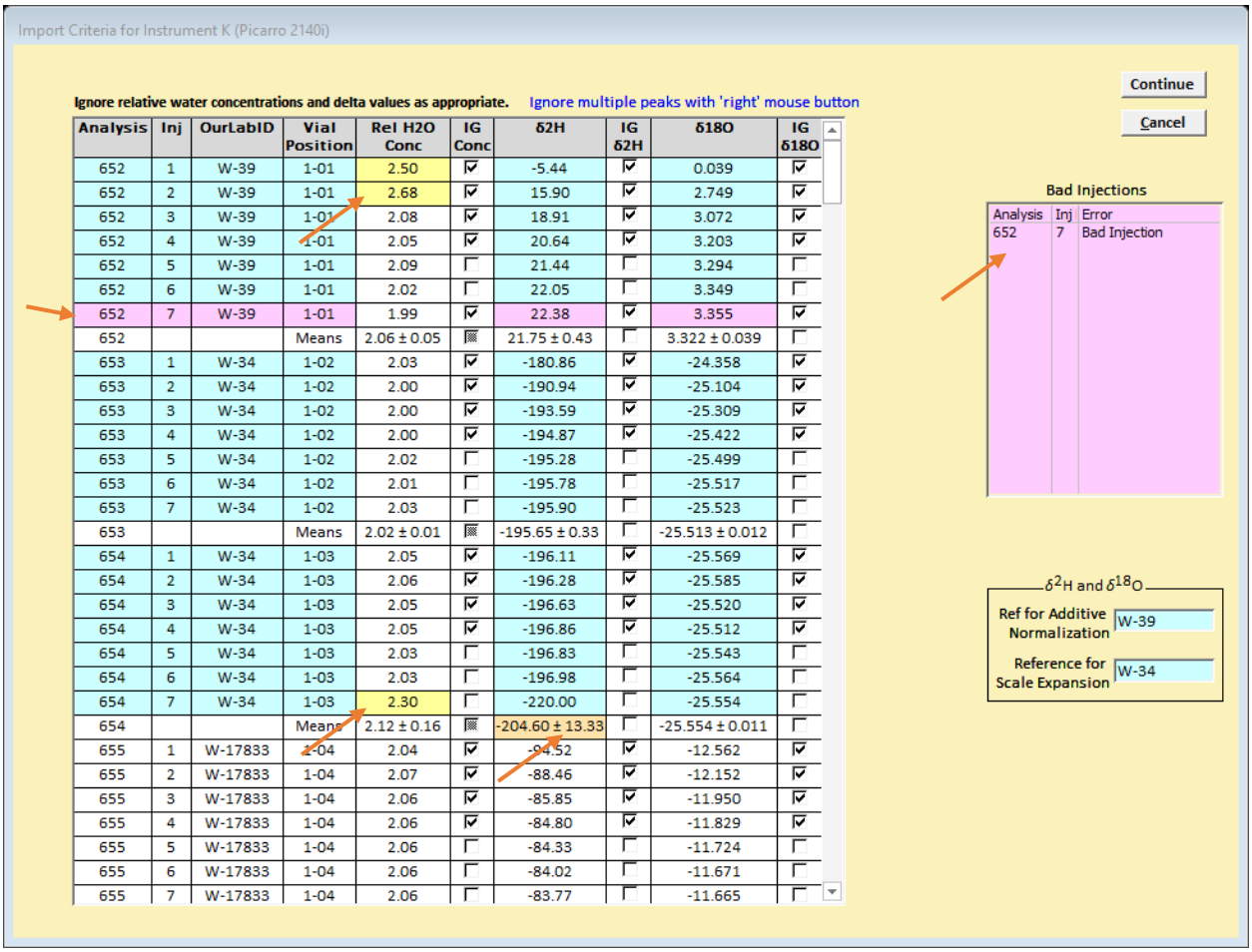
Défaillance de la seringue : La diminution importante de la concentration en H_2O causée par une fuite au niveau du septum est suivie par une variation importante de la concentration en H_2O. Les symboles bleus représentent les standards internes et les symboles rouges les échantillons.



Bonne performance de la seringue. Les symboles bleus représentent les standards internes et les symboles rouges les échantillons.

Pour aider à la visualisation des données avant leur importation et leur traitement, le logiciel génère un tableau récapitulatif des valeurs de δ mesurées après le graphique présentant la concentration en H_2O en fonction du numéro de l'injection. Ce tableau, illustré ci-dessous, présente plusieurs fonctionnalités qui aident à identifier et à éliminer les « mauvaises » données:

- Les 4 premières injections sont automatiquement ignorées (IG) ; comme spécifié par l'utilisateur.
- Les injections ayant causé des erreurs repérées par le logiciel de l'instrument apparaissent en violet et sont automatiquement ignorées. Le type d'erreur est précisé sur la droite.
- Les échantillons avec des concentrations en H_2O supérieures à 85 % du rendement moyen apparaissent en jaune, mais ne sont pas automatiquement ignorées à moins qu'elles appartiennent aux 4 premières injections.
- Les échantillons dont l'écart type est supérieur à ±0.2 et ±1.5 ‰ pour $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$, respectivement, apparaissent en orange.
- Les standards internes apparaissent en bleu pour être facilement identifiables. Les échantillons apparaissent en blanc.



Analysis	Inj	OurLabID	Vial Position	Rel H2O Conc	IG Conc	δ2H	IG δ2H	δ18O	IG δ18O
652	1	W-39	1-01	2.50	☑	-5.44	☑	0.039	☑
652	2	W-39	1-01	2.68	☑	15.90	☑	2.749	☑
652	3	W-39	1-01	2.08	☑	18.91	☑	3.072	☑
652	4	W-39	1-01	2.05	☑	20.64	☑	3.203	☑
652	5	W-39	1-01	2.09	☐	21.44	☐	3.294	☐
652	6	W-39	1-01	2.02	☐	22.05	☐	3.349	☐
652	7	W-39	1-01	1.99	☑	22.38	☑	3.355	☑
652			Means	2.06 ± 0.05	▩	21.75 ± 0.43	☐	3.322 ± 0.039	☐
653	1	W-34	1-02	2.03	☑	-180.86	☑	-24.358	☑
653	2	W-34	1-02	2.00	☑	-190.94	☑	-25.104	☑
653	3	W-34	1-02	2.00	☑	-193.59	☑	-25.309	☑
653	4	W-34	1-02	2.00	☑	-194.87	☑	-25.422	☑
653	5	W-34	1-02	2.02	☐	-195.28	☐	-25.499	☐
653	6	W-34	1-02	2.01	☐	-195.78	☐	-25.517	☐
653	7	W-34	1-02	2.03	☐	-195.90	☐	-25.523	☐
653			Means	2.02 ± 0.01	▩	-195.65 ± 0.33	☐	-25.513 ± 0.012	☐
654	1	W-34	1-03	2.05	☑	-196.11	☑	-25.569	☑
654	2	W-34	1-03	2.06	☑	-196.28	☑	-25.585	☑
654	3	W-34	1-03	2.05	☑	-196.63	☑	-25.520	☑
654	4	W-34	1-03	2.05	☑	-196.86	☑	-25.512	☑
654	5	W-34	1-03	2.03	☐	-196.83	☐	-25.543	☐
654	6	W-34	1-03	2.03	☐	-196.98	☐	-25.564	☐
654	7	W-34	1-03	2.30	☐	-220.00	☐	-25.554	☐
654			Means	2.12 ± 0.16	▩	-204.60 ± 13.33	☐	-25.554 ± 0.011	☐
655	1	W-17833	1-04	2.04	☑	-94.52	☑	-12.562	☑
655	2	W-17833	1-04	2.07	☑	-88.46	☑	-12.152	☑
655	3	W-17833	1-04	2.06	☑	-85.85	☑	-11.950	☑
655	4	W-17833	1-04	2.06	☑	-84.80	☑	-11.829	☑
655	5	W-17833	1-04	2.06	☐	-84.33	☐	-11.724	☐
655	6	W-17833	1-04	2.06	☐	-84.02	☐	-11.671	☐
655	7	W-17833	1-04	2.06	☐	-83.77	☐	-11.665	☐

Dans cet exemple, la 7ème injection de l'analyse 654 doit être ignorée par l'utilisateur. Les outils de pré-selection des données sont utiles pour localiser visuellement et supprimer les « mauvaises » données occasionnelles.

Remarque : Une série de mesures avec plusieurs erreurs ne devrait jamais être importée, mais ré-analysée avec un instrument laser fonctionnant correctement.

Effet mémoire inter-échantillons

L'effet mémoire inter-échantillons est quantifié dans le *LIMS pour Lasers* 2015 à partir de deux standards internes qui diffèrent considérablement dans leurs valeurs δ (d'au moins 40 ‰ et 5 ‰ pour δ^2H et δ^{18}O, respectivement) et qui sont séquentiellement séparés plusieurs fois au cours d'une série d'analyses. La mesure du premier standard interne avec une valeur δ sensiblement différente du deuxième est suivie par la mesure successive de deux fioles contenant le deuxième standard interne. Les corrections moyennes calculées pour l'effet mémoire inter-échantillons sur les standards internes sont appliquées à tous les échantillons de de toutes les séries d'analyse. LIMS calcule l'effet mémoire inter-échantillons à partir des injections "non-ignorées" d'échantillons et de standards.

L'avantage de cette approche réside dans le fait que la correction de l'effet mémoire inter-échantillons est calculé à partir de l'effet mémoire inter-échantillons moyen déterminé en utilisant les deux standards internes aux valeurs *δ* sensiblement différentes sur l'ensemble de la série analytique, et non pas de manière incohérente en utilisant des paires d'échantillons aux valeurs *δ* plus ou moins différentes. Par la suite, le nombre d'injections ignorées n'a pas d'importance car l'effet mémoire inter-échantillons est quantifié et suit le principe de traitement identique. L'effet mémoire inter-échantillons moyen déterminé s'applique à *tous les échantillons* analysés quelles que soient les valeurs *δ* mesurées. Il est recommandé d'ignorer les 3–4 premières injections pour réduire l'effet mémoire inter-échantillons (généralement < 1–2 %). Voir le chapitre 11 pour plus de détails sur les calculs.

Ajustement pour la dépendance de *δ* à la concentration en eau

La dépendance de la valeur *δ* de chaque isotope est souvent fortement corrélée à la concentration en vapeur d'eau dans la cavité laser. L'existence de cette dépendance à la concentration en eau offre l'occasion d'améliorer les résultats iostopiques en ajustant délibérement les quantités de H_2O injectées à l'aide d'un standard interne (en utilisant par exemple 800,100 et 1200 µL) placé au début de chaque série d'analyses. Cela permettra au *LIMS pour Lasers 2015* de déterminer les algorithmes de correction de dépendance à la concentration en H_2O pour chaque valeur *δ*.

Un algorithme de correction, à condition qu'il soit robuste, peut être appliqué à toutes les injections d'échantillons pour normaliser les valeurs *δ* mesurées par rapport à une quantité d'eau injectée constante. Selon l'instrument, un ajustement de la concentration en eau peut entraîner une amélioration marquée des résultats isotopiques d'un ou de plusieurs isotopes et peut aider à atténuer, par exemple, la variabilité des performances d'injection de la seringue.

Remarque : Se référer à l'annexe 3 pour connaître la façon de configurer les paramètres facultatifs pour obtenir des valeurs de *δ* en fonction de la concentration relative en eau. Bien que cette option ne puisse pas être utilisée dans les instruments Los Gatos Research de première génération pour modifier délibérement les quantités injectées de H_2O, l'algorithme de correction de dépendance de la valeur *δ* à la concentration en H_2O du *LIMS pour Lasers 2015*, peut être utilisé sur ces instruments et peut améliorer considérablement les résultats.

Dérive instrumentale

La dérive temporelle instrumentale est quantifiée dans le *LIMS pour Lasers 2015* par régression des moindres carrés entre le temps d'analyse et les mesures d'un ou plusieurs standards au cours de la série de mesures. La correction de la dérive instrumentale (en ‰ par heure) est déterminée et appliquée à tous les échantillons. Cependant, la dérive temporelle instrumentale n'est

généralement pas linéaire au cours des séries de mesures longues (> 2 à 3 heures), et peut être différente d'un standard interne à l'autre (un standard dérive positivement et l'autre négativement). Par conséquent, l'utilisation d'une régression linéaire donne souvent de mauvais résultats statistiques (par exemple de faibles valeurs de R^2).

LIMS pour Lasers 2015 offre la possibilité aux utilisateurs de calculer la dérive temporelle de l'instrument à partir d'un ou plusieurs standards internes. Pour appliquer cette correction en toute confiance, il faut que la dérive soit fortement linéaire (par exemple R^2 >0.6) et identique pour deux ou plusieurs standards (par exemple, dérive positive). Bien que la correction de la dérive temporelle de l'instrument soit facultative, son utilisation permet d'obtenir de meilleurs résultats.

8.3 Modèles de séquence analytique

Les sections suivantes montrent des exemples de modèles de séquence analytique pour l'instrument Los Gatos Research et Picarro utilisés dans le *LIMS pour Lasers 2015*. Ces modèles ont été conçus pour être robustes et ont été testés pour produire les meilleurs résultats possibles pour toutes les générations d'instruments lasers. De plus, Ils ont été optimisés pour obtenir une détermination précise de l'effet mémoire inter-échantillons, éventuellement quantifier la dérive instrumentale, et appliquer la normalisation des données.

Les exemples de modèles de *LIMS pour Lasers 2015* sont mis sous forme de tableaux présentant la séquence analytique spécifique à Los Gatos Research et Picarro, suivis de sections individuelles décrivant la mise en place et l'utilisation de ces modèles sur chaque instrument.

Les utilisateurs sont libres de concevoir leurs propres modèles d'analyse, ces modèles sont présentés à titre d'exemple. En annexe, il existe plusieurs modèles Excel avec 10-, 20- et 30-échantillons pour Picarro ou Los Gatos Research. Ces exemples sont également disponibles sur le site Web de l'AIEA ou de l'USGS, à partir duquel la base de données LIMS peut être téléchargée.

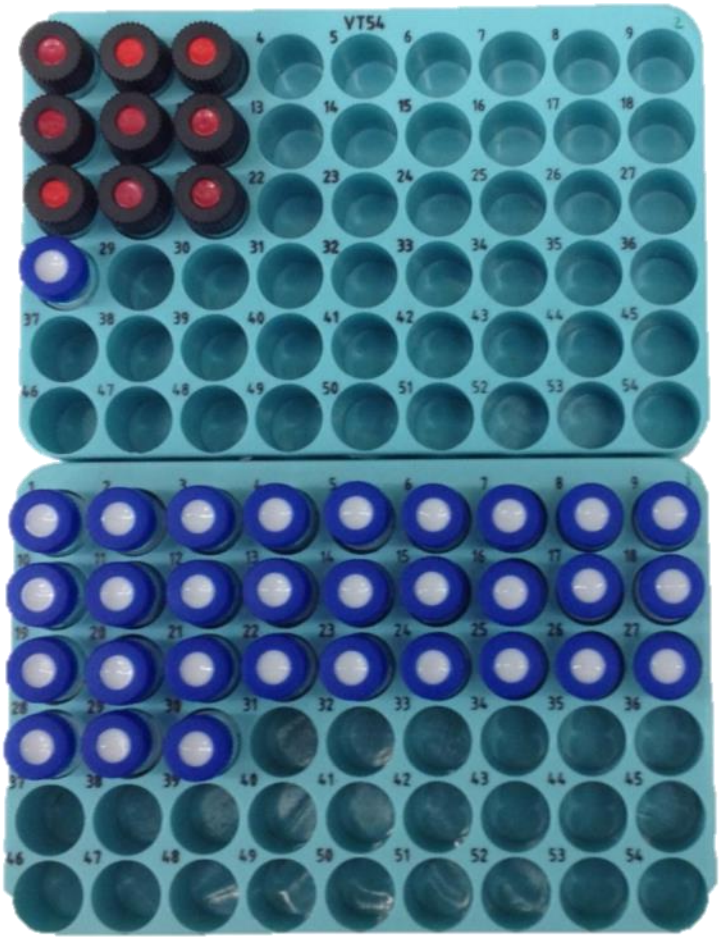
Tableau 1. Exemple de modèle de séquence analytique pour 30-échantillons conçu pour un instrument Los Gatos Research (LGR).

Les échantillons sont organisés séquentiellement aux positions 1 à 30 dans le plateau 1 (plateau avant) de l'injecteur automatique (Combi-PAL). Les standards internes, le standard de contrôle, et l'échantillon de rinçage sont disposés dans le plateau 3 (plateau arrière), chacun dans sa rangée. Pour la procédure d'analyse, il est recommandé de réaliser 9 injections par échantillon et d'ignorer les 4 premières. Cet exemple de modèle contient 61 lignes de 9 injections chacunes soit un total de 549 injections individuelles. La colonne "Run Order" présente la séquence analytique c'est-à-dire l'ordre dans lequel les échantillons vont être analysés. Le volume d'eau injecté est défini dans le logiciel du LGR.

Sample	Vial Pos	Run Order	LIMS pour Lasers 2015 Function
Deionized Water	3-28	1	Instrument Conditioning
Deionized Water	3-28	2	Instrument Conditioning
High δ Standard	3-10	3	Between-Sample Memory
Low δ Standard	3-1	4	Between-Sample Memory
Low δ Standard	3-2	5	Bracketed Normalization
Sample 1	1-1	6	Unknown Sample
Sample 2	1-2	7	Unknown Sample
Sample 3	1-3	8	Unknown Sample
Sample 4	1-4	9	Unknown Sample
Sample 5	1-5	10	Unknown Sample
Control Standard	3-19	11	QA/QC
Low δ Standard	3-3	12	Between-Sample Memory
High δ Standard	3-11	13	Between-Sample Memory
High δ Standard	3-12	14	Bracketed Normalization
Sample 6	1-6	15	Unknown Sample
Sample 7	1-7	16	Unknown Sample
Sample 8	1-8	17	Unknown Sample
Sample 9	1-9	18	Unknown Sample
Sample 10	1-10	19	Unknown Sample
Control Standard	3-20	20	QA/QC
High δ Standard	3-10	21	Between-Sample Memory
Low δ Standard	3-1	22	Between-Sample Memory
Low δ Standard	3-2	23	Bracketed Normalization
Sample 11	1-11	24	Unknown Sample
Sample 12	1-12	25	Unknown Sample
Sample 13	1-13	26	Unknown Sample
Sample 14	1-14	27	Unknown Sample
Sample 15	1-15	28	Unknown Sample

Control Standard	3-21	29	QA/QC
Low δ Standard	3-3	30	Between-Sample Memory
High δ Standard	3-11	31	Between-Sample Memory
High δ Standard	3-12	32	Bracketed Normalization
Sample 16	1-16	33	Unknown Sample
Sample 17	1-17	34	Unknown Sample
Sample 18	1-18	35	Unknown Sample
Sample 19	1-19	36	Unknown Sample
Sample 20	1-20	37	Unknown Sample
Control Standard	3-19	38	QA/QC
High δ Standard	3-10	39	Between-Sample Memory
Low δ Standard	3-1	40	Between-Sample Memory
Low δ Standard	3-2	41	Bracketed Normalization
Sample 21	1-21	42	Unknown Sample
Sample 22	1-22	43	Unknown Sample
Sample 23	1-23	44	Unknown Sample
Sample 24	1-24	45	Unknown Sample
Sample 25	1-25	46	Unknown Sample
Control Standard	3-20	47	QA/QC
Low δ Standard	3-3	48	Between-Sample Memory
High δ Standard	3-11	49	Between-Sample Memory
High δ Standard	3-12	50	Bracketed Normalization
Sample 26	1-26	51	Unknown Sample
Sample 27	1-27	52	Unknown Sample
Sample 28	1-28	53	Unknown Sample
Sample 29	1-29	54	Unknown Sample
Sample 30	1-30	55	Unknown Sample
Control Standard	3-21	56	QA/QC
High δ Standard	3-10	57	Between-Sample Memory
Low δ Standard	3-1	58	Between-Sample Memory
Low δ Standard	3-2	59	Bracketed Normalization
Deionized Water	3-28	60	DI Wash
Deionized Water	3-28	61	DI Wash

Disposition des fioles pour le modèle de séquence analytique Los Gatos Research



Plateau 3, Ligne 1– “Low Standard“ ×3

Plateau 3, Ligne 2– “High Standard“ ×3

Plateau 3, Ligne 3– “Control Standard“ ×3

Plateau 3, Ligne 4– Eau déionisée pour rinçage

Plateau 1– échantillons organisés séquentiellement aux positions 1 à 30

Voir tableau 1 pour les descriptions

Disposition des fioles sur les plateaux avant (1) et arrière (2) pour l’échantillonneur automatique de l’instrument Los Gatos Research

Remarque : Dans ce modèle de séquence analytique pour l’instrument Los Gatos Research, les fioles d’échantillons et de standards contiennent ~1 to 1.5 mL d’eau. La présence de triplicats pour les standards est intentionnelle afin d’éviter de se fier à une seule fiole et d’assurer la meilleure assurance qualité possible. Le volume consommé par standard par série de mesures en utilisant le modèle d’analyse est 3 à 4 mL et a été conçu pour correspondre aux ampoules de standards disponibles pour les utilisateurs de l’USGS et de l’AIEA (voir l’annexe 1).

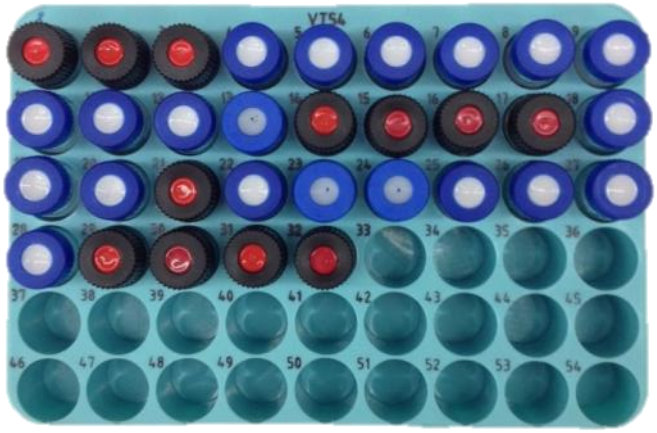
Tableau 2. Exemple de modèle de séquence analytique pour 20-échantillons conçu pour un instrument Picarro (CTC Pal).

Les échantillons, les standards internes et le standard de contrôle sont organisés séquentiellement aux positions 1 à 32 dans le plateau 1. Pour la procédure d'analyse, il est recommandé de réaliser 9 injections par échantillon et d'ignorer les 4 premières. Cet exemple de modèle contient 32 lignes de 9 injections chacunes soit 288 injections individuelles. Le temps d'analyse sur le Picarro L2130i est égal à ~32 heures. La colonne " List # " présente la séquence analytique c'est-à-dire l'ordre dans lequel les échantillons vont être analysés. Il est fortement recommandé que 1 ou 2 échantillons d'eau déionisée soient analysés au début et à la fin de la série de mesures (à partir du logiciel Coordinator). Le volume d'eau injecté est défini dans l'échantillonneur automatique (CTC ou G2000).

Sample	Vial Pos	List #	Function
High δ Standard	1-01	1	Memory/Normalization
Low δ Standard	1-02	2	Memory/Normalization
Low δ Standard	1-03	3	Normalization
Sample 1	1-04	4	Unknown Sample
Sample 2	1-05	5	Unknown Sample
Sample 3	1-06	6	Unknown Sample
Sample 4	1-07	7	Unknown Sample
Sample 5	1-08	8	Unknown Sample
Sample 6	1-09	9	Unknown Sample
Sample 7	1-10	10	Unknown Sample
Sample 8	1-11	11	Unknown Sample
Sample 9	1-12	12	Unknown Sample
Sample 10	1-13	13	Unknown Sample
Control Standard	1-14	14	QA/QC
High δ Standard	1-15	15	Memory/Normalization
Low δ Standard	1-16	16	Memory/Normalization
Low δ Standard	1-17	17	Normalization
Sample 11	1-18	18	Unknown Sample
Sample 12	1-19	19	Unknown Sample
Sample 13	1-20	20	Unknown Sample
Control Standard	1-21	21	QA/QC
Sample 14	1-22	22	Unknown Sample
Sample 15	1-23	23	Unknown Sample
Sample 16	1-24	24	Unknown Sample
Sample 17	1-25	25	Unknown Sample

Sample 18	1-26	26	Unknown Sample
Sample 19	1-27	27	Unknown Sample
Sample 20	1-28	28	Unknown Sample
Control Standard	1-29	29	QA/QC
High δ Standard	1-30	30	Memory/Normalization
Low δ Standard	1-31	31	Memory/Normalization
Low δ Standard	1-32	32	Normalization

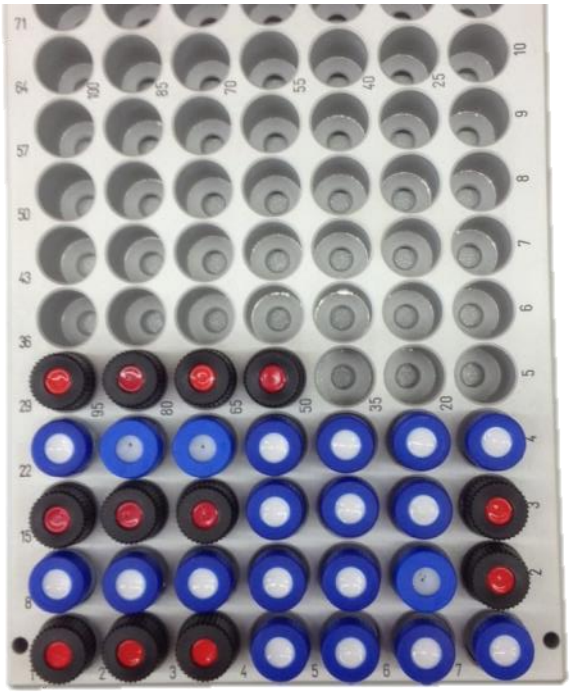
Disposition des fioles pour le modèle de séquence analytique Picarro



Exemple de modèle pour l'analyse de 20 échantillons et leur disposition sur le plateau de l'échantillonneur automatique Picarro (Combi-PAL).

Les fioles avec des bouchons bleus sont des échantillons. Les fioles avec des bouchons rouges sont les standards internes et de contrôle disposés comme indiqué dans le tableau 2.

Au dessus : Plateau avant de l'échantillonneur automatique d'eau liquide Picarro (Combi-PAL)



Exemple de modèle pour l'analyse de 20 échantillons et leur disposition sur le plateau de l'échantillonneur automatique Picarro (G-2000).

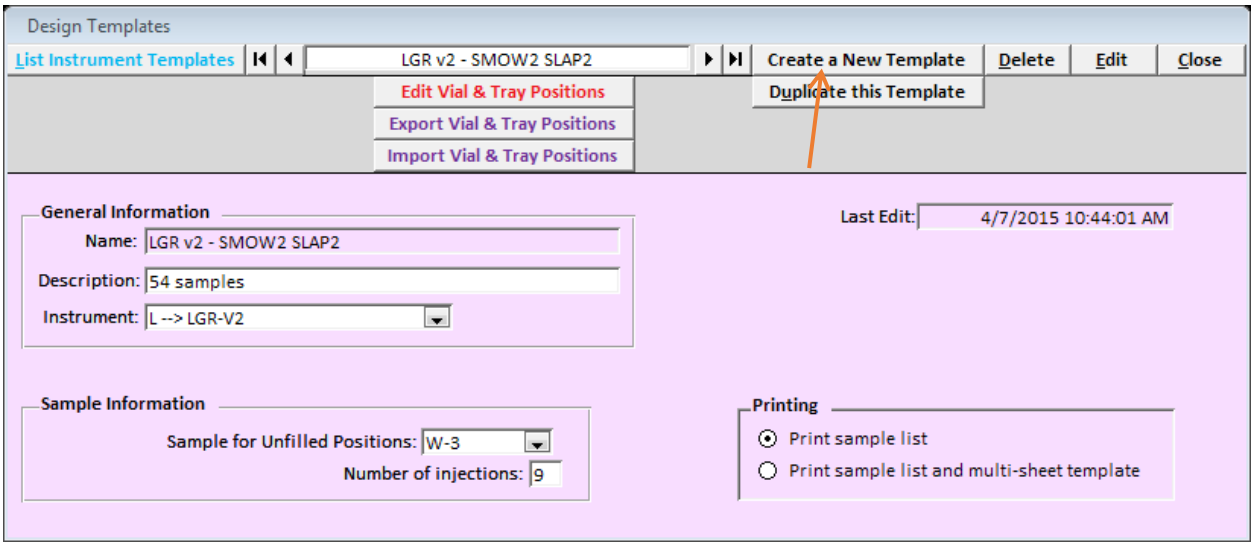
Les fioles avec des bouchons bleus sont des échantillons. Les fioles avec des bouchons rouges sont les standards internes et de contrôle disposés comme indiqué dans le tableau 2.

(Voir annexe 1 pour une disposition alternative)

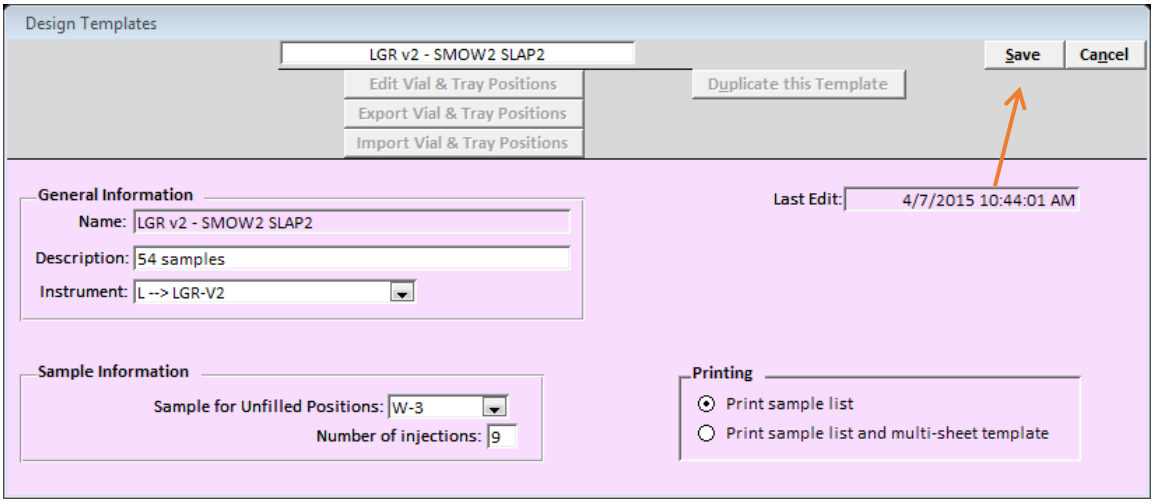
Au dessus : Plateau avant de l'échantillonneur automatique d'eau liquide Picarro (G-2000)

8.4 Créer un modèle de séquence analytique pour 30 échantillons pour l'instrument Los Gatos Research

1. Depuis la page d'accueil du LIMS, ouvrir "Special Features"
2. Cliquer sur "Instrument Templates"
3. Cliquer sur "Create a New Template"

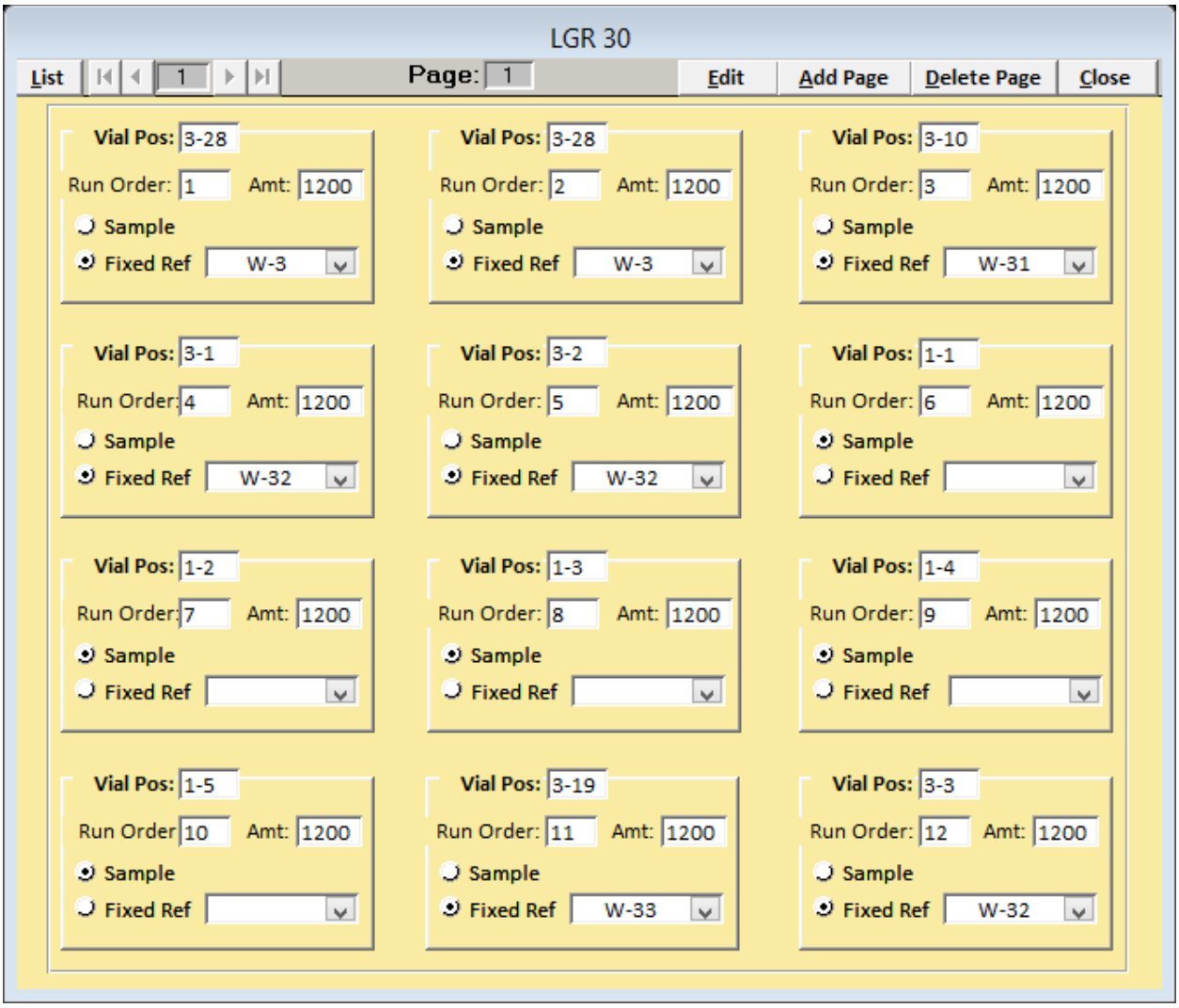


4. Dans le champ "Name", entrer une description pertinente (par exemple, Los Gatos Research 30 Samples).
5. Dans le champ "Description" – ajouter des détails supplémentaires pertinents (par exemple, les standards utilisés).
6. Dans le champ "Instrument", choisir "L" ou la lettre appropriée pour l'instrument laser Los Gatos Research.
7. La valeur du champ "Sample for Unfilled Positions" est W-1 par défaut (un échantillon factice). Ceci est utilisé, par exemple, lorsque seulement 20 échantillons à analyser sont ajoutés dans un modèle conçu pour 30. Ce champ ne peut pas être laissé vide.
8. Laisser 9 dans le "Number of injections per sample".
9. Cliquer sur "Save".
10. Une fois enregistré, il n'est plus possible de modifier le champ "Name"; les autres champs restent modifiables. Le modèle peut être supprimé et recréé en cas d'erreur.



Créer un exemple de modèle de séquence analytique pour l'instrument Los Gatos Research à partir de l'option "Design Template".

La séquence analytique comprenant la mesure des standards internes, du standard de contrôle, et des échantillons du client peut être configurée en cliquant sur le bouton "Edit Vial and Tray Positions". Une page comportant 12 échantillons s'affiche. Cliquer sur "Edit" pour la modifier (l'exemple ci-dessous reprend les lignes 1 à 12 de la Table 1) :



Vial Pos = Position de la fiole contenant l'échantillon sur le plateau de l'échantillonneur automatique. Par exemple, 1-1 signifie plateau 1 position 1, alors que 3-7 signifie plateau 3 position 7.

Run Order = L'ordre dans lequel les échantillons sont analysés, par exemple. 1,2,3…. 30. (unique)

Amt = Volume injecté de H_2O en nL (par exemple, 400 à 1200 nL pour le LGR). *Ce champ n'est disponible que pour les systèmes IWA-35d/TIWA-45EP, série DLT-100.* Si ce champ n'est pas complété, le volume injecté est celui renseigné dans le logiciel de l'instrument.

Sample = Choisir ce bouton s'il s'agit d'un échantillon.

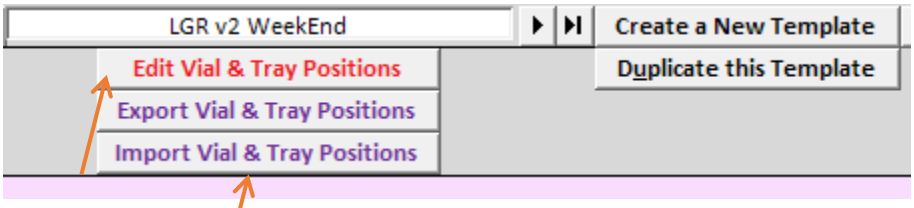
Fixed Ref = Choisir dans le menu déroulant le standard interne, le standard de contrôle ou l'échantillon de rinçage.

Add Page /Delete Page = Ajouter des pages supplémentaires pour augmenter le nombre d'échantillons à analyser. Toujours supprimer les pages en partant de la dernière.

Créer, importer ou exporter des modèles en utilisant Excel

Il est plus pratique de concevoir des modèles de séquence analytique dans Excel puis de les importer dans le *LIMS pour Lasers 2015*. Les fonctions de remplissage automatique et de copier-coller d'Excel facilitent en effet la création rapide de nouveaux modèles.

Exporter les positions des fioles : exporter le modèle de séquence analytique sélectionné vers un fichier Excel.
Importer les positions des fioles : importer le modèle de séquence analytique depuis Excel vers le *LIMS pour Lasers 2015*. Le modèle s'affichera et il sera possible de le modifier à l'aide du mode édition ci-dessus.



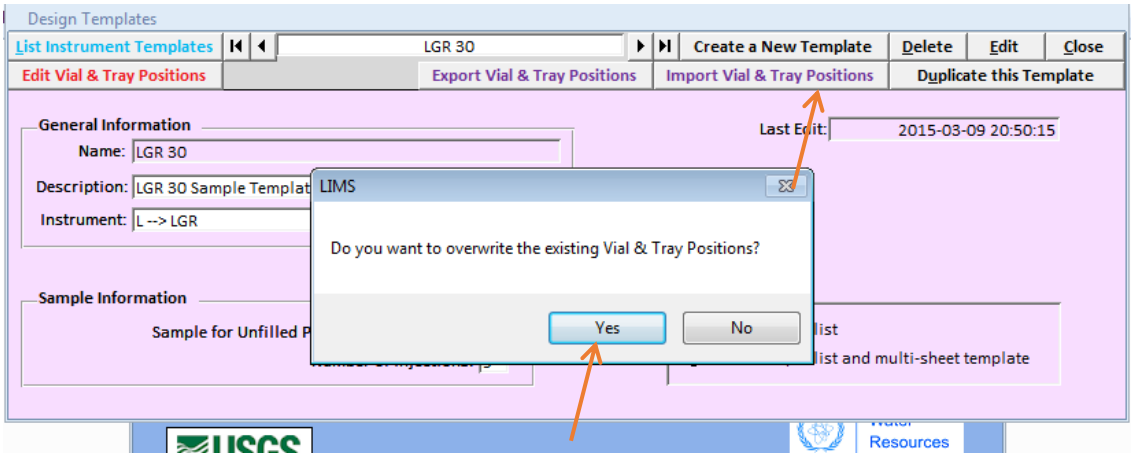
L'affichage dans Excel du modèle de séquence analytique décrit précédemment est présenté ci-dessous. Les en-têtes de la feuille de calcul doivent être exactement comme indiqué pour pouvoir importer le fichier dans le *LIMS pour Lasers 2015*.

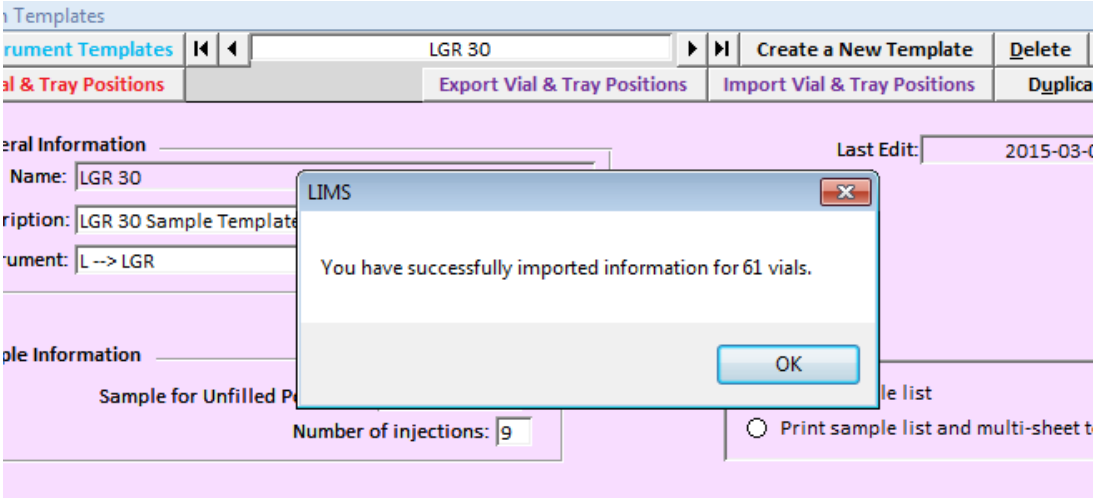
	A	B	C	D	E	F	G
	LIMS_List_No	Tray_Position	Ref_OurLabID	Page	Page_Position	Amount	
2	1	3-28	W-3	1	1	1200	
3	2	3-28	W-3	1	2	1200	
4	3	3-10	W-31	1	3	1200	
5	4	3-1	W-32	1	4	1200	
6	5	3-2	W-32	1	5	1200	
7	6	1-1		1	6	1200	
8	7	1-2		1	7	1200	
9	8	1-3		1	8	1200	
10	9	1-4		1	9	1200	
11	10	1-5		1	10	1200	
12	11	3-19	W-33	1	11	1200	
13	12	3-3	W-32	1	12	1200	
14							

Importer un modèle depuis Excel

1. Pour importer un modèle depuis Excel, cliquer sur le bouton "Import Vial and Tray Positions"

2. Selectionner le fichier Excel contenant le modèle
3. Cliquer sur “Yes” (si des erreurs ont été commises, un message d’erreur s’affiche)
4. Si un précédent modèle a déjà été importé, confirmer qu’il peut être remplacé



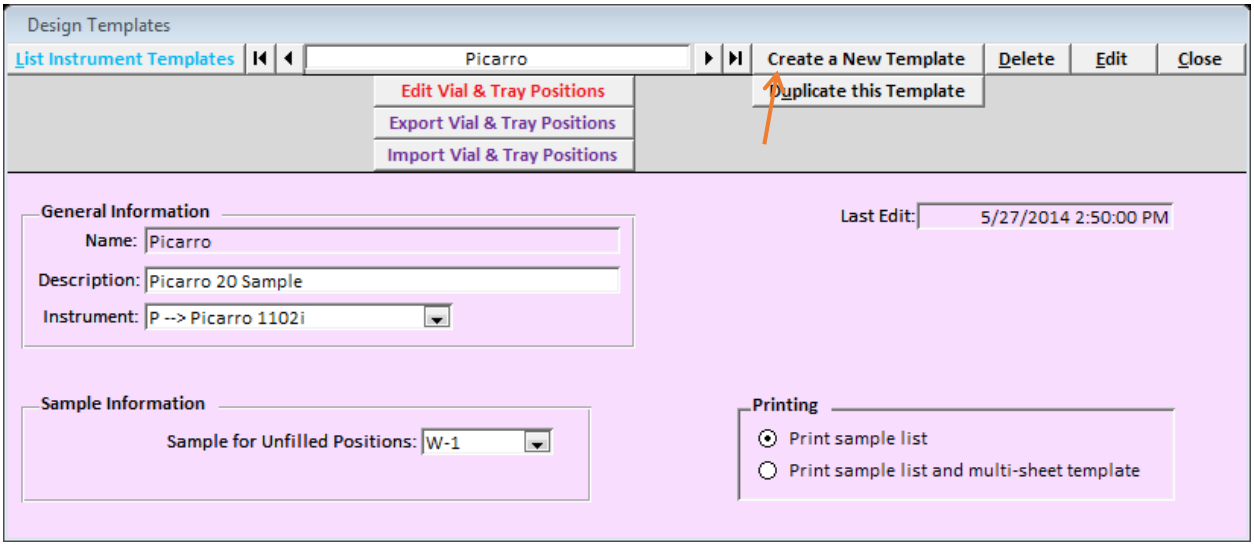


Conseil : Le bouton “Duplicate” est très utile. Par exemple, pour créer des modèles de séquence analytique pour 60-, 30-, et 10-échantillons pour l’instrument Los Gatos Research, il faut commencer par créer le modèle avec le plus d’échantillons (60 dans ce cas), le dupliquer, puis supprimer les pages pour obtenir un modèle de séquence analytique avec moins d’échantillons. Pour le modèle LGR par défaut, il faudra cependant également recréer les pages de standards internes et de contrôle qui suivent les échantillons. Heureusement, les modèles analytiques performants, une fois créés, doivent rarement être modifés.

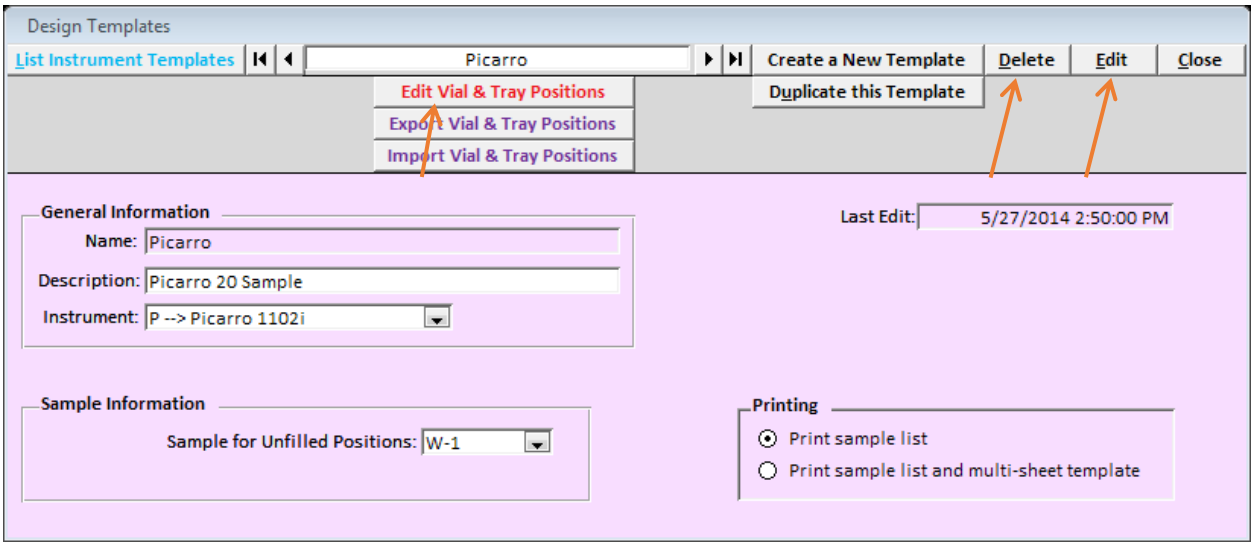
Attention ! Il est facile de remplacer un modèle de séquence analytique existant performant par un autre. S’assurer *d’abord* de dupliquer et de renommer le modèle avant d’y apporter et d’enregistrer des modifications.

8.5 Créer un modèle de séquence analytique pour 20 échantillons pour l'instrument Picarro

1. Depuis la page d'accueil du LIMS, ouvrir "Special Features"
2. Cliquer sur "Instrument Templates"
3. Cliquer sur "Create a New Template"



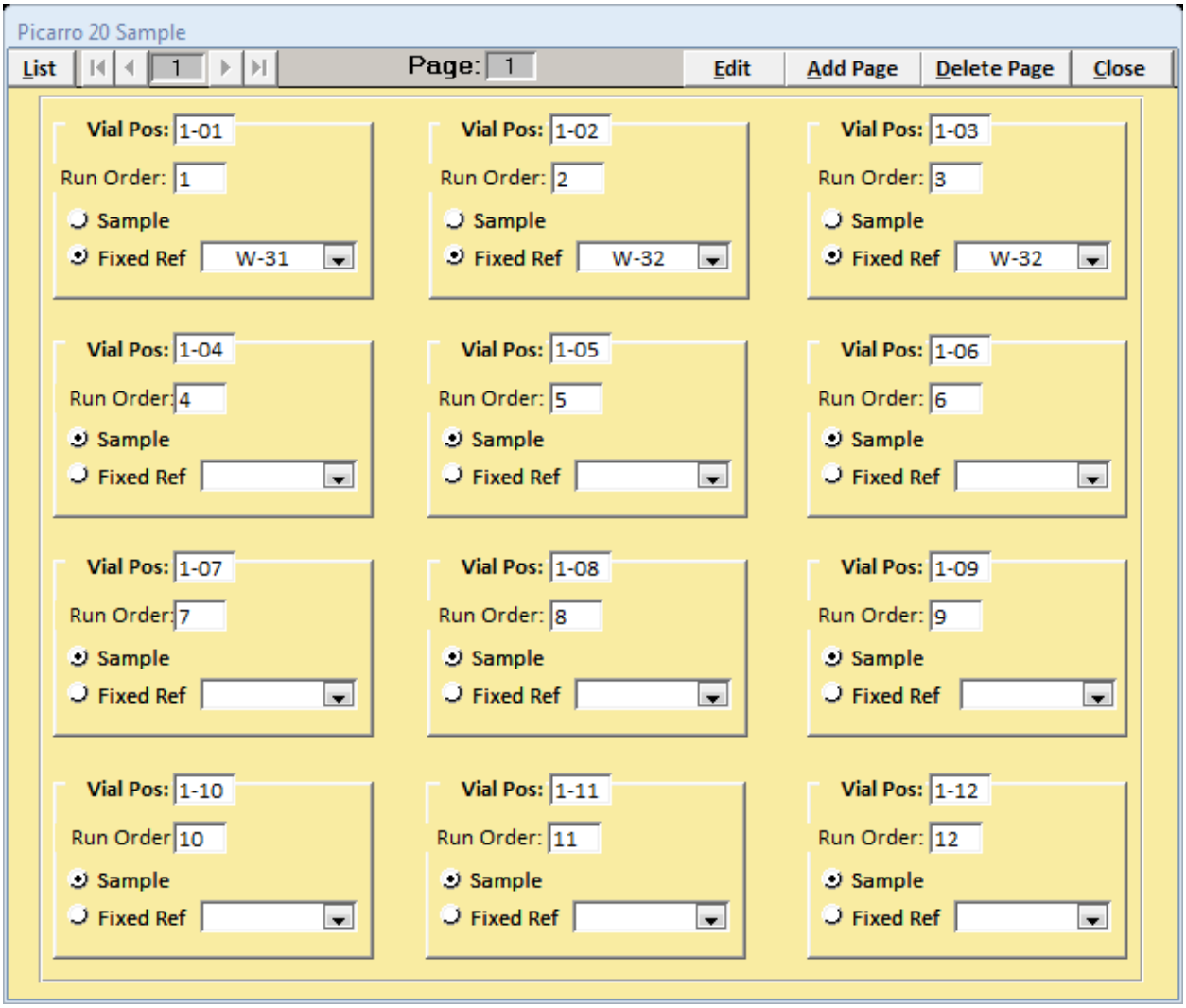
4. Dans le champ "Name", entrer une description pertinente (par exemple, Picarro 20 Sample)
5. Dans le champ "Description" – ajouter des des détails supplémentaires pertinents
6. Dans le menu déroulant "Instrument", choisir "P" pour Picarro
7. La valeur du champ "Sample for Unfilled Positions" est W-1 par défaut (un échantillon factice). Ceci est utilisé, par exemple, lorsque seulement 10 échantillons à analyser sont ajoutés dans un modèle conçu pour 20. Ce champ ne peut pas être laissé vide.
8. Laisser 9 dans le "Number of injections per sample".



9. Cliquer sur “Save”.
10. Une fois enregistré, il n’est plus possible de modifier le champ “Name” ; les autres champs restent modifiables. Le modèle peut être supprimé et recréé en cas d’erreur.

Modifier un modèle de séquence analytique conçu pour Picarro en utilisant “Pages“

La séquence analytique comprenant la mesure des standards internes, du standard de contrôle, et des échantillons du client peut être configurée en cliquant sur le bouton “Edit Vial and Tray Positions”. Une page comportant 12 échantillons s’affiche. Cliquer sur “Edit“ pour la modifier (l’exemple ci-dessous reprend les lignes 1 à 12 de la Table 2) :



Vial Pos = Position de la fiole contenant l'échantillon sur le plateau de l'échantillonneur automatique. Par exemple, 1-1 signifie plateau 1 position 1, alors que 3-7 signifie plateau 3 position 7.

Run Order = L'ordre dans lequel les échantillons sont analysés, par exemple. 1,2,3…. 30. (unique)

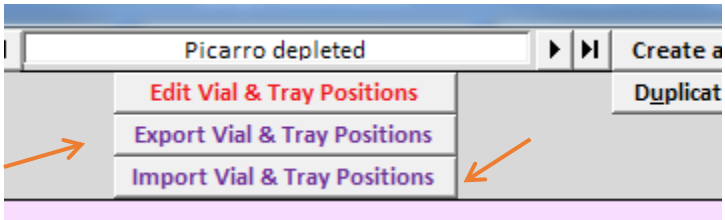
Sample = Choisir ce bouton s'il s'agit d'un échantillon.

Fixed Ref = Choisir dans le menu déroulant le standard de laboratoire, le standard de contrôle ou l'échantillon de rinçage.

Add Page /Delete Page = Ajouter des pages supplémentaires pour augmenter le nombre d'échantillons à analyser. Toujours supprimer les pages en partant de la dernière.

Créer, importer ou exporter des modèles en utilisant Excel

Il est plus pratique de concevoir des modèles de séquence analytique dans Excel puis de les importer dans le *LIMS pour Lasers 2015*. Les fonctions de remplissage automatique et de copier-coller d'Excel facilitent en effet la création rapide de nouveaux modèles.



L'affichage dans Excel du modèle de séquence analytique décrit précédemment est présenté ci-dessous. Les en-têtes de la feuille de calcul doivent être exactement comme indiqué pour pouvoir importer le fichier dans le LIMS pour Lasers 2015.

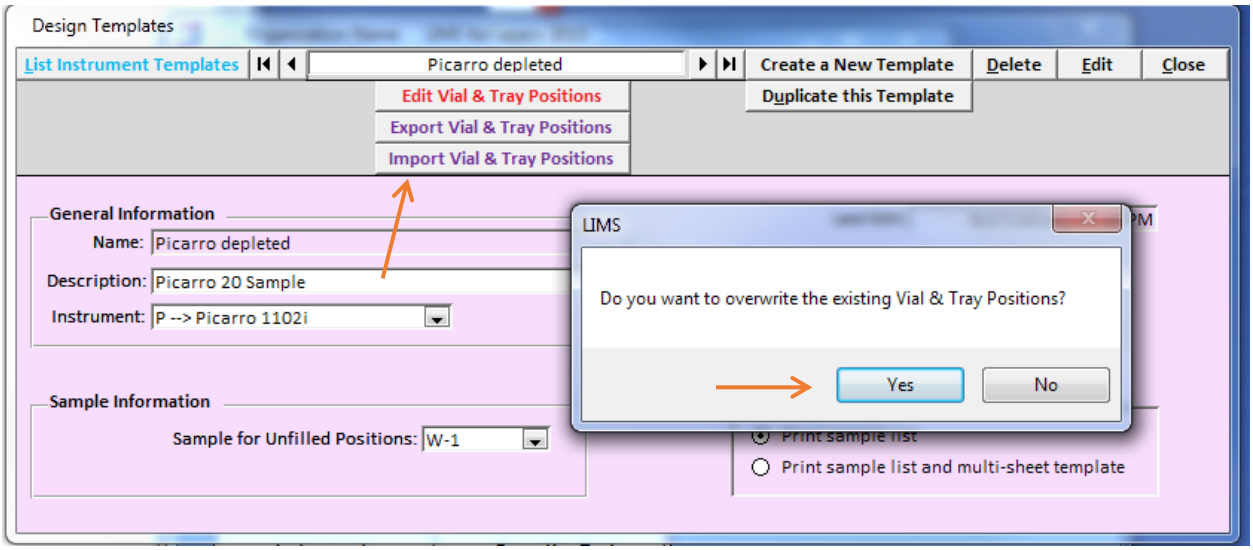
A1 | fx LIMS_List_No

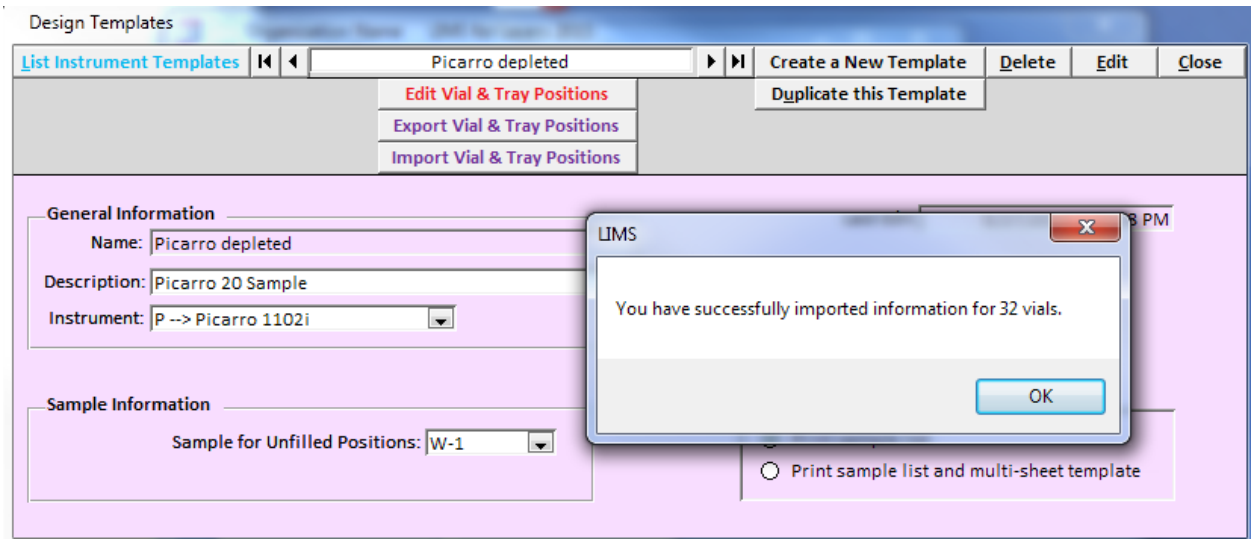
	A	B	C	D	E
1	LIMS_List_No	Tray_Position	Ref_OurLabID	Page	Page_Position
2	1	1-01	W-31	1	1
3	2	1-02	W-32	1	2
4	3	1-03	W-32	1	3
5	4	1-04		1	4
6	5	1-05		1	5
7	6	1-06		1	6
8	7	1-07		1	7
9	8	1-08		1	8
10	9	1-09		1	9
11	10	1-10		1	10
12	11	1-11		1	11
13	12	1-12		1	12
14					

Exporter les positions des fioles : exporter le modèle de séquence analytique sélectionné vers un fichier Excel.
Importer les positions des fioles : importer le modèle de séquence analytique depuis Excel vers le *LIMS pour Lasers 2015*. Le modèle s'affichera et il sera possible de le modifier à l'aide du mode édition ci-dessus.

1. Pour importer un modèle depuis Excel, cliquer sur le bouton "Import Vial and Tray Positions".
2. Selectionner le fichier Excel contenant le modèle.

3. Cliquer sur “Yes” (si des erreurs ont été commises, un message d’erreur s’affiche).
4. Si un précédent modèle a déjà été importé, confirmer qu’il peut être remplacé.



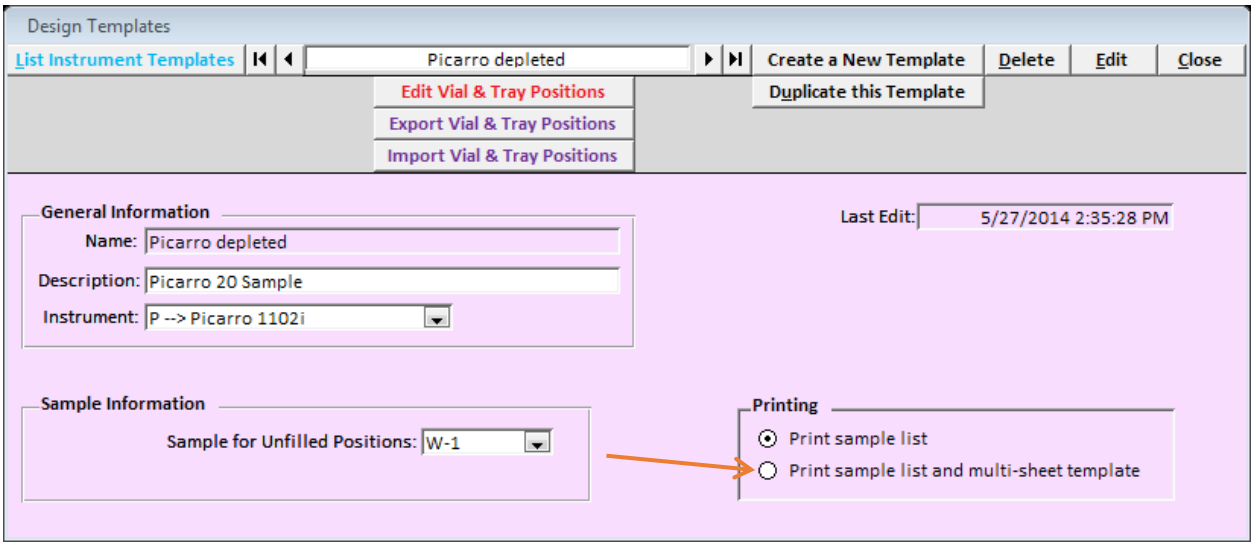


Conseil : Le bouton “Duplicate” est très utile. Par exemple, pour créer des modèles de séquence analytique pour 60-, 30-, et 10-échantillons pour l’instrument Los Gatos Research, il faut commencer par créer le modèle avec le plus d’échantillons (60 dans ce cas), le dupliquer, puis supprimer les pages pour obtenir un modèle de séquence analytique avec moins d’échantillons. Pour le modèle LGR par défaut, il faudra cependant également recréer les pages de standards internes et de contrôle qui suivent les échantillons. Heureusement, les modèles analytiques performants, une fois créés, doivent rarement être modifés.

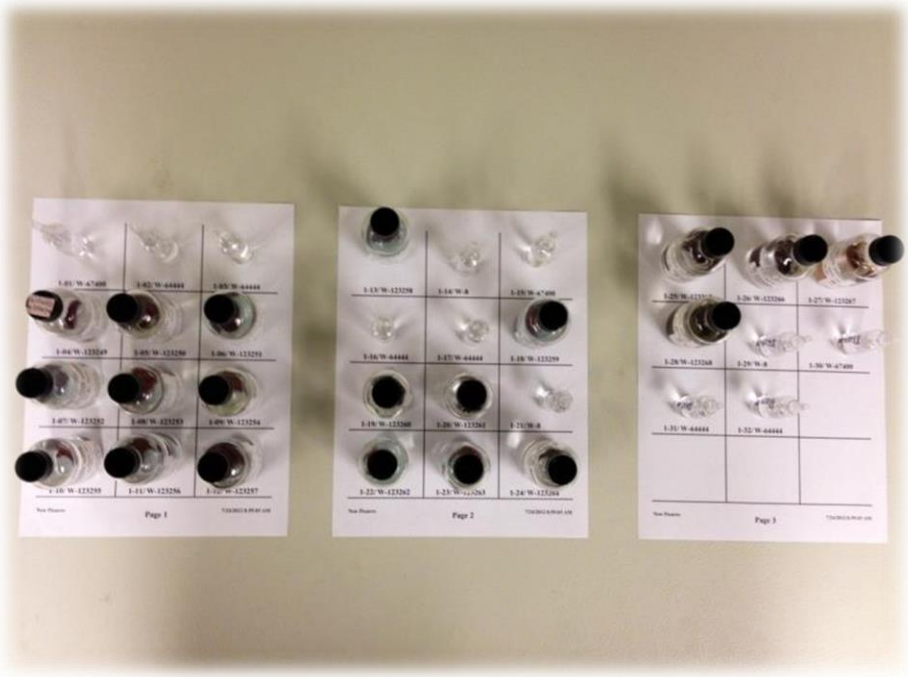
Attention ! Il est facile de remplacer un modèle de séquence analytique existant performant par un autre. Assurez-vous *d'abord* de dupliquer et de renommer le modèle avant d'y apporter et d'enregistrer des modifications.

8.6 Impression des modèles de séquence analytique

L'organisation pratique des échantillons d'eau dans les fioles par rapport au modèle de séquence analytique de l'instrument peut être facilitée à l'aide d'une copie imprimée sur papier de ce modèle. L'option "Print sample list and multi-sheet template" imprime une copie papier de la disposition de la séquence analytique correspondant au modèle choisi, et elle aide le personnel à organiser les échantillons et les fioles sur le plateau de l'échantillonneur automatique, généralement la veille de leur analyse. De cette façon, une deuxième personne peut confirmer que l'échantillon correct a été placé à l'emplacement exact sur la feuille imprimée du modèle, améliorant ainsi le contrôle qualité du laboratoire.



L'activation de cette option permet de générer une page récapitulative comme illustré ci-dessous pour le modèle de séquence analytique à 20 échantillons où les standards et les échantillons sont correctement disposés avant d'être pipetés dans les fioles.

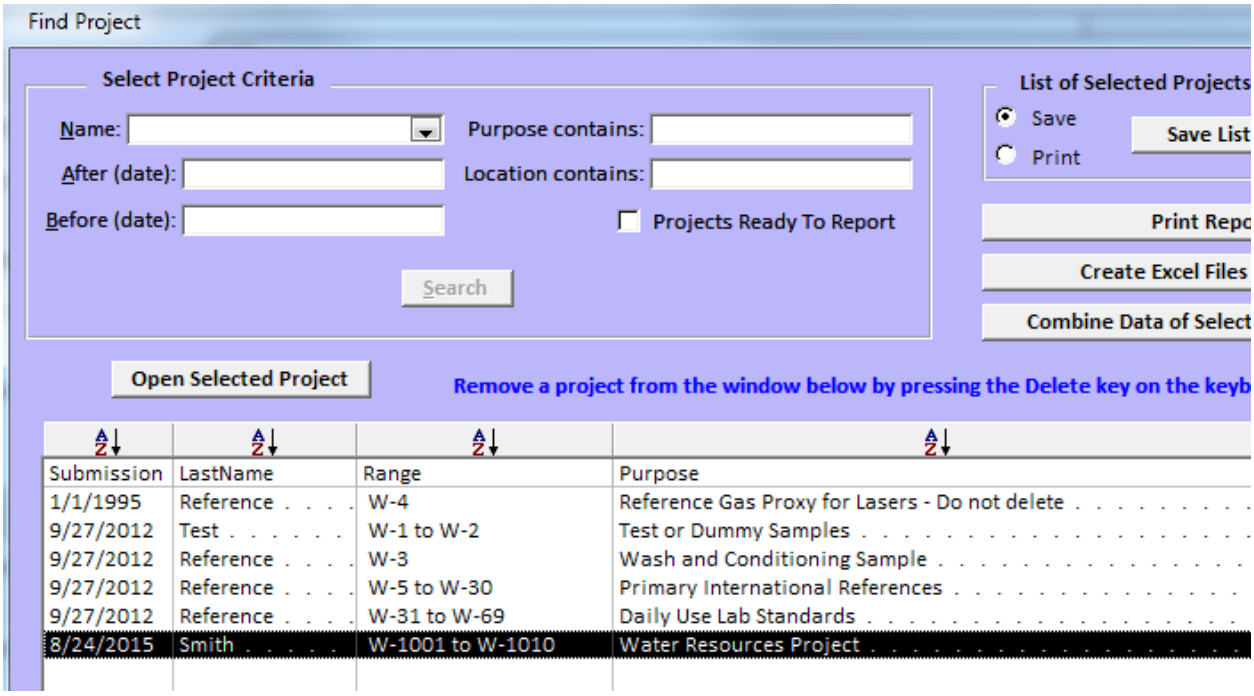


Impression du modèle de séquence analytique du LIMS pour l'organisation des échantillons.

8.7 Ajouter des échantillons à la liste d'échantillons du modèle de séquence analytique

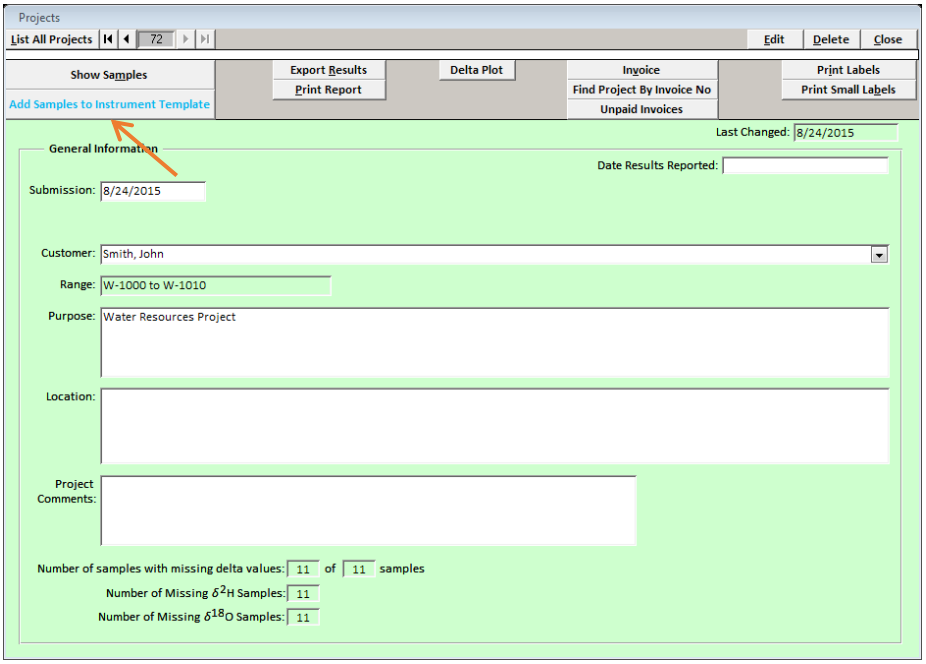
Pour ajouter des échantillons à un modèle de séquence analytique, le client et le projet contenant les échantillons doivent déjà exister dans le *LIMS pour Lasers 2015* (voir chapitre 6.1).

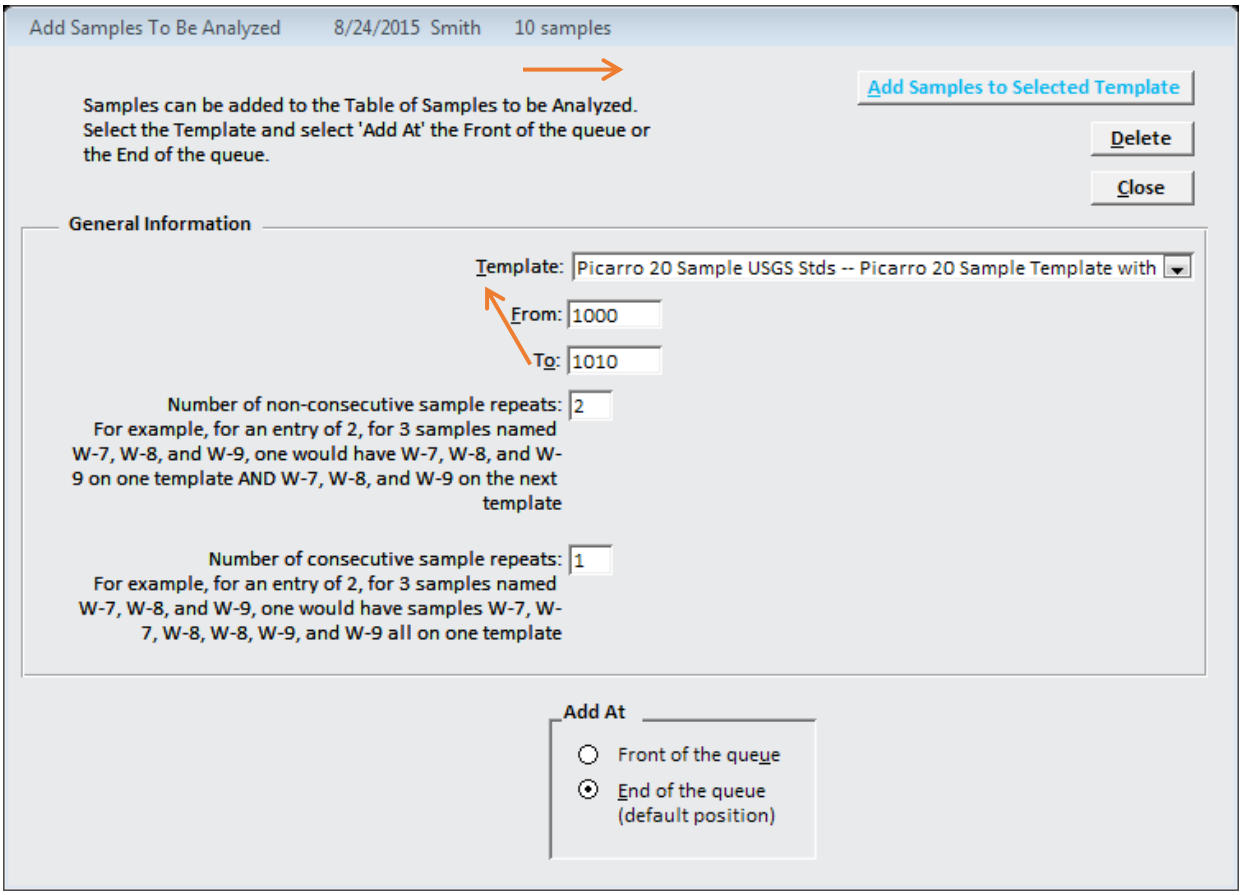
Le projet contenant les échantillons du client John Smith (voir chapitre 6) est repris à titre d'exemple. Smith a envoyé 10 échantillons d'eau pour analyse isotopique sur les instruments Picarro et Los Gatos Research. Les ID de laboratoire des échantillons sont W-1001 à W-1010 pour le projet $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$ (ci-dessous).



8.8 Ajouter des échantillons à la liste d'échantillons du modèle de séquence d'analyse de l'instrument Picarro

1. Ouvrir Smith "Water Resource Project" depuis la page "Project" en double cliquant dessus.
2. Cliquer sur "Add Samples to Instrument Template".

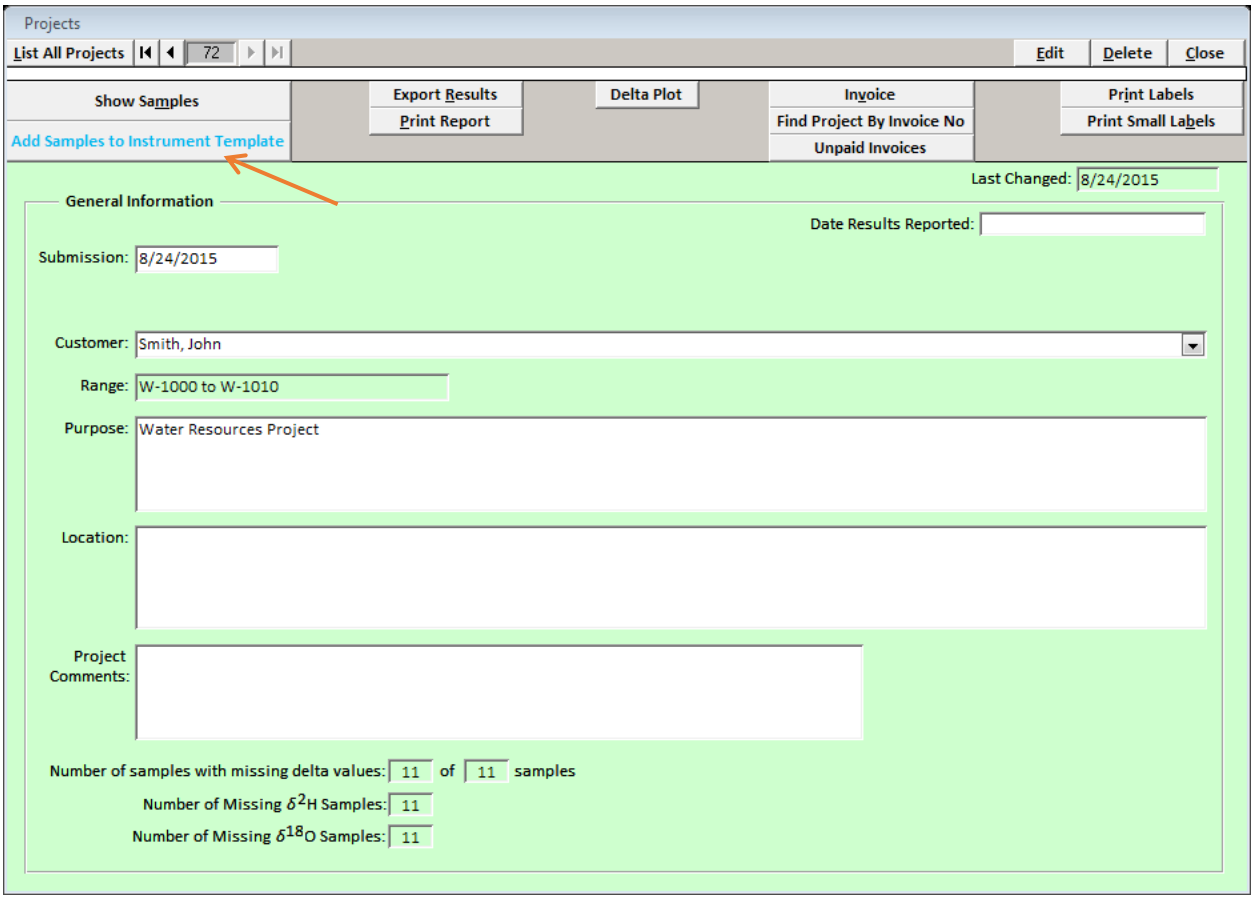

Projects
List All Projects
72
Edit
Delete
Close
Show Samples
Add Samples to Instrument Template
Export Results
Print Report
Delta Plot
Invoice
Find Project By Invoice No
Unpaid Invoices
Print Labels
Print Small Labels
Last Changed: 8/24/2015
General Information
Date Results Reported:
Submission: 8/24/2015
Customer: Smith, John
Range: W-1000 to W-1010
Purpose: Water Resources Project
Location:
Project Comments:
Number of samples with missing delta values: 11 of 11 samples
Number of Missing δ2H Samples: 11
Number of Missing δ18O Samples: 11


Add Samples To Be Analyzed 8/24/2015 Smith 10 samples
Samples can be added to the Table of Samples to be Analyzed. Select the Template and select 'Add At' the Front of the queue or the End of the queue.
Add Samples to Selected Template
Delete
Close
General Information
Template: Picarro 20 Sample USGS Stds -- Picarro 20 Sample Template with
From: 1000
To: 1010
Number of non-consecutive sample repeats: 2
For example, for an entry of 2, for 3 samples named W-7, W-8, and W-9, one would have W-7, W-8, and W-9 on one template AND W-7, W-8, and W-9 on the next template
Number of consecutive sample repeats: 1
For example, for an entry of 2, for 3 samples named W-7, W-8, and W-9, one would have samples W-7, W-7, W-8, W-8, W-9, and W-9 all on one template
Add At
Front of the queue
End of the queue (default position)

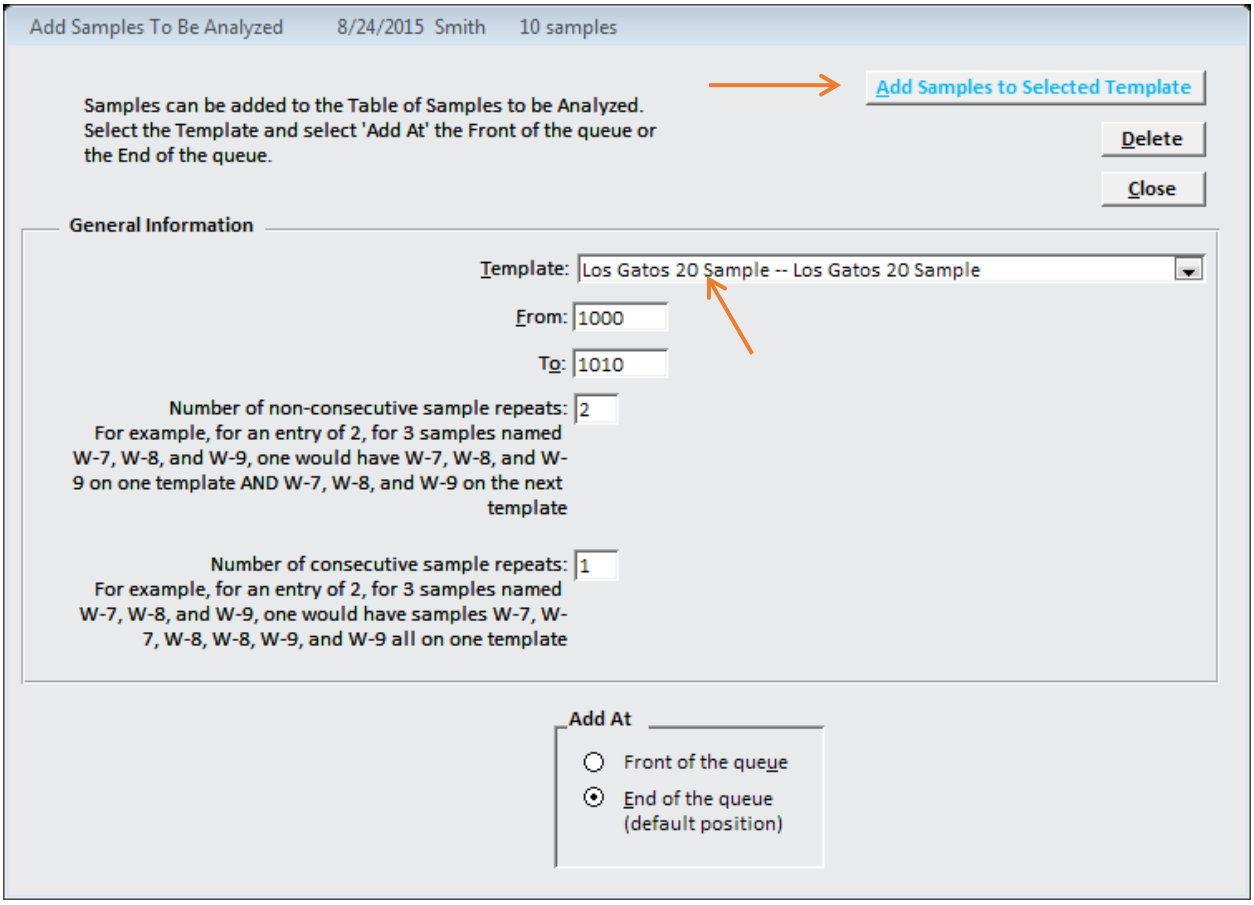
3. Dans le menu déroulant “Template”, choisir “Picarro 20 Sample” puis cliquer sur le bouton “Add Samples to Selected Template” en haut à droite.
4. Les échantillons sont désormais ajoutés au modèle de séquence analytique de l’instrument Picarro.

8.9 Ajouter des échantillons à la liste d'échantillons du modèle de séquence d'analyse de l'instrument Los Gatos Research

1. Ouvrir Smith "Water Resource Project" depuis la page "Project" en double cliquant dessus.
2. Cliquer sur le bouton "Add Samples to Instrument Template" en haut à gauche.



3. Dans le menu déroulant "Template", choisir " Los Gatos Research 30 Samples..." puis cliquer sur le bouton "Add Samples to Selected Template" en haut à droite.
4. Les échantillons sont désormais ajoutés au modèle de séquence analytique de l'instrument Los Gatos Research.



Rappel **:** Les modèle de séquence analytique du LIMS sont spécifiques à chaque instrument.

8.10 Options pour ajouter des échantillons

Il existe plusieurs fonctionnalités utiles sur la page “Add Samples to be Analysed” à considérer avant de cliquer sur le bouton “Add” pour ajouter des échantillons à la séquence analytique :

Options “From” et “To”

Les options “From“ et “To” permettent de sélectionner la plage d’ID d’échantillons à ajouter à la séquence analytique. Par défaut, tous les échantillons du projet client sont proposés pour être ajoutés à la séquence analytique – échantillons W-1001 à W-1010 du client John Smith.

Si seuls les cinq premiers échantillons du projet doivent être ajoutés à la séquence analytique, il faut entrer “1005” dans le champ “To” pour les sélectionner.

Si seuls les cinq derniers échantillons du projet doivent être ajoutés à la séquence analytique, il faut entrer “1006” dans le champ “From” et “1010” dans le champ “To”.

Nombre de répétitions non consécutives (par défaut = 2)

Le nombre de répétitions non consécutives est généralement “2”. Cela signifie que le laboratoire analysera les échantillons de Mr. Smith *deux fois en utilisant 2 fioles différentes dans ce modèle de séquence analytique*, et de préférence pas le même jour. Par exemple, pour un petit projet à 3 échantillons (1,2,3) :

Réglage = 1	Séquence analytique : 1,2,3
Réglage = 2	Séquence analytique : 1,2,3,1,2,3
Réglage = 4	Séquence analytique : 1,2,3,1,2,3,1,2,3,1,2,3

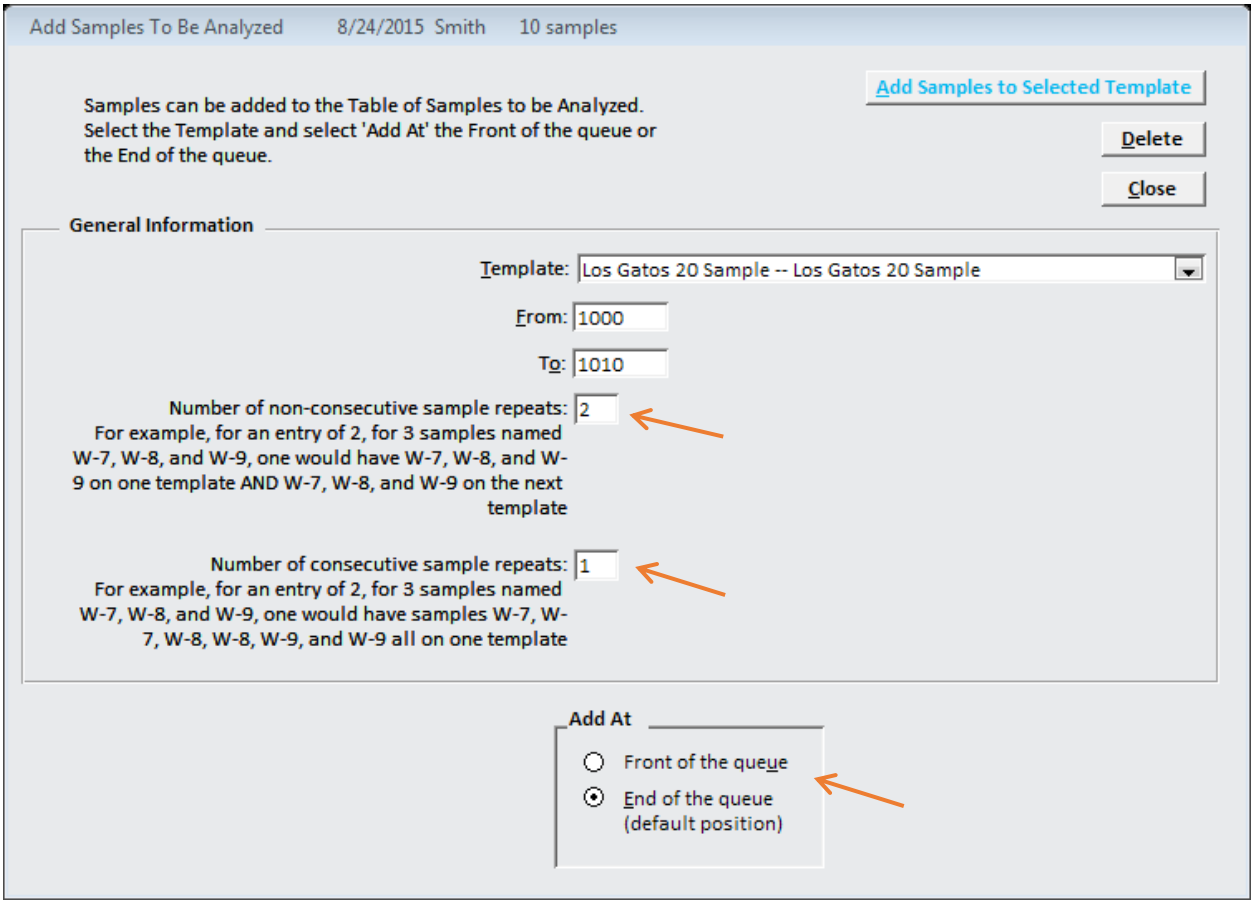
Nombre de répétitions consécutives (par défaut = 1)

En modifiant cette valeur en une valeur plus élévée, chaque échantillon de la séquence analytique devient un “groupe”. Par exemple, pour un petit projet à 3 échantillons (1,2,3) :

Réglage = 1	Séquence analytique : 1,2,3
Réglage = 2	Séquence analytique : 1,1,2,2,3,3
Réglage = 4	Séquence analytique : 1,1,1,1,2,2,2,2,3,3,3,3

En paramétrant le nombre de répétitions consécutives et non consécutive à 2 :

Séquence analytique : 1,1,2,2,3,3,1,1,2,2,3,3



“Add At” (par défaut= “end of the queue“, c’est-à-dire à la fin de la séquence analytique)

L’option “Front of the Queue”permet d’ajouter des échantillons prioritaires au début de séquence analytique.

Par exemple, si une série de mesures est en cours et que 5 échantillons urgents de ce projet arrivent au laboratoire, ils peuvent être ajoutés au début de la séquence analytique pour être prioritairement analysés.

Si la séquence analytique ne comporte pas d’échantillons, les options ”Front of the Queue” et ”End of the Queue” produisent le même résultat.

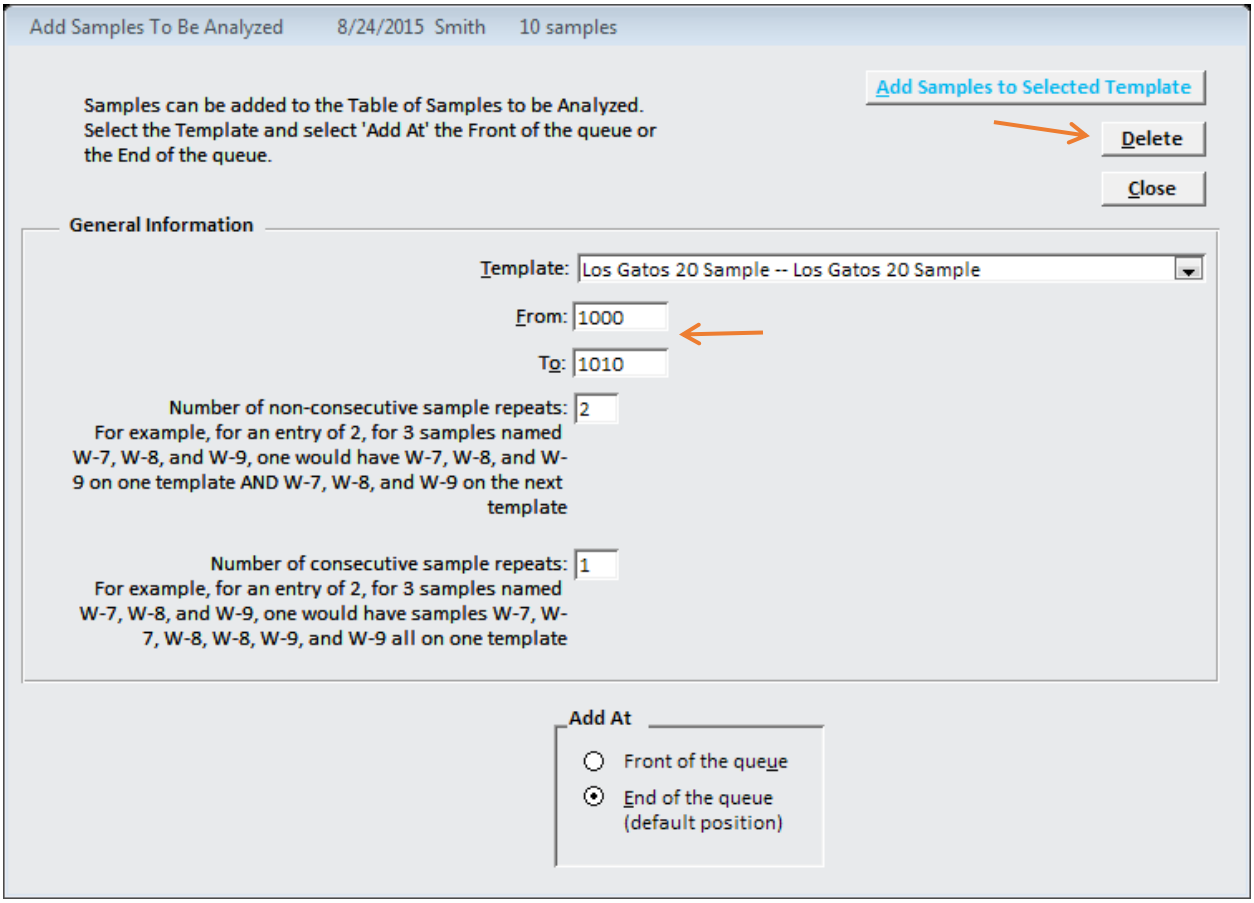
8.11 Supprimer des échantillons de la liste d’échantillons du modèle de séquence analytique

Les échantillons ajoutés à un modèle de séquence d'analyse s'accumulent au fur et à mesure qu'ils sont ajoutés jusqu'à ce que tous les échantillons aient été analysés et leur "run flag" égal à 0, ou qu'ils soient supprimés.

Il existe deux façons de supprimer des échantillons d'une séquence d'analyses en cours d'exécution. Cette action peut être nécessaire, par exemple, si l'on ajoute par erreur des échantillons au mauvais modèle ou que l'on souhaite tout simplement ne pas les analyser.

Supprimer des échantillons de la liste d'échantillons d'un modèle de séquence analytique depuis la page "Project"

Si les échantillons ont été ajoutés dans le modèle de séquence analytique depuis la page "Project", ils peuvent être supprimés depuis cette page de la même façon qu'ils ont été ajoutés. Cliquer sur "Add Samples to Instrument Template". La fenêtre suivante apparaît – cliquer sur "Delete" pour supprimer tous les échantillons du modèle de séquence analytique, ou sélectionner la plage d'échantillons à supprimer à partir des champs "From" et "To".



Suppression en un clic de tous les échantillons du projet Smith du modèle de séquence analytique de l'instrument Picarro.

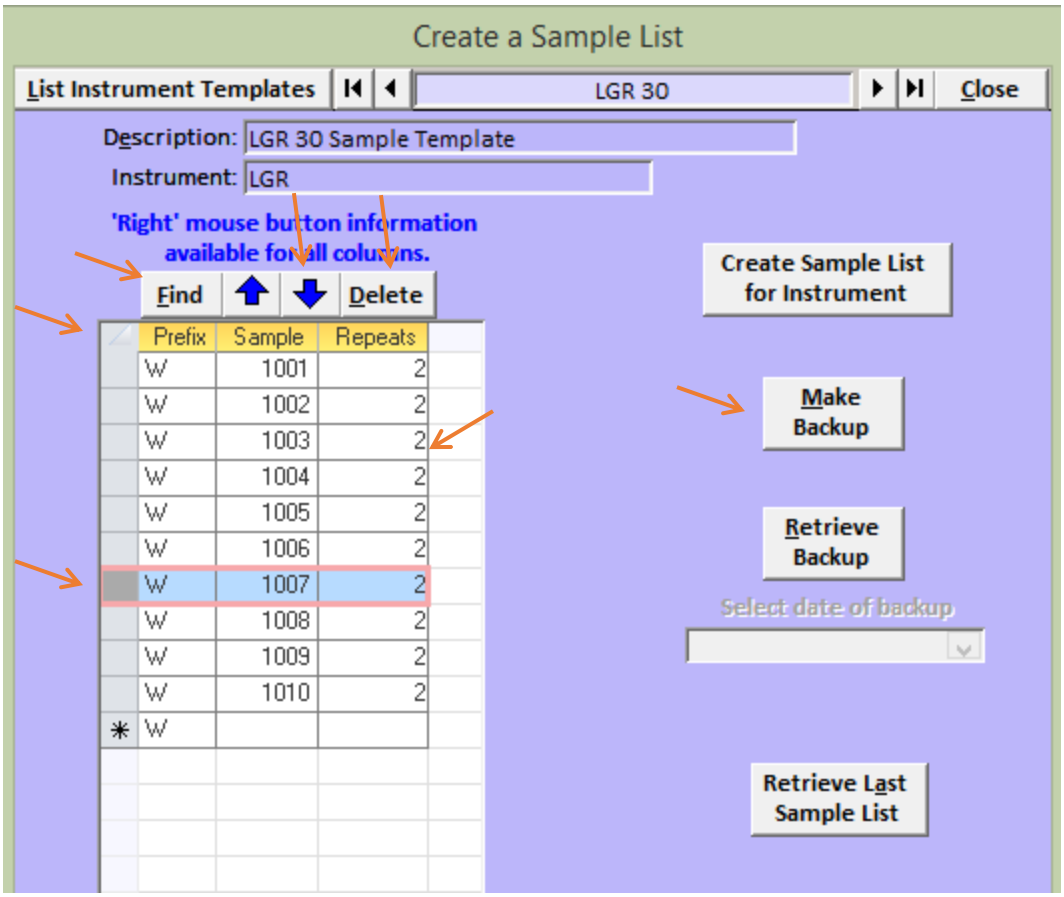
Supprimer manuellement et modifier la liste d'échantillons d'un modèle de séquence analytique

Les échantillons ajoutés au modèle de séquence analytique peuvent être supprimés manuellement :

1. Sur la page d'accueil, cliquer sur "Create Sample List for Instruments".
2. Sous "List Instrument Templates", choisir le modèle de séquence analytique à modifier.

Il existe un certain nombre d'options disponibles :

- Utiliser le bouton "Find" pour rechercher un échantillon spécifique de la séquence analytique (utile pour les longues séries de mesures).
- Déplacer les échantillons vers le haut ou vers le bas de la séquence à l'aide des flèches bleues pour modifier l'ordre de priorité de la séquence.
- Supprimer un échantillon ou un groupe d'échantillons en les selectionnant et en cliquant sur "Delete".
- Modifier manuellement le nombre de répétitions pour un ou plusieurs échantillons (valeur 0 ou >1).
- Supprimer l'intégralité de la séquence d'analyses en cliquant en haut à gauche pour selectionner toute la liste (comme sur Excel) puis sur "Delete".
- Effectuer une sauvegarde de la séquence analytique et la récupérer en cliquant sur le bouton "Make a backup " (précaution à prendre pour éviter les erreurs de modification).
- Importer la dernière liste d'échantillons utilisés (utile pour pouvoir répéter des séries de mesures sans avoir à ajouter de nouveau les échantillons dans un modèle de séquence analytique).



Modiication de la liste d'échantillons de la séquence analytique dans le LIMS pour Lasers 2015.

8.12 Répétition d'échantillons dans LIMS pour Lasers 2015

Dans *LIMS pour Lasers 2015*, par défaut, tous les échantillons sont analysés deux fois, et de préférence pas le même jour. Réaliser deux répétitions ou plus par échantillon (dans des fioles différentes) est une bonne stratégie de laboratoire. Cette stratégie peut être remplacée manuellement (voir Chapitre 12.5).

Disposer de deux analyses ou plus d'un même échantillon promeut les bonnes pratiques de laboratoire et permet à l'utilisateur de repérer les erreurs de placement de fiole, de s'assurer de la cohérence entre deux analyses ou plus d'un même échantillon, d'identifier les « mauvaises » analyses, et de s'assurer de la répétabilité de la mesure. Cette approche donne une vision réaliste des performances globales de l'instrument laser.

Remarque : Pour obtenir des valeurs $\delta^{17}O$ suffisamment précises, il est suggéré d'effectuer au moins 50 répétitions ou plus avec plusieurs flacons, comparativement à $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$.

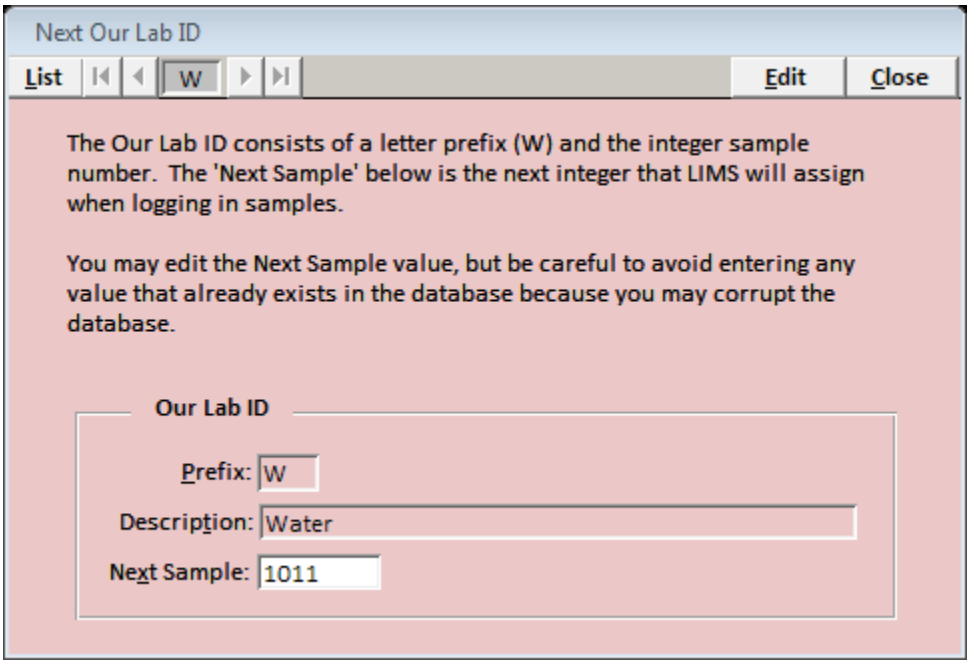
8.13 L'option "Next Sample Number"

Le bouton "Next Sample Number" se trouve dans la section "Special Features". Cette option permet de spécifier le prochain numéro d'identification ("Our Lab ID") attribué aux nouveaux échantillons importés.

Bien que cette option soit raremement nécessaire (par exemple, pour corriger les erreurs), elle est utile pour ajouter des standards et maintenir leur ID dans une plage de valeurs "W" spécifique. Généralement, il est plus simple de se souvenir des standards qui ont un petit numéro "W".

Par exemple, par défaut, *LIMS pour Lasers 2015* les échantillons des clients commençent à partir de W-1001. La dernière place par défaut réservée aux standards internes est W-69. Cela signifie que les numéros d'identification de W-70 à W-997 sont toujours disponibles pour être affectés à de nouveaux standards.

Cliquer sur le bouton "Next Sample Number"permet d'afficher le prochain numéro d'identification "W" qui sera attribué au prochain échantillon ajouté – dans cet exemple il s'agit de W-1011.



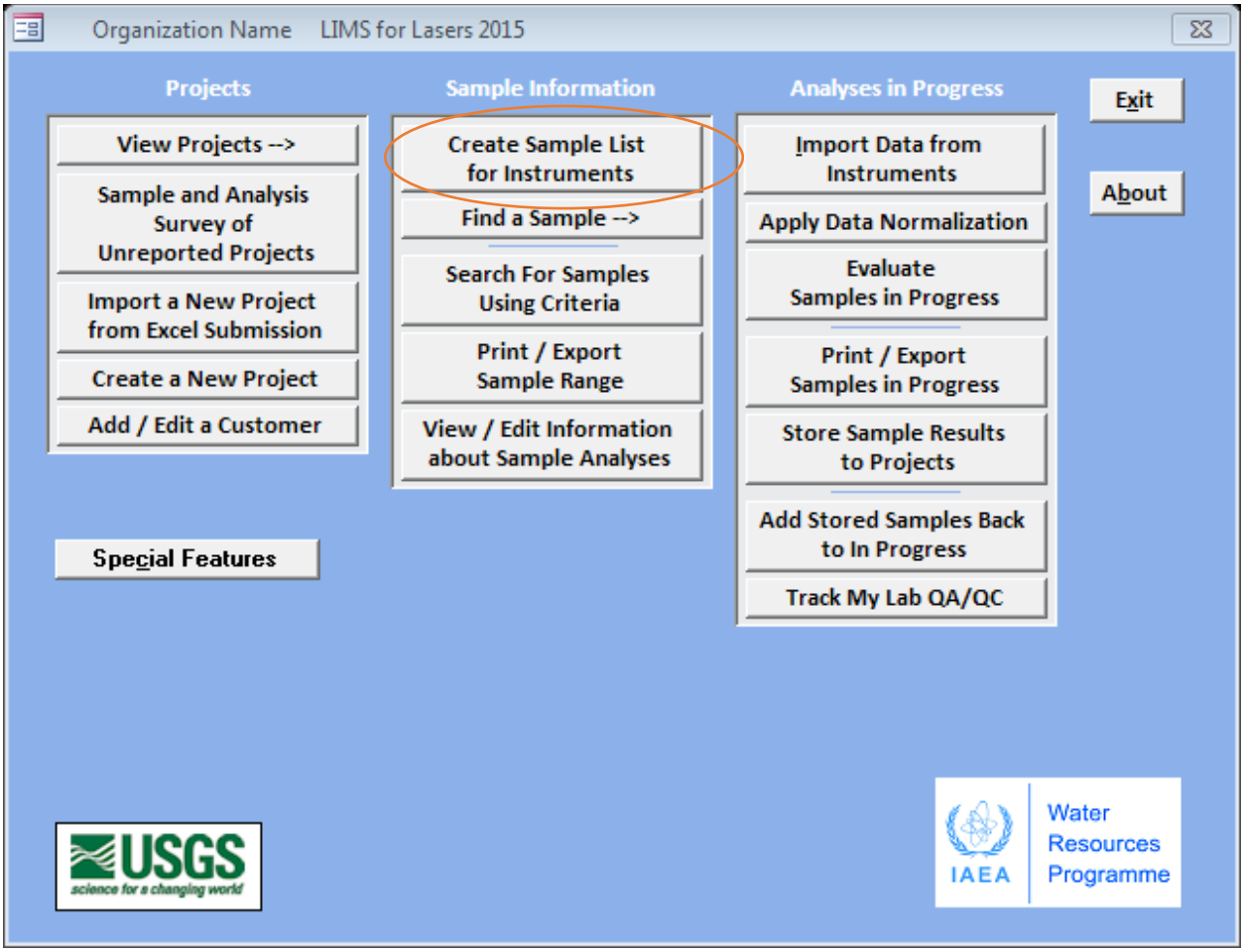
Supposons que nous voulons ajouter 10 nouveaux standards internes, mais qu'ils respectent séquentiellement les standards internes actuels (par exemple se terminant à W-69). Tout d'abord, noter le dernier ID (ici c'est W-1011 pour le dernier échantillon du projet Smith). Cliquer sur "Edit", modifier la valeur du champ "Next Sample" par 70 et cliquer sur "Save". Puis, importer les 10 nouvelles mesures de standards dans un nouveau projet comme décrit dans le chapitre 6. Ils recevront les numéros d'identification W-70 à W79.

Attention ! : Une fois terminé, retourner à l'option "E Next Sample Number", cliquer sur "Edit", puis modifier le numéro pour revenir à celui d'origine (W-1011 dans notre exemple). Cela garantit que lors de l'ajout de nouveaux échantillons les numéros "W" ne se chevaucheront pas.

9 Analyser des échantillons sur l’instrument laser Picarro

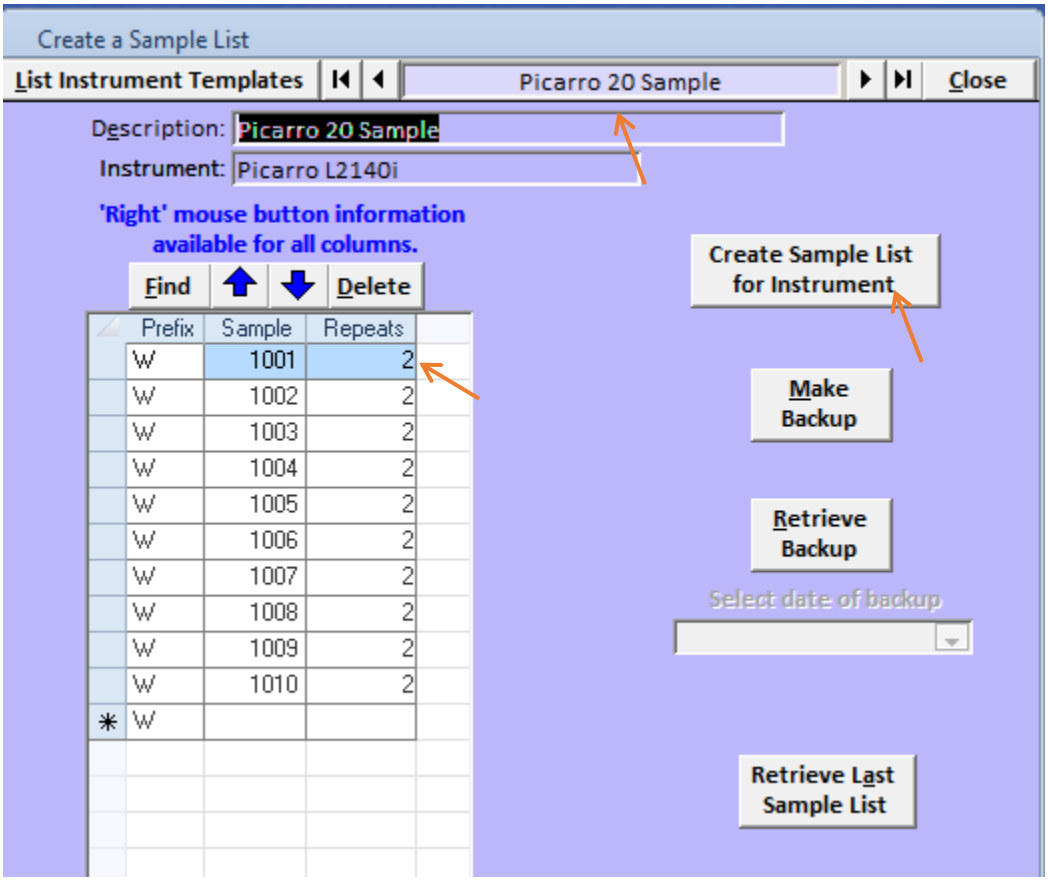
9.1 Créer une liste d'échantillons pour Picarro

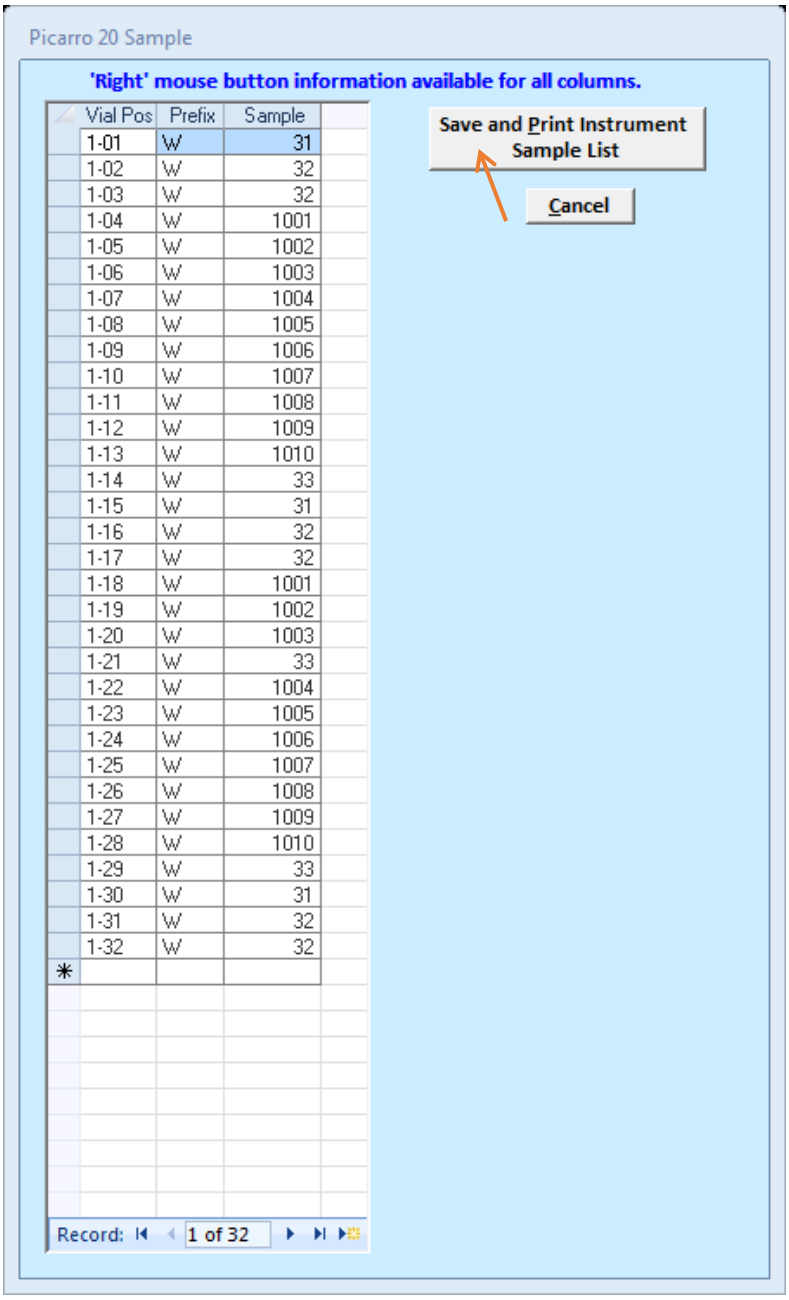
LIMS pour Lasers 2015 crée des listes d'échantillons (aussi appelées séquences analytiques). Ces listes sont transférées à l'instrument Picarro via un clé USB ou réseau. Cette action s'effectue à partir du bouton "Create Sample List for Instruments" de la colonne "Sample Information column" de la page principale du LIMS.



Par exemple, pour créer la liste d'échantillons du projet Smith sur l'instrument Picarro :

1. S'assurer que les échantillons du projet Smith ont été ajoutés au modèle de séquence analytique (voir chapitre 8.8).
2. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "Create Sample List for Instruments".
3. Choisir "List Instrument Templates" et cliquer sur "Picarro 20 Sample" ; la séquence analytique s'ouvre.
4. Cliquer sur "Create Sample List for Instrument" ; une boîte de dialogue confirme que les 10 échantillons du projet Smith ont été ajouter à la liste d'échantillons actuelle (nombre de répétition = 2). Cliquer sur "OK".



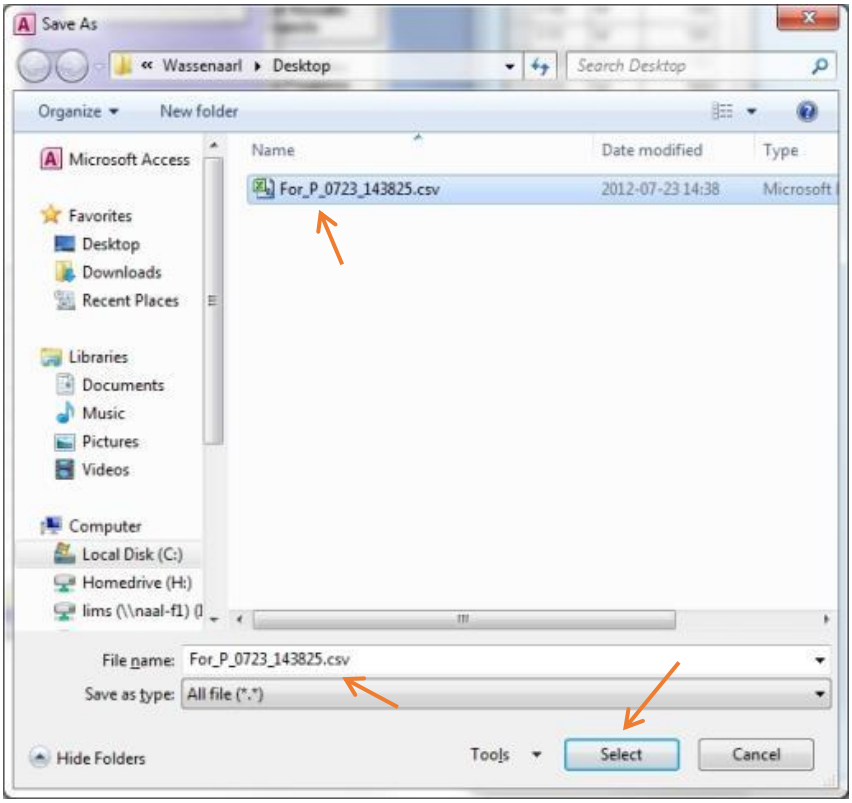


Vial Pos	Prefix	Sample
1-01	W	31
1-02	W	32
1-03	W	32
1-04	W	1001
1-05	W	1002
1-06	W	1003
1-07	W	1004
1-08	W	1005
1-09	W	1006
1-10	W	1007
1-11	W	1008
1-12	W	1009
1-13	W	1010
1-14	W	33
1-15	W	31
1-16	W	32
1-17	W	32
1-18	W	1001
1-19	W	1002
1-20	W	1003
1-21	W	33
1-22	W	1004
1-23	W	1005
1-24	W	1006
1-25	W	1007
1-26	W	1008
1-27	W	1009
1-28	W	1010
1-29	W	33
1-30	W	31
1-31	W	32
1-32	W	32

Dans la liste d'échantillons ci-dessus, le projet du client Smith (W-1001 à W-1010) est configuré pour être analysé deux fois de façon non consécutive (# de répétitions = 2).

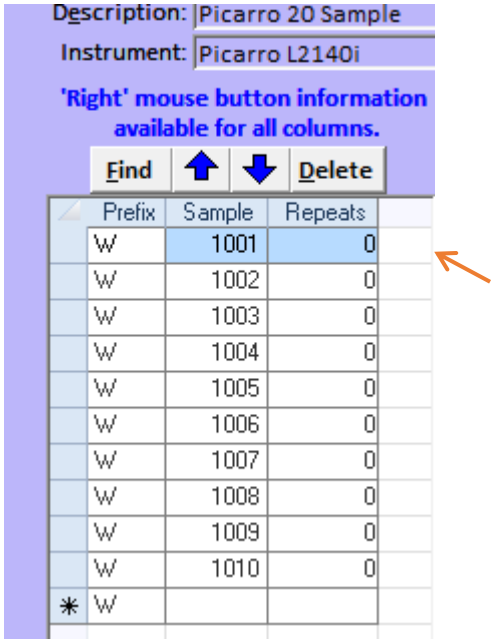
5. La séquence d'analyses qui contient l'échantillon de rinçage, les standards internes et de contrôle séléctionnés, et les échantillons du projet Smith s'ouvre (figure ci-dessus).
6. Cliquer sur "Save and Print Instrument Sample List".
7. Une boîte de dialogue s'ouvre pour demander où sauvegarder la séquence d'analyses. Il s'agit du fichier CSV à transférer sur l'instrument Picarro, qui doit être enregistré sur une clé USB ou un emplacement réseau accessible depuis le logiciel de l'instrument Picarro.

8. Cliquer sur “Select” pour enregistrer le fichier à l’emplacement souhaité. Remarque : le fichier est enregistré au format CSV et le nom du fichier a le préfixe de l’instrument (“For P” pour Picarro) et la date. Cette nomenclature permet de suivre les listes d’échantillons qui s’accumulent au fil du temps sur l’instrument. Il est possible de renommer le fichier avec quelque chose de plus descriptif comme par exemple, “Smith Samples.csv“.



Une boîte de dialogue s'ouvre pour demander comment imprimer la liste d'échantillons (par exemple, l'imprimante Windows par défaut). Un résumé de la liste d'échantillons est imprimé.

9. Après l'impression, la fenêtre avec la liste d'échantillons s'ouvre à nouveau. Dans la colonne "repeats", le nombre de répétitions passe de 2 à 0. Cela indique que tous les échantillons ont été ajoutés deux fois dans la série de mesures.
10. La liste imprimée des échantillons à analyser (figure ci-dessous) indique la position de la fiole sur le plateau de l'échantillonneur automatique et l'ID des standards et des échantillons.
11. Remplir les 32 fioles avec ~ 1.5 mL d'échantillon, selon les recommandations d'utilisation du Picarro. Coller l'étiquette (ou écrire) le "W" de l'échantillon sur chaque fiole. Disposer les fioles sur le plateau de l'échantillonneur automatique selon le modèle de séquence analytique.



	Prefix	Sample	Repeats
	W	1001	0
	W	1002	0
	W	1003	0
	W	1004	0
	W	1005	0
	W	1006	0
	W	1007	0
	W	1008	0
	W	1009	0
	W	1010	0
*	W		

Picarro 20 Sample Samples To Be Analyzed

Vial Pos	Our Lab ID	Sample ID	Project	Notes	Vial Pos	Our Lab ID	Sample ID
1-01	W-31	High Standard	Refere 20120927	_____			
1-02	W-32	Low Standard	Refere 20120927	_____			
1-03	W-32	Low Standard	Refere 20120927	_____			
1-04	W-1001	Sample1	Smith 20150304	_____			
1-05	W-1002	Sample2	Smith 20150304	_____			
1-06	W-1003	Sample3	Smith 20150304	_____			
1-07	W-1004	Sample4	Smith 20150304	_____			
1-08	W-1005	Sample5	Smith 20150304	_____			
1-09	W-1006	Sample6	Smith 20150304	_____			
1-10	W-1007	Sample7	Smith 20150304	_____			
1-11	W-1008	Sample8	Smith 20150304	_____			
1-12	W-1009	Sample9	Smith 20150304	_____			
1-13	W-1010	Sample10	Smith 20150304	_____			
1-14	W-33	Control	Refere 20120927	_____			
1-15	W-31	High Standard	Refere 20120927	_____			
1-16	W-32	Low Standard	Refere 20120927	_____			
1-17	W-32	Low Standard	Refere 20120927	_____			
1-18	W-1001	Sample1	Smith 20150304	_____			
1-19	W-1002	Sample2	Smith 20150304	_____			
1-20	W-1003	Sample3	Smith 20150304	_____			
1-21	W-33	Control	Refere 20120927	_____			
1-22	W-1004	Sample4	Smith 20150304	_____			
1-23	W-1005	Sample5	Smith 20150304	_____			
1-24	W-1006	Sample6	Smith 20150304	_____			
1-25	W-1007	Sample7	Smith 20150304	_____			
1-26	W-1008	Sample8	Smith 20150304	_____			
1-27	W-1009	Sample9	Smith 20150304	_____			
1-28	W-1010	Sample10	Smith 20150304	_____			
1-29	W-33	Control	Refere 20120927	_____			
1-30	W-31	High Standard	Refere 20120927	_____			
1-31	W-32	Low Standard	Refere 20120927	_____			
1-32	W-32	Low Standard	Refere 20120927	_____			

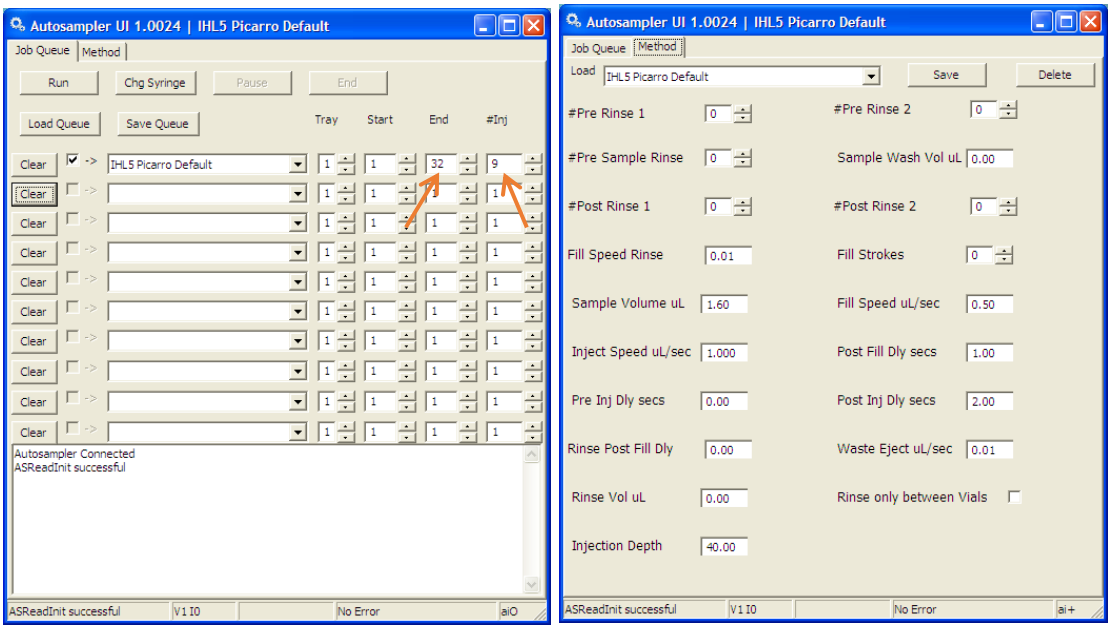
Exemple de modèle de liste d'échantillons

12. Dans l'échantillonneur automatique du Picarro, la mesure des fioles de standards et d'échantillons se fait suivant l'ordre configuré dans le modèle de séquence analytique décrit

précédement (Tableau 2). Vérifier la liste d'échantillons imprimée dans le LIMS pour vous assurer que toutes les fioles sont conformément disposées sur le plateau de l'analyseur automatique.

La figure ci-dessous (partie gauche) montre l'écran de l'échantillonneur automatique G-2000 pour l'instrument Picarro pour le modèle de séquence analytique avec 20 échantillons (20 échantillons plus les standards pour un total donc de 32 fioles). Chaque fiole doit être mesuré 9 fois, selon les recommandations, à partir du plateau 1 position 1. Sur l'échantillonneur automatique Combi PAL (non montré ici), les mêmes configurations sont effectuées à l'aide du manuel UNITPAL.

Remarque : Les échantillons de rinçage et de pré-conditionnement ne sont pas répertoriés car le fichier de données CSV de sortie de l'instrument ne doit contenir que les données d'échantillon du LIMS (Voir annexe 1).



Attention : Il est important de savoir que l'analyse des échantillons utilisant le logicel de données Picarro est indépendante du *LIMS pour Lasers 2015*. Il n'y a pas de lien coordonné entre l'instrument et la liste d'échantillons. Par conséquent, il est nécessaire de s'assurer que le nombre et la position des analyses dans l'échantillonneur automatique *correspond exactement à ce que le modèle de séquence analytique du LIMS attend*.

Enfin, il faut s'assurer qu'un nouveau fichier de sortie du Picarro est immédiatement créé avant d'entreprendre la série de mesures pour éviter d'importer des données issues de séries de mesures précédentes ou d'échantillons de pré-conditionnement (rinçage).

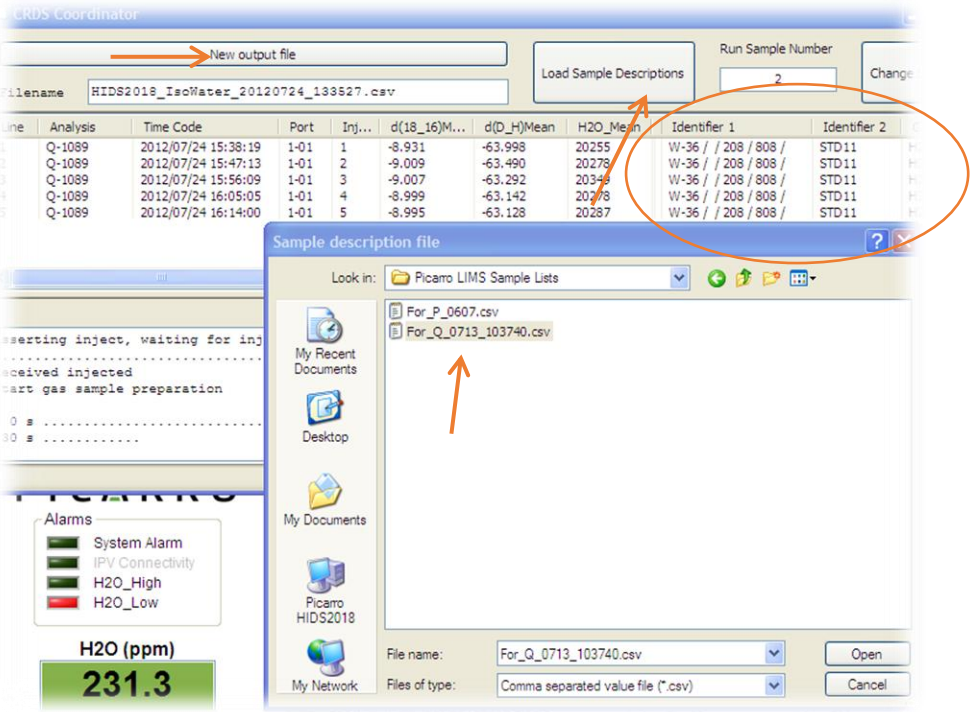
La deuxième fenêtre (en haut, à droite) montre les paramètres d'injection par défaut du Picarro 2130i. Ici, 1.6-µL d'eau sont injectés pour atteindre la concentration en H_2O cible de 20000 ppm. Les paramètres de l'échantillonneur automatique se trouvent dans l'interface utilisateur du Combi-PAL. Se reporter aux manuels d'utilisation de l'instrument Picarro pour plus de détails sur la configuration de l'échantillonneur automatique.

Sur tous les instruments Picarro, la collecte des échantilllons, l'intégration, et le traitement des valeurs δ mesurées est effectué à l'aide du logiciel coordinateur d'acquisition et de contrôle des données (Coordinator). Dans la capture d'écran ci-dessous, sont présentées les 5 premières injections d'une série de mesures (autorun). Les données de sortie de la série de mesures (autorun) seront enregistrées dans le fichier créé lors du démarrage du logiciel coordinateur du Picarro (par exemple, HIDS2018_Isowater_201207024_133527.csv).

La liste d'échantillons LIMS pour les instruments Picarro, créée au chapitre 9.1, peut être chargée dans le logiciel Coordinator lorsqu'une ou plusieurs lignes de résultats d'analyse apparaissent dans la fenêtre logicielle du coordinateur. La liste d'échantillons du *LIMS pour Lasers 2015* peut être importée à partir d'une clé USB ou via une connexion réseau.

Ajouter la liste d'échantillons LIMS au logiciel coordinateur de l'instrument Picarro

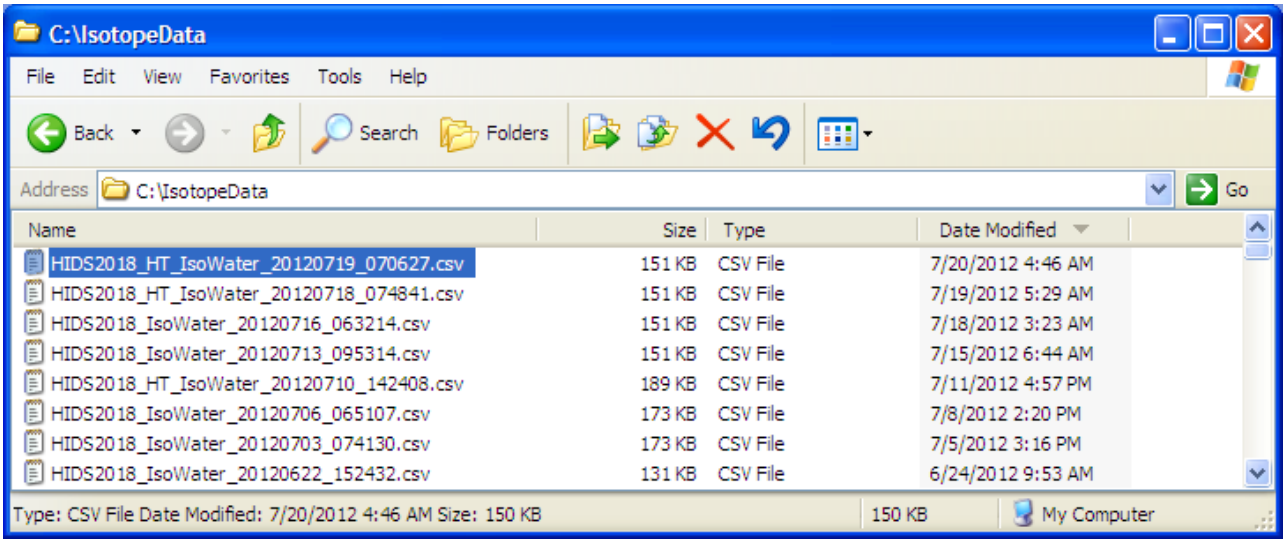
1. Démarrer la série de mesures (autorun) sur le Picarro et attendre qu'un ou plusieurs résultats isotopiques d'un ou plusieurs échantillons apparaissent dans la fenêtre du logicel coordinateur (et avant que la série de mesures (autorun) ne se termine) ; cela peut prendre quelques minutes après la premières injection d'échantillon.
2. Puis, dans le logiciel coordinateur du Picarro, cliquer sur le bouton "Load Sample Descriptions".
3. Rechercher la liste d'échantillons générée par le LIMS, nommée "For_Q_0713_103740.csv" dans cet exemple (le préfixe du deuxième instrument Picarro était "Q"au lieu "P").
4. Les infomations du fichier LIMS vont désormais compléter les champs "Identifier 1" et "Identifier 2", qui correspondent aux échantillons et aux standards en cours d'analyse.
5. Laisser la série de mesures se terminer (30 heures ou plus pour le modèle de séquence analytique par défaut).


CRDS Coordinator
New output file
Load Sample Descriptions
Run Sample Number
2
Change
Filename
HIDS2018_IsoWater_20120724_133527.csv
Analysis
Time Code
Port
Inj...
d(18_16)M...
d(D_H)Mean
H2O_Mean
Identifier 1
Identifier 2
Q-1089 2012/07/24 15:38:19 1-01 1 -8.931 -63.998 20255 W-36 / / 208 / 808 / STD11
Q-1089 2012/07/24 15:47:13 1-01 2 -9.009 -63.490 20278 W-36 / / 208 / 808 / STD11
Q-1089 2012/07/24 15:56:09 1-01 3 -9.007 -63.292 20349 W-36 / / 208 / 808 / STD11
Q-1089 2012/07/24 16:05:05 1-01 4 -8.999 -63.142 20278 W-36 / / 208 / 808 / STD11
Q-1089 2012/07/24 16:14:00 1-01 5 -8.995 -63.128 20287 W-36 / / 208 / 808 / STD11
Sample description file
Look in:
Picarro LIMS Sample Lists
For_P_0607.csv
For_Q_0713_103740.csv
My Recent Documents
Desktop
My Documents
Picarro HIDS2018
My Network
File name:
For_Q_0713_103740.csv
Files of type:
Comma separated value file (*.csv)
Open
Cancel
Alarms
System Alarm
IPV Connectivity
H2O_High
H2O_Low
H2O (ppm)
231.3

9.2 Importation de données isotopiques depuis l'instrument Picarro

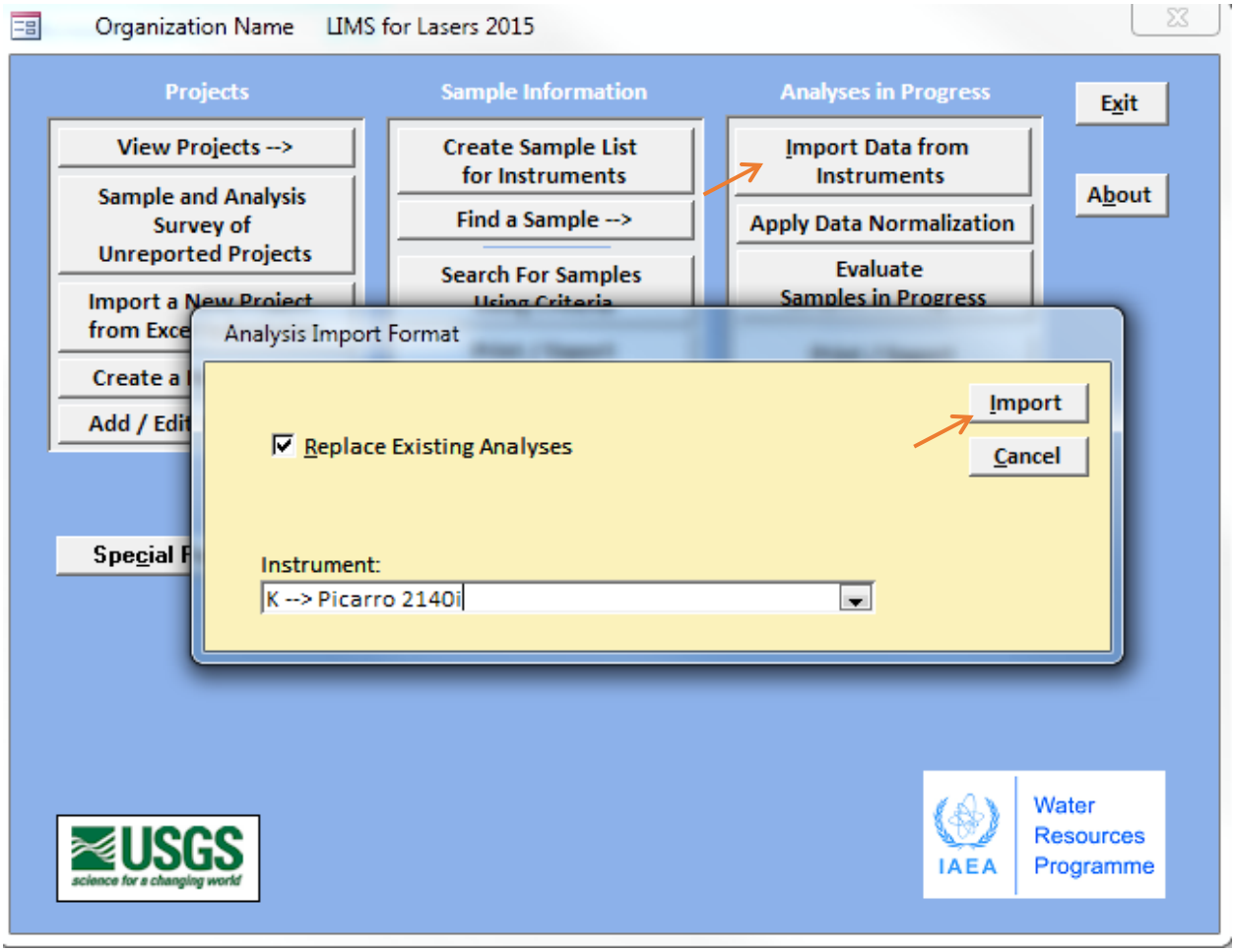
Une fois la série de mesures terminée sur l'instrument Picarro, les résultats isotopiques peuvent être importés dans le *LIMS pour Lasers 2015* pour la sélection, la normalisation des données, le traitement et l'évaluation, et la génération du rapport final pour le client.

Le fichier CSV contenant les résultats de la série de mesures terminée sur l'instrument Picarro, se trouve, généralement, dans l'emplacement du disque nommé C:\IsotopeData. Le nom du fichier de sortie est identique à celui attribué dans le logiciel coordinateur au début de l'exécution de la série de mesures. Ci-dessous sont présentés quelques exemples de fichiers CSV contenant les résultats de la série de mesures sur l'instrument Picarro.

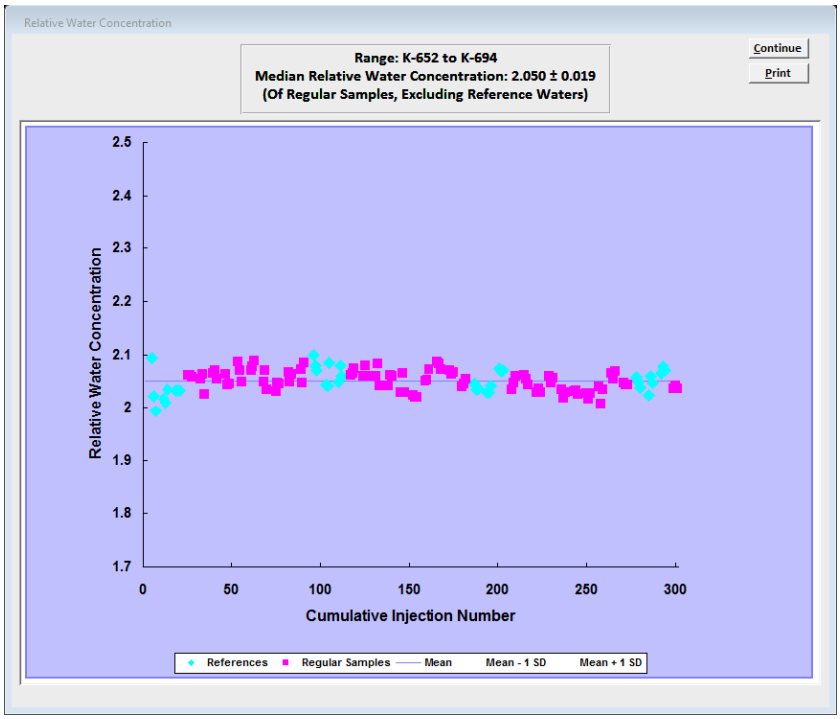


1. Copier le fichier de données CSV de l'instrument Picarro sur une clé USB ou un emplacement réseau accessible à partir du LIMS.
2. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "Import Data from Instruments", choisir l'instrument Picarro dans le menu déroulant, et cliquer sur "Import". Choisir le fichier de sortie pertinent sur la clé USB ou l'emplacement réseau.

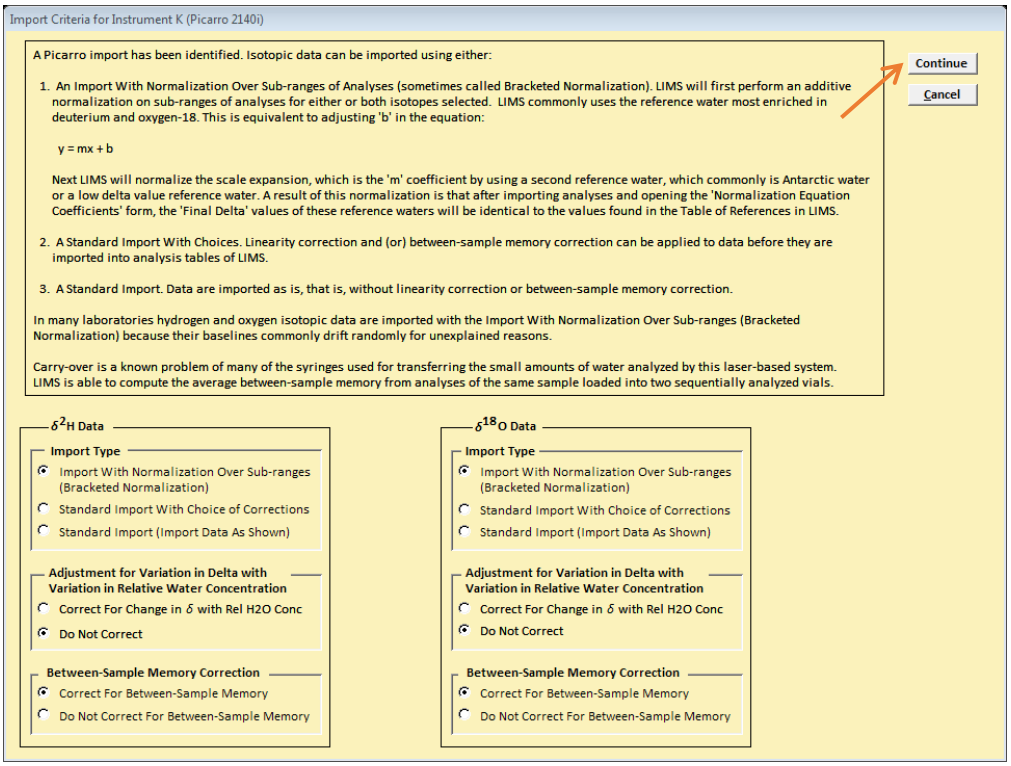
Remarque : Cocher la case "Replace Existing Analyses" remplacera l'importation précédente de ce même de fichier de données à condition que les données *ne soient pas normalisées ou stockées*. Ceci est utile pour importer les mêmes données plusieurs fois pour tester les différentes options d'importation décrites dans le chapitre 11.1, ou pour corriger une erreur. Cette option est cochée par défaut.



3. Un graphique indiquant les quantités d'eau injectées au cours de la série de mesures apparaît. Si les quantités injectées varient considérablement, alors la seringue ou le septum sont probablement défectueux. Cette prévisualisation des données est essentielle pour s'assurer que les volumes d'eau injectés sont constants tout au long de l'exécution de la série de mesures. *LIMS pour Lasers 2015* divise la concentration mesurée sur l'instrument Picarro par 10 000 pour déterminer la concentration relative de H_2O.



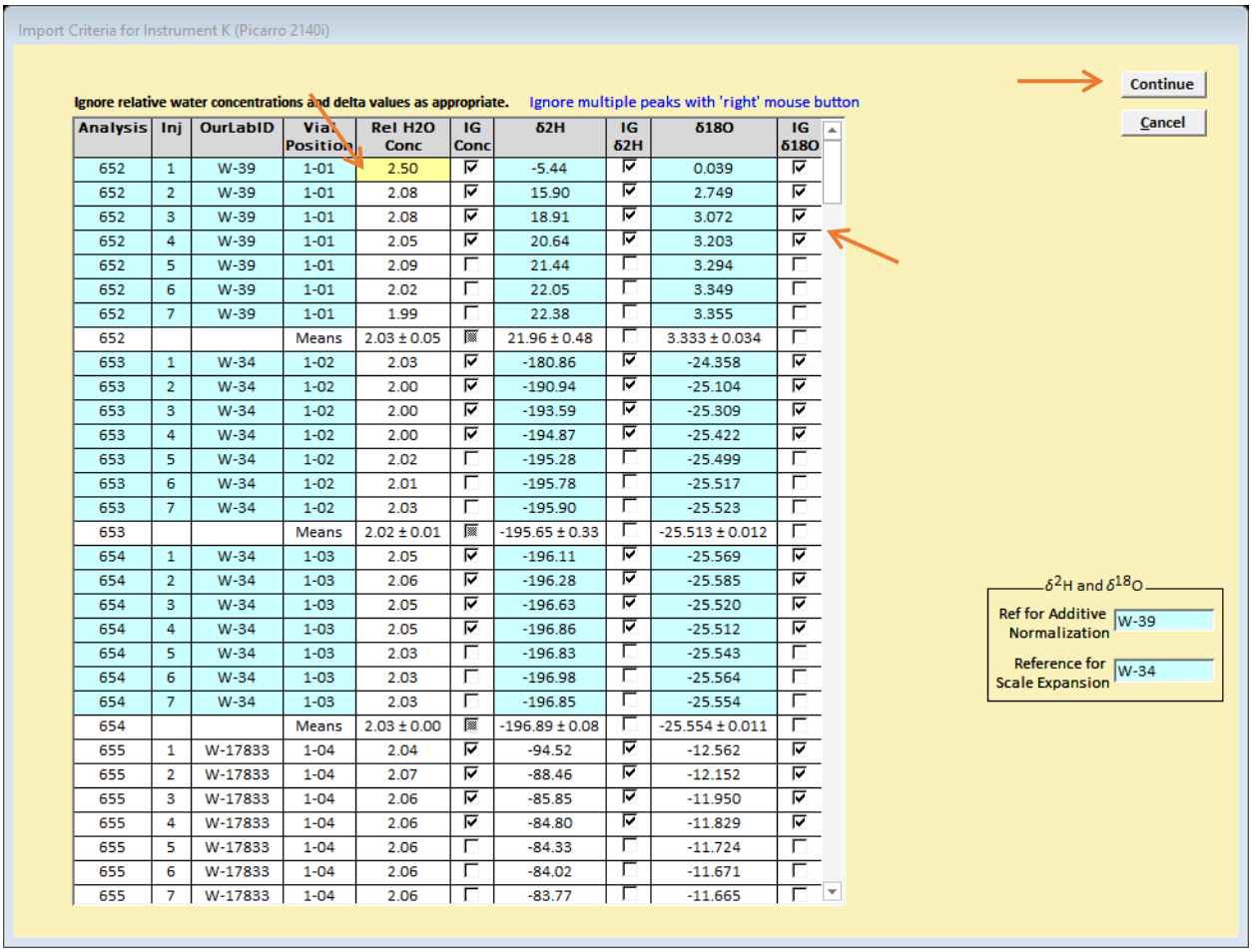
4. Si aucun avertissement n'apparaît pour l'importation des données (chapitre 11), la fenêtre suivante s'affiche :



5. Dans la fenêtre “Import Criteria for Instrument K”, accepter les options par défaut et cliquer sur “Continue”. Les diverses options d’importation disponibles sont décrites dans le chapitre 11.1, et la correction de la dépendance de la valeur δ à la concentration relative en eau dans l’annexe 3. Accepter les valeurs par défaut pour le moment.
6. Un résumé présentant toutes les mesures de δ^2H, δ^{18}O et de concentration relative en H_2O de la série de mesure avec un code couleur par type d’échantillon apparaît avec en en-tête, le numéro de l’analyse, le numéro de l’injection, l’ID de l’échantillon, la position de la fiole sur le plateau de l’échantillonneur automatique, la concentration relative en H_2O, et les valeurs δ (avec les valeurs à ignorer). Les statistiques sont présentées pour chaque échantillon (calculées à partir des injections non-ignorées). Noter que les 4 premières injections de chaque échantillon sont ignorées, comme indiqué dans les options de l’instrument. (Rappel: les injections présentant l’erreur de logiciel coordinateur “ignore“ sont ignorées dans *LIMS pour Lasers 2015*).

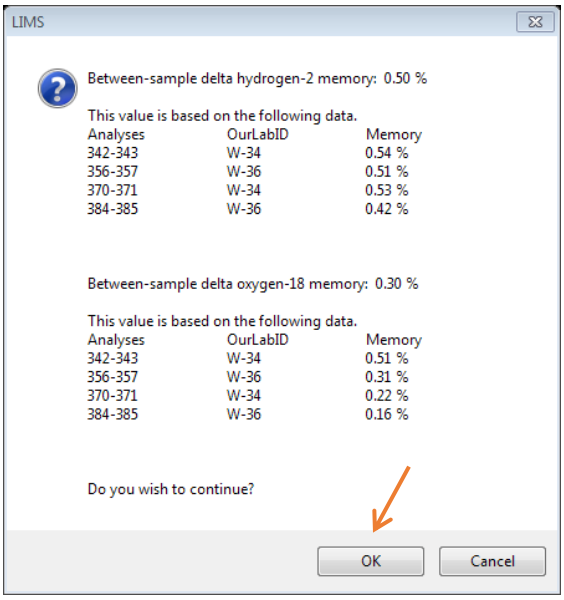
   Avant de cliquer sur “Continue”, rechercher les valeurs aberrantes de concentration en H_2O dans la colonne “Rel H_2O Conc” (2.03 représente une concentration en H_2O de 20300 ppm sur l’instrument Picarro) et de δ. Les valeurs aberrantes détectées et mises en couleur peuvent être ignorées en cliquant sur la case “IG”. Cocher la case “IG Conc” permet d’ignorer automatiquement les données correspondantes des colonnes δ^2H et δ^{18}O.

   Si toutes les données semblent correctes, cliquer sur “Continue”.

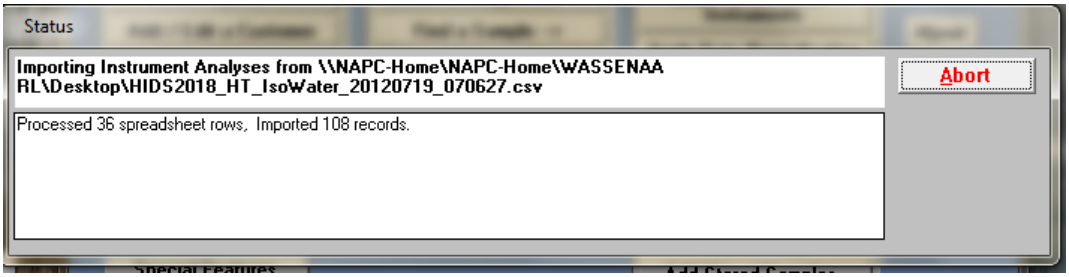


Analysis	Inj	OurLabID	Vial Position	Rel H2O Conc	IG Conc	δ2H	IG δ2H	δ18O	IG δ18O
652	1	W-39	1-01	2.50	☑	-5.44	☑	0.039	☑
652	2	W-39	1-01	2.08	☑	15.90	☑	2.749	☑
652	3	W-39	1-01	2.08	☑	18.91	☑	3.072	☑
652	4	W-39	1-01	2.05	☑	20.64	☑	3.203	☑
652	5	W-39	1-01	2.09	☐	21.44	☐	3.294	☐
652	6	W-39	1-01	2.02	☐	22.05	☐	3.349	☐
652	7	W-39	1-01	1.99	☐	22.38	☐	3.355	☐
652			Means	2.03 ± 0.05	▩	21.96 ± 0.48	☐	3.333 ± 0.034	☐
653	1	W-34	1-02	2.03	☑	-180.86	☑	-24.358	☑
653	2	W-34	1-02	2.00	☑	-190.94	☑	-25.104	☑
653	3	W-34	1-02	2.00	☑	-193.59	☑	-25.309	☑
653	4	W-34	1-02	2.00	☑	-194.87	☑	-25.422	☑
653	5	W-34	1-02	2.02	☐	-195.28	☐	-25.499	☐
653	6	W-34	1-02	2.01	☐	-195.78	☐	-25.517	☐
653	7	W-34	1-02	2.03	☐	-195.90	☐	-25.523	☐
653			Means	2.02 ± 0.01	▩	-195.65 ± 0.33	☐	-25.513 ± 0.012	☐
654	1	W-34	1-03	2.05	☑	-196.11	☑	-25.569	☑
654	2	W-34	1-03	2.06	☑	-196.28	☑	-25.585	☑
654	3	W-34	1-03	2.05	☑	-196.63	☑	-25.520	☑
654	4	W-34	1-03	2.05	☑	-196.86	☑	-25.512	☑
654	5	W-34	1-03	2.03	☐	-196.83	☐	-25.543	☐
654	6	W-34	1-03	2.03	☐	-196.98	☐	-25.564	☐
654	7	W-34	1-03	2.03	☐	-196.85	☐	-25.554	☐
654			Means	2.03 ± 0.00	▩	-196.89 ± 0.08	☐	-25.554 ± 0.011	☐
655	1	W-17833	1-04	2.04	☑	-94.52	☑	-12.562	☑
655	2	W-17833	1-04	2.07	☑	-88.46	☑	-12.152	☑
655	3	W-17833	1-04	2.06	☑	-85.85	☑	-11.950	☑
655	4	W-17833	1-04	2.06	☑	-84.80	☑	-11.829	☑
655	5	W-17833	1-04	2.06	☐	-84.33	☐	-11.724	☐
655	6	W-17833	1-04	2.06	☐	-84.02	☐	-11.671	☐
655	7	W-17833	1-04	2.06	☐	-83.77	☐	-11.665	☐

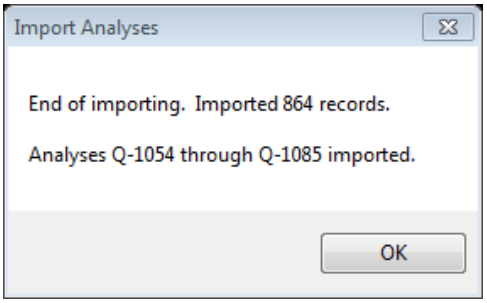
7. Le calcul de l'effet mémoire inter-échantillons peut désormais être quantifié sur l'intégralité de la série de mesures. Les valeurs moyennes s'affichent pour chaque isotope. Elles doivent être inférieures à 1 ou 2 %. Cliquer sur "OK" pour continuer.



8. Les données corrigées de la dérive temporelle de l'instrument et de l'effet mémoire inter-échantillons sont importées dans le LIMS.



9. A la fin de l'importation, *LIMS pour Lasers 2015* vérifie que les données ont bien été importées. Cliquer sur "OK".



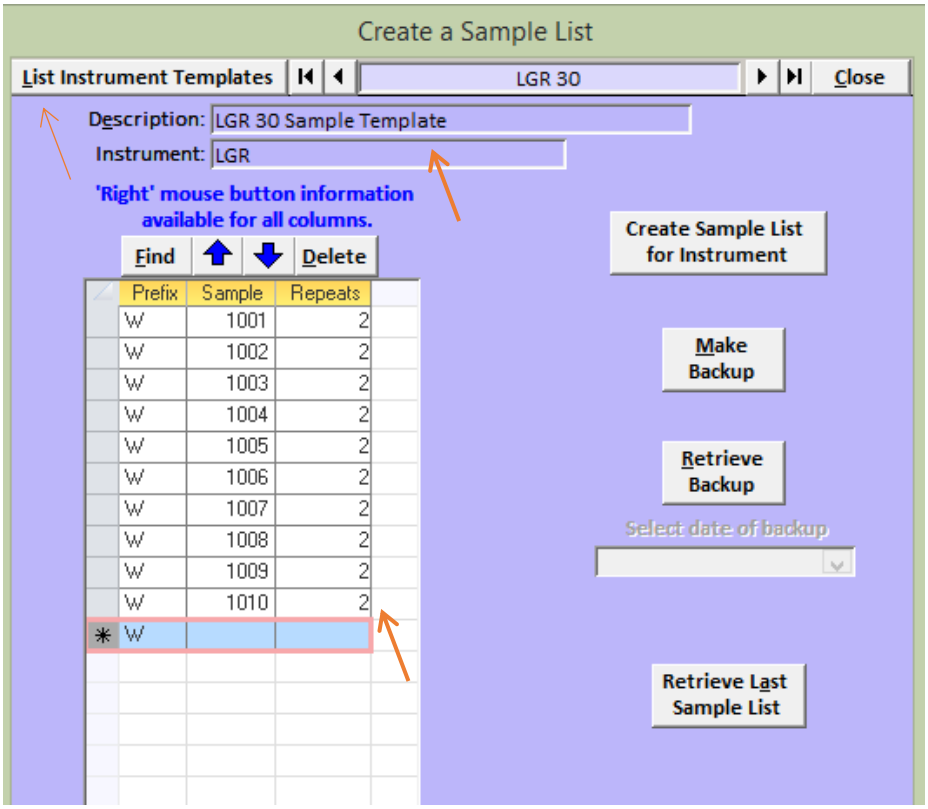
10. La normalisation, l'évaluation et l'enregistrement des résultats finaux est présentée dans le chapitre 12.

10 Analyser des échantillons sur l’instrument laser Los Gatos Research

10.1 Créer une liste d'échantillons pour LGR

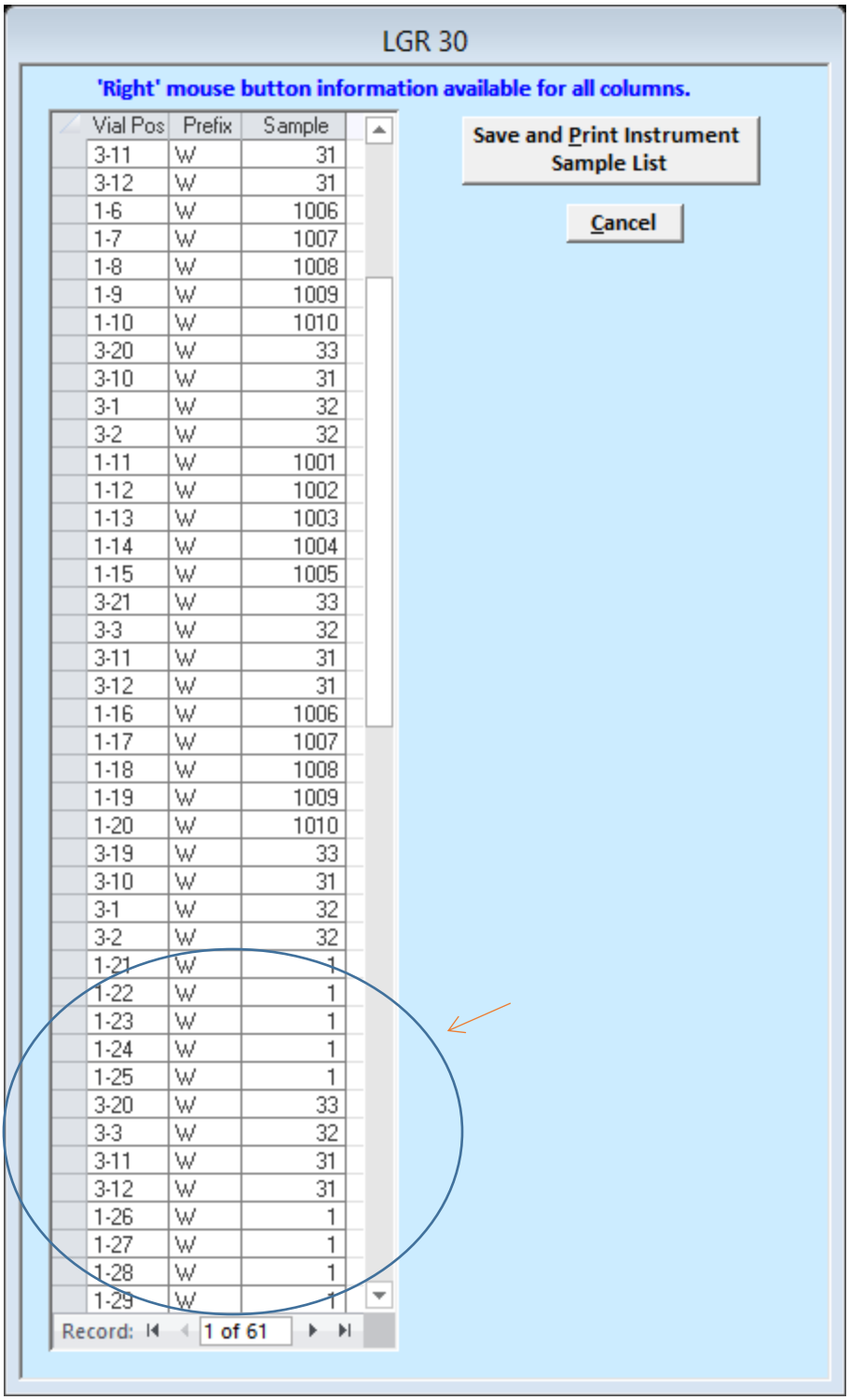
Par exemple, pour créer la liste d'échantillons du projet Smith sur l'instrument Los Gatos Research:

1. S'assurer que les échantillons du projet Smith ont été ajoutés au modèle de séquence analytique (voir chapitre 8.9).
2. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "Create Sample List for Instruments".
3. Choisir"List" et cliquer sur "LGR 30 Samples", la séquence analytique s'ouvre :



4. Dans la séquence analytique pour instrument Los Gatos Research ci-dessus, les 10 échantillons du client Smith (W-1001 à W-1010) ont été ajoutés au modèle de séquence analytique pour 30 échantillons (nombre de répétition =2). Cela laisse 10 emplacements vacants, qui seront automatiquement remplis par W-1 (échantillon fictif), qui peuvent être supprimés (voir ci-dessous).

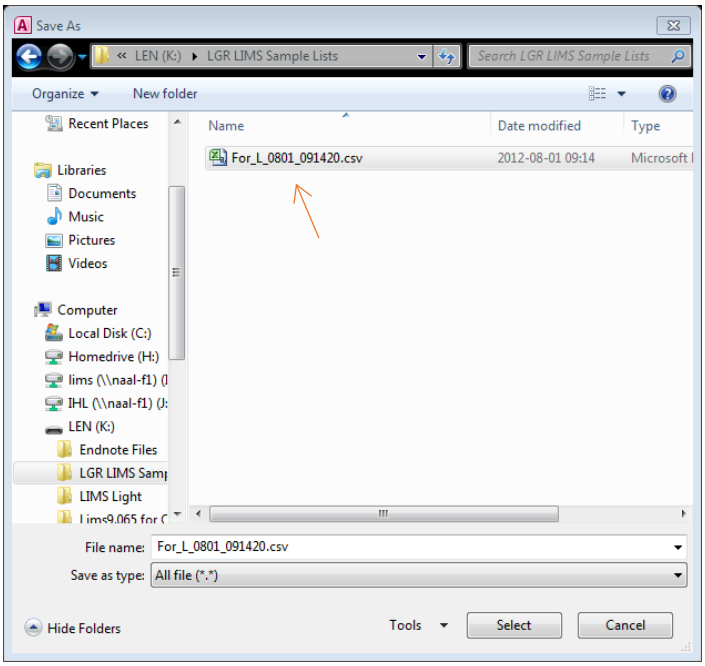
5. Cliquer sur "Create Sample List for Instrument", une boîte de dialogue confirme que les 10 échantillons sont ajoutés à la série de mesures (nombre de répétition = 2). Cliquer sur "OK".



Vial Pos	Prefix	Sample
3-11	W	31
3-12	W	31
1-6	W	1006
1-7	W	1007
1-8	W	1008
1-9	W	1009
1-10	W	1010
3-20	W	33
3-10	W	31
3-1	W	32
3-2	W	32
1-11	W	1001
1-12	W	1002
1-13	W	1003
1-14	W	1004
1-15	W	1005
3-21	W	33
3-3	W	32
3-11	W	31
3-12	W	31
1-16	W	1006
1-17	W	1007
1-18	W	1008
1-19	W	1009
1-20	W	1010
3-19	W	33
3-10	W	31
3-1	W	32
3-2	W	32
1-21	W	1
1-22	W	1
1-23	W	1
1-24	W	1
1-25	W	1
3-20	W	33
3-3	W	32
3-11	W	31
3-12	W	31
1-26	W	1
1-27	W	1
1-28	W	1
1-29	W	1

6. La séquence d'analyses qui contient l'échantillon de rinçage, les standards internes et de contrôle sélectionnés, et les échantillons du projet Smith s'ouvre (figure ci-dessus). Noter que les échantillons sur les positions 1-21 à 1-30 ne sont pas nécessaires. Ils peuvent être mis en surbrillance et supprimés (appuyer sur la touche suppr du clavier).

7. Cliquer sur “Save and Print”.
8. Une boîte de dialogue s’ouvre pour demander où sauvegarder la séquence d’analyses. Il s’agit du fichier CSV à transférer sur l’instrument Los Gatos Reserach, qui doit être enregistré sur une clé USB ou un emplacement réseau accessible depuis le logiciel de l’instrument LGR.
9. Cliquer sur “Select” pour enregistrer le fichier à l’emplacement souhaité. Remarque : le fichier est enregistré au format CSV et le nom du fichier a le préfixe de l’instrument (“For L” pour Los Gatos Research) et la date. Cette nomenclature permet de suivre les listes d’échantillons qui s’accumulent au fil du temps sur l’instrument.



10. Une boîte de dialogue s’ouvre pour demander comment imprimer la liste d’échantillons (par exemple, l’imprimante Windows par défaut). Un résumé de la liste d’échantillons est imprimé.
11. Après l’impression, la fenêtre avec la liste d’échantillons s’ouvre à nouveau. Dans la colonne “repeats”, le nombre de répétitions passe de 2 à 0. Cela indique que tous les échantillons ont été ajoutés deux fois. Ils peuvent être supprimés.
12. La liste imprimée des échantillons à analyser (figure ci-dessous) indique la position de la fiole sur l’échantillonneur automatique et l’ID des standards et des échantillons.
13. Remplir les 68 fioles avec ~ 1.5 mL. Coller l’étiquette (ou écrire) le “W” de l’échantillon sur chaque fiole. Disposer les fioles sur le plateau de l’échantillonneur automatique selon le modèle de séquence analytique.

3/10/2015 9:00:31 PM

LGR 30 Samples To Be Analyzed

Vial Pos	Our Lab ID	Sample ID	Project	Notes	Vial Pos	Our Lab ID	Sample ID	Project	Notes
3-28	W-3	DIW Wash	Refere 2012092	_____	3-1	W-32	Low Standard	Refere 2012092	_____
3-28	W-3	DIW Wash	Refere 2012092	_____	3-2	W-32	Low Standard	Refere 2012092	_____
3-10	W-31	High Standard	Refere 2012092	_____					
3-1	W-32	Low Standard	Refere 2012092	_____					
3-2	W-32	Low Standard	Refere 2012092	_____					
1-1	W-1001	Sample1	Smith 20150304	_____					
1-2	W-1002	Sample2	Smith 20150304	_____					
1-3	W-1003	Sample3	Smith 20150304	_____					
1-4	W-1004	Sample4	Smith 20150304	_____					
1-5	W-1005	Sample5	Smith 20150304	_____					
3-19	W-33	Control	Refere 2012092	_____					
3-3	W-32	Low Standard	Refere 2012092	_____					
3-11	W-31	High Standard	Refere 2012092	_____					
3-12	W-31	High Standard	Refere 2012092	_____					
1-6	W-1006	Sample6	Smith 20150304	_____					
1-7	W-1007	Sample7	Smith 20150304	_____					
1-8	W-1008	Sample8	Smith 20150304	_____					
1-9	W-1009	Sample9	Smith 20150304	_____					
1-10	W-1010	Sample10	Smith 20150304	_____					
3-20	W-33	Control	Refere 2012092	_____					
3-10	W-31	High Standard	Refere 2012092	_____					
3-1	W-32	Low Standard	Refere 2012092	_____					
3-2	W-32	Low Standard	Refere 2012092	_____					
1-11	W-1001	Sample1	Smith 20150304	_____					
1-12	W-1002	Sample2	Smith 20150304	_____					
1-13	W-1003	Sample3	Smith 20150304	_____					
1-14	W-1004	Sample4	Smith 20150304	_____					
1-15	W-1005	Sample5	Smith 20150304	_____					
3-21	W-33	Control	Refere 2012092	_____					
3-3	W-32	Low Standard	Refere 2012092	_____					
3-11	W-31	High Standard	Refere 2012092	_____					
3-12	W-31	High Standard	Refere 2012092	_____					
1-16	W-1006	Sample6	Smith 20150304	_____					
1-17	W-1007	Sample7	Smith 20150304	_____					
1-18	W-1008	Sample8	Smith 20150304	_____					
1-19	W-1009	Sample9	Smith 20150304	_____					
1-20	W-1010	Sample10	Smith 20150304	_____					
3-19	W-33	Control	Refere 2012092	_____					
3-10	W-31	High Standard	Refere 2012092	_____					

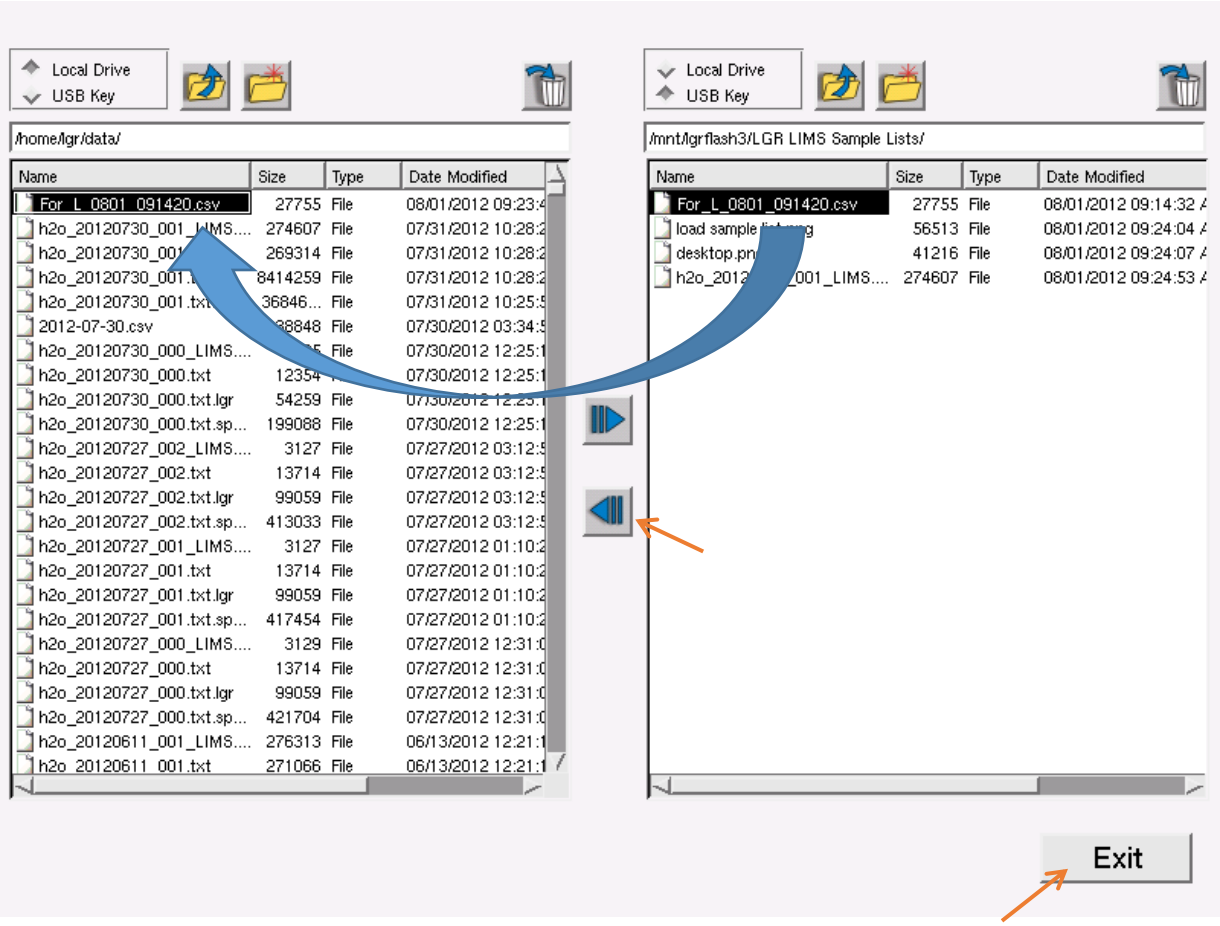
Exemple de modèle de liste d'échantillons sur le LGR.

14. Dans l'échantillonneur automatique du LGR, la mesure des fioles de standards et d'échantillons se fait suivant l'ordre configuré dans le modèle de séquence analytique décrit dans le tableau 1. Vérifier la liste d'échantillons imprimée dans le LIMS pour s'assurer que toutes les fioles sont conformément disposées sur le plateau de l'analyseur automatique.

Analyser la liste d'échantillons sur l'instrument Los Gatos Research DLT-100/24D Series (2007–2013)

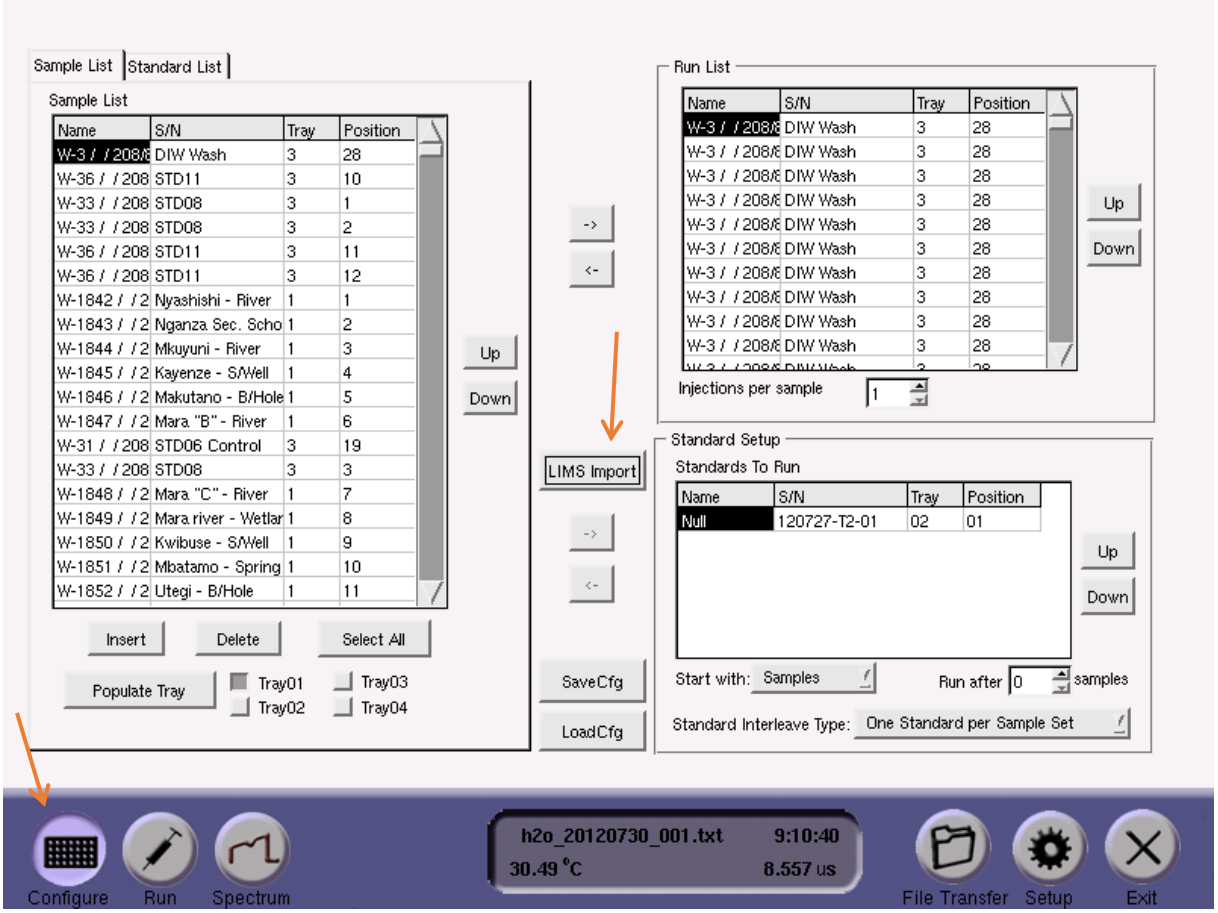
La liste d'échantillons générée avec le LIMS enregistrée sur la clé USB est directement chargée dans l'instrument Los Gatos Research DLT-100 instrument (2007–2013), qui relie les données échantillons du logiciel aux information LIMS correspondantes. L'instrument doit être prêt à exécuter la série de mesures conformément aux instructions du fabricant :

1. Insérer la clé USB contenant la liste d'échantillons préparée pour Los Gatos Research dans le port USB de l'instrument laser.
2. Sur l'instrument Los Gatos Research, cliquer sur le bouton "File Transfer" situé en bas à droite de la page d'accueil.
3. Depuis le volet gestion des fichiers, selectionner la liste d'échantillons "For_L_xxxx.csv" et la copier depuis la clé USB vers le dossier de données du LGR en utilisant le bouton de transfert de fichiers situé entre les deux volets.
4. Lorsque le transfert de fichier est terminé, cliquer sur le bouton "Exit".

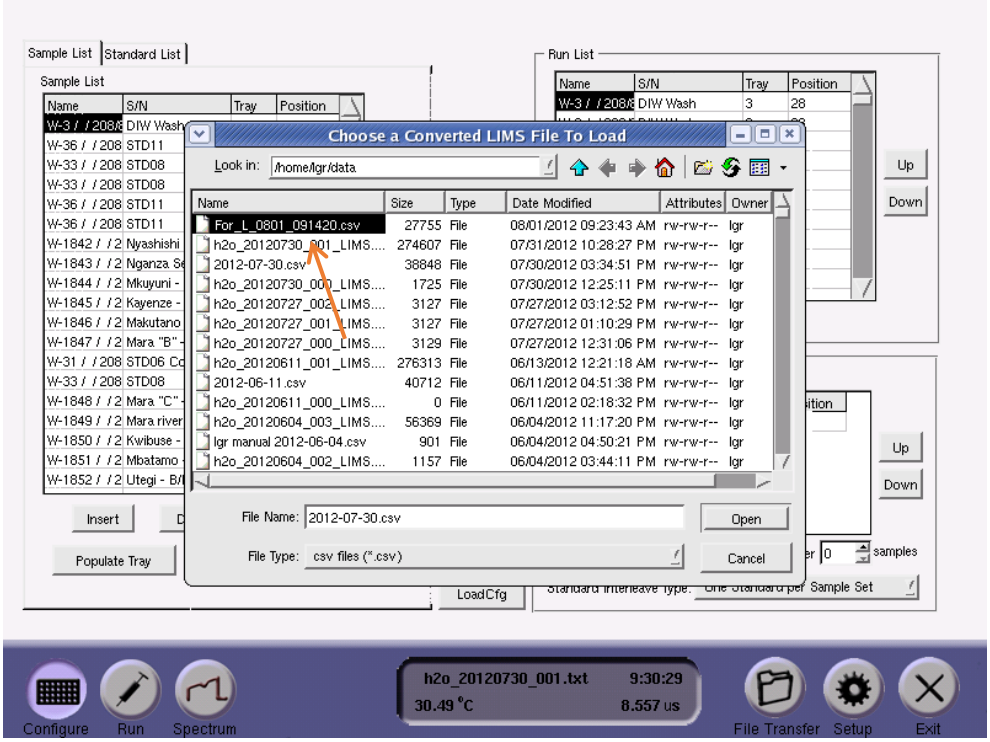


5. La liste d'échantillons du LIMS peut maintenant être chargée dans la liste d'échantillons de l'instrument afin de débuter les analyses isotopiques.

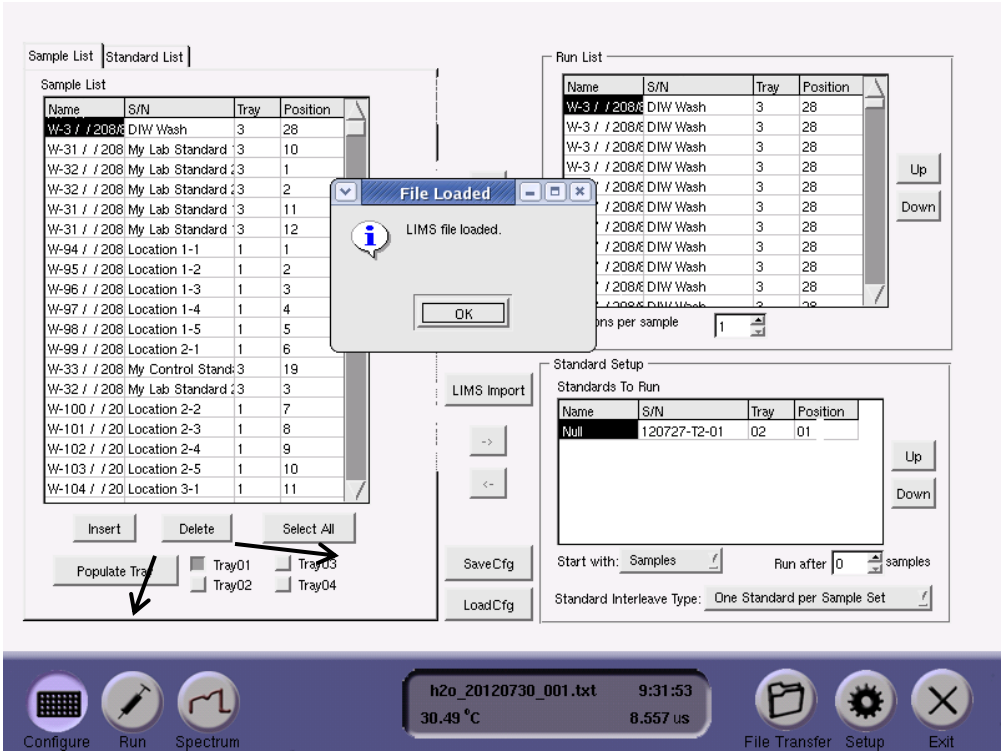
6. Dans le panneau “Configure”, cliquer sur le bouton “LIMS Import”.



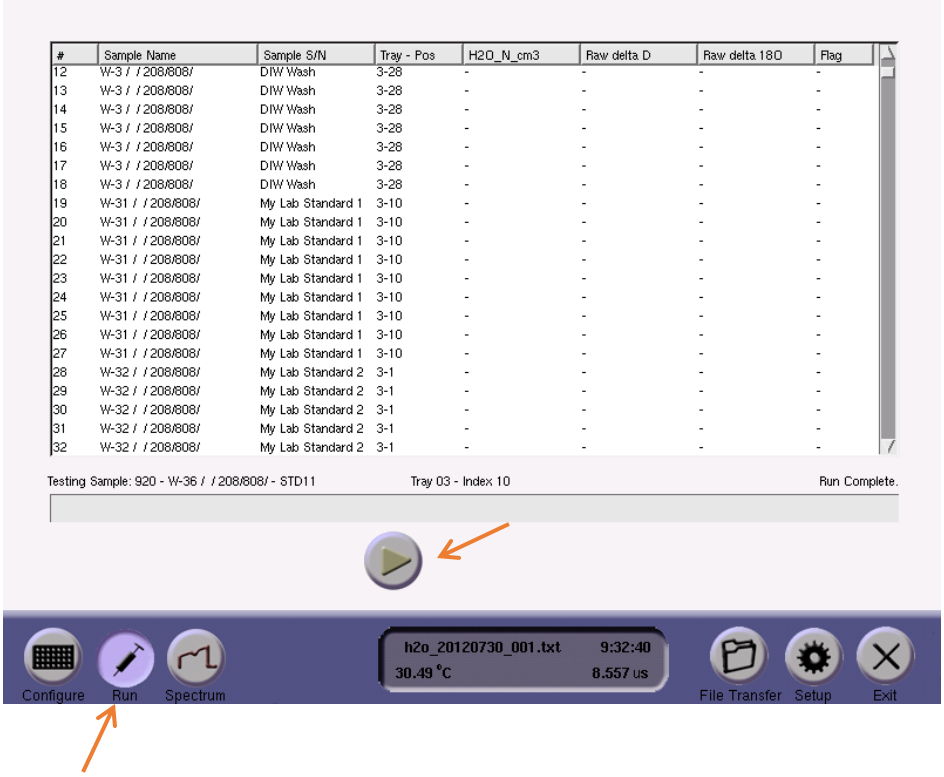
7. Selectionner et double cliquer pour ouvrir le fichier CSV contenant la liste d’échantillons créée avec le LIMS (“For_L_xxxx.csv”) copiée précédemment sur l’instrument.



8. Une fenêtre apparaît confirmant que la liste d'échantillons du LIMS a été chargée. À ce stade, la liste d'échantillons du panneau de gauche doit correspondre à la liste d'échantillons du LIMS.



9. Cliquer sur le panneau “Run” et cliquer sur la flèche “Go”. Aucune autre action de configuration ou modification n’est requise. Laisser la série de mesures se terminer (20 heures ou plus pour le modèle de séquence analytique par défaut).



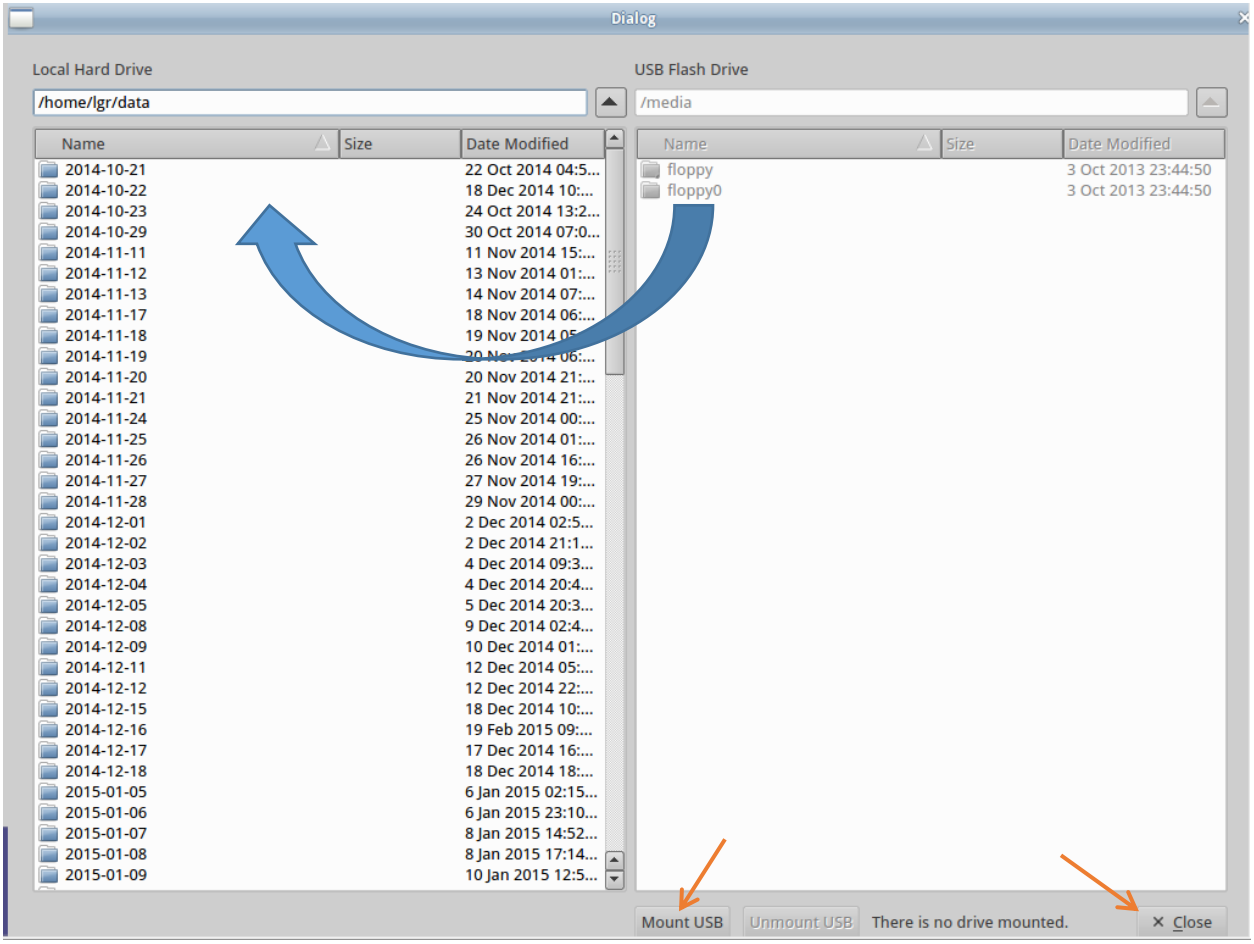
#	Sample Name	Sample S/N	Tray - Pos	H2O_N_cm3	Raw delta D	Raw delta 18O	Flag
12	W-3 / / 208/808/	DIW Wash	3-28	-	-	-	-
13	W-3 / / 208/808/	DIW Wash	3-28	-	-	-	-
14	W-3 / / 208/808/	DIW Wash	3-28	-	-	-	-
15	W-3 / / 208/808/	DIW Wash	3-28	-	-	-	-
16	W-3 / / 208/808/	DIW Wash	3-28	-	-	-	-
17	W-3 / / 208/808/	DIW Wash	3-28	-	-	-	-
18	W-3 / / 208/808/	DIW Wash	3-28	-	-	-	-
19	W-31 / / 208/808/	My Lab Standard 1	3-10	-	-	-	-
20	W-31 / / 208/808/	My Lab Standard 1	3-10	-	-	-	-
21	W-31 / / 208/808/	My Lab Standard 1	3-10	-	-	-	-
22	W-31 / / 208/808/	My Lab Standard 1	3-10	-	-	-	-
23	W-31 / / 208/808/	My Lab Standard 1	3-10	-	-	-	-
24	W-31 / / 208/808/	My Lab Standard 1	3-10	-	-	-	-
25	W-31 / / 208/808/	My Lab Standard 1	3-10	-	-	-	-
26	W-31 / / 208/808/	My Lab Standard 1	3-10	-	-	-	-
27	W-31 / / 208/808/	My Lab Standard 1	3-10	-	-	-	-
28	W-32 / / 208/808/	My Lab Standard 2	3-1	-	-	-	-
29	W-32 / / 208/808/	My Lab Standard 2	3-1	-	-	-	-
30	W-32 / / 208/808/	My Lab Standard 2	3-1	-	-	-	-
31	W-32 / / 208/808/	My Lab Standard 2	3-1	-	-	-	-
32	W-32 / / 208/808/	My Lab Standard 2	3-1	-	-	-	-

Analyser la liste d’échantillons sur l’instrument Los Gatos Research IWA-35/TIWA-45EP (2014-présent)

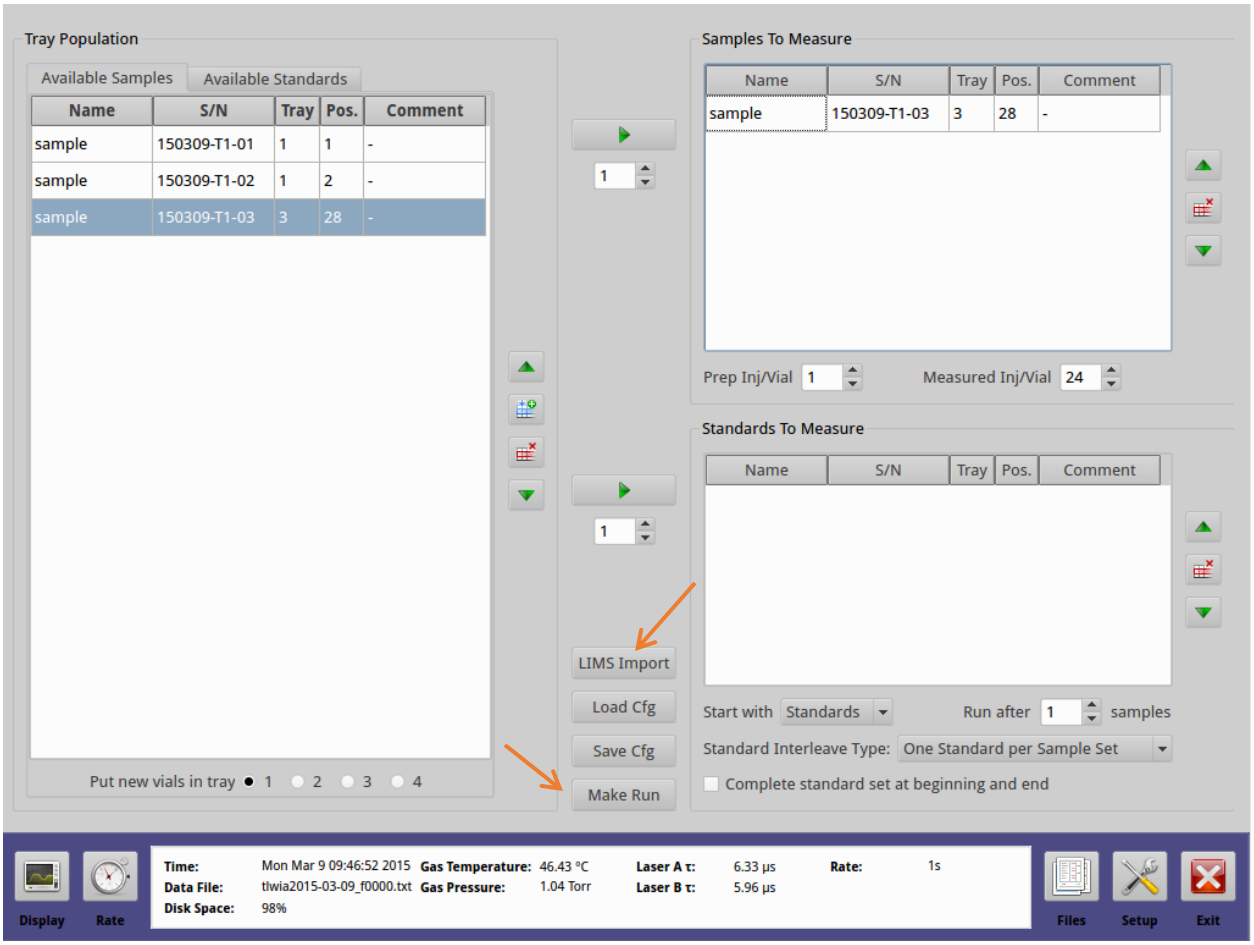
La liste d’échantillons générée avec le LIMS et enregistrée sur la clé USB est directement chargée dans l’instrument Los Gatos Research IWA-35EP ou TIWA-45EP, qui relie les données échantillons du logiciel aux information LIMS correspondantes. L’instrument doit être prêt à exécuter la série de mesures conformément aux instructions du fabricant :

1. Insérer la clé USB contenant la liste d’échantillons préparée pour Los Gatos Research dans le port USB de l’instrument laser.
2. Sur l’instrument Los Gatos Research, cliquer sur le bouton “File Transfer” situé en bas à droite de la page d’accueil.

3. Depuis le volet gestion des fichiers, sélectionner la liste d'échantillons "For_L_xxxx.csv" et la copier depuis la clé USB vers le dossier de données du LGR en utilisant le bouton de transfert de fichiers situé entre les deux volets.
4. Lorsque le transfert de fichiers est terminé, cliquer sur le bouton "Exit".



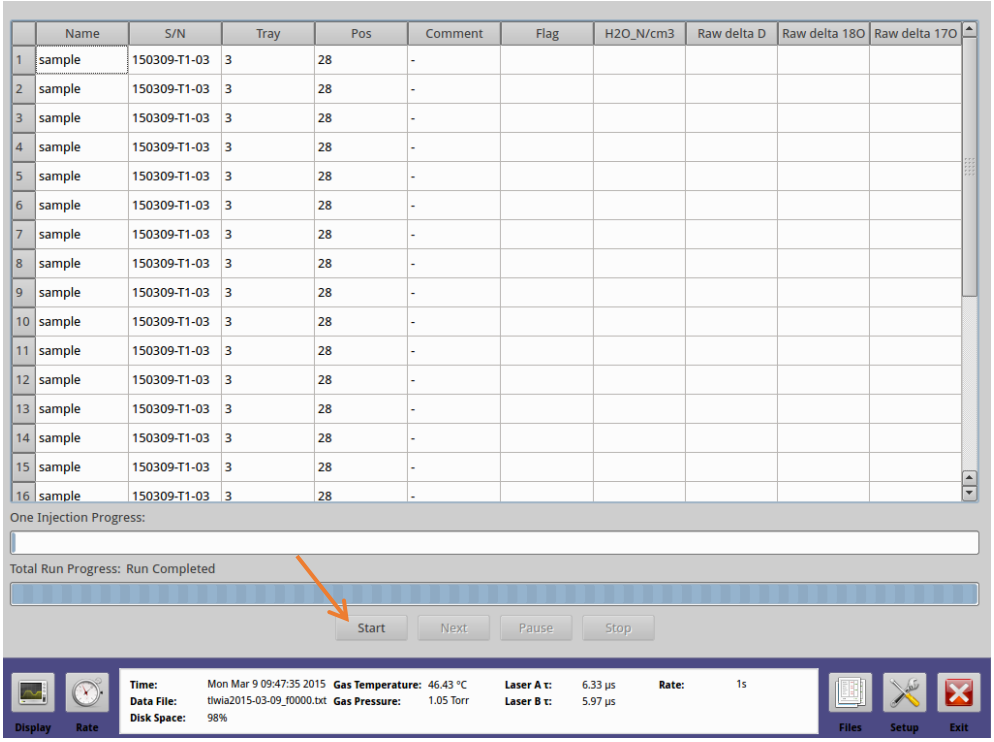
5. La liste d'échantillons du LIMS peut maintenant être chargée dans la liste d'échantillons de l'instrument afin de débuter les analyses isotopiques.
6. Dans le panneau "Display", cliquer sur le bouton"LIMS Import".



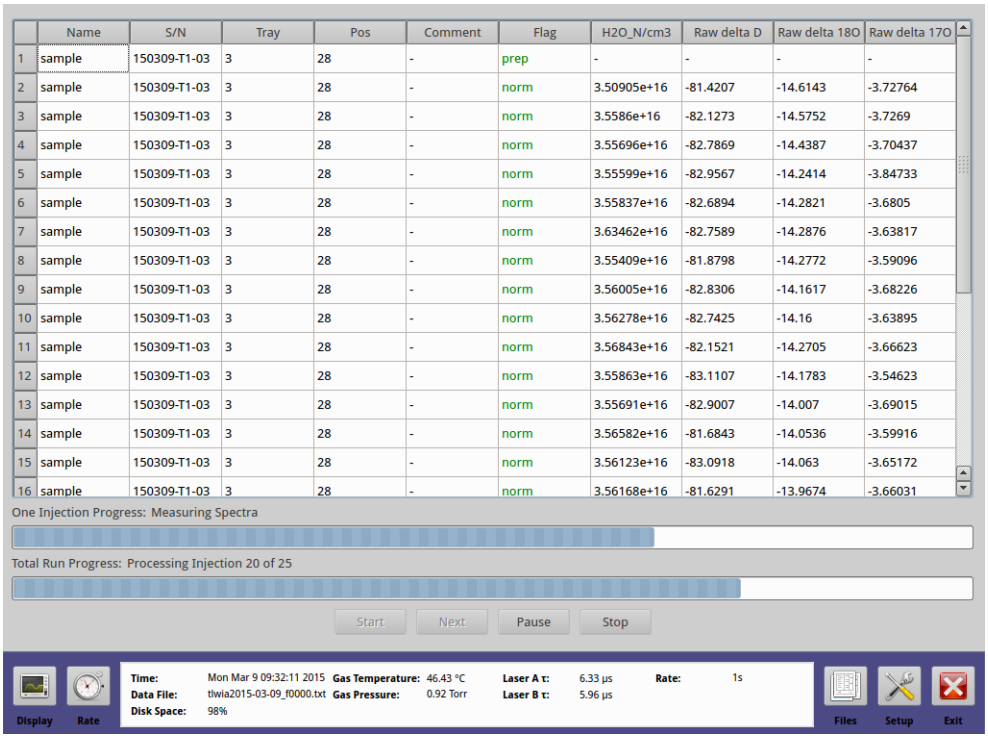
7. Selectionner et double cliquer pour ouvrir le fichier CSV contenant la liste d'échantillons créée avec le LIMS ("For_L_xxxx.csv") et copiée précédement sur l'instrument.
8. Pour analyser les échantillons, cliquer sur "Display" – la liste d'échantillons chargée devrait apparaître.

Remarque : Ne pas cliquer sur le bouton "Make Run" après le chargement d'un fichier LIMS (la liste d'échantillons disparaîtra). Aller directement sur l'onglet "Display".

Si le bouton "LIMS Import" est grisé sur l'écran ci-dessus, une mise à jour du firmware de l'instrument Los Gatos Research est nécessaire (voir détails dans le chapitre 5.2).



9. Cliquer sur le bouton “Start”. Aucune autre action de configuration ou modification n’est requise. Laisser la série de mesures ci-dessous se terminer.



10.2 Importation de données isotopiques depuis l'instrument Los Gatos Research

Une fois l'exécution de la série de mesures terminée sur l'instrument Los Gatos Research, les résultats isotopiques peuvent être importés dans le *LIMS pour Lasers 2015* pour la sélection, la normalisation des données, le traitement et l'évaluation, et la génération du rapport final pour le client.

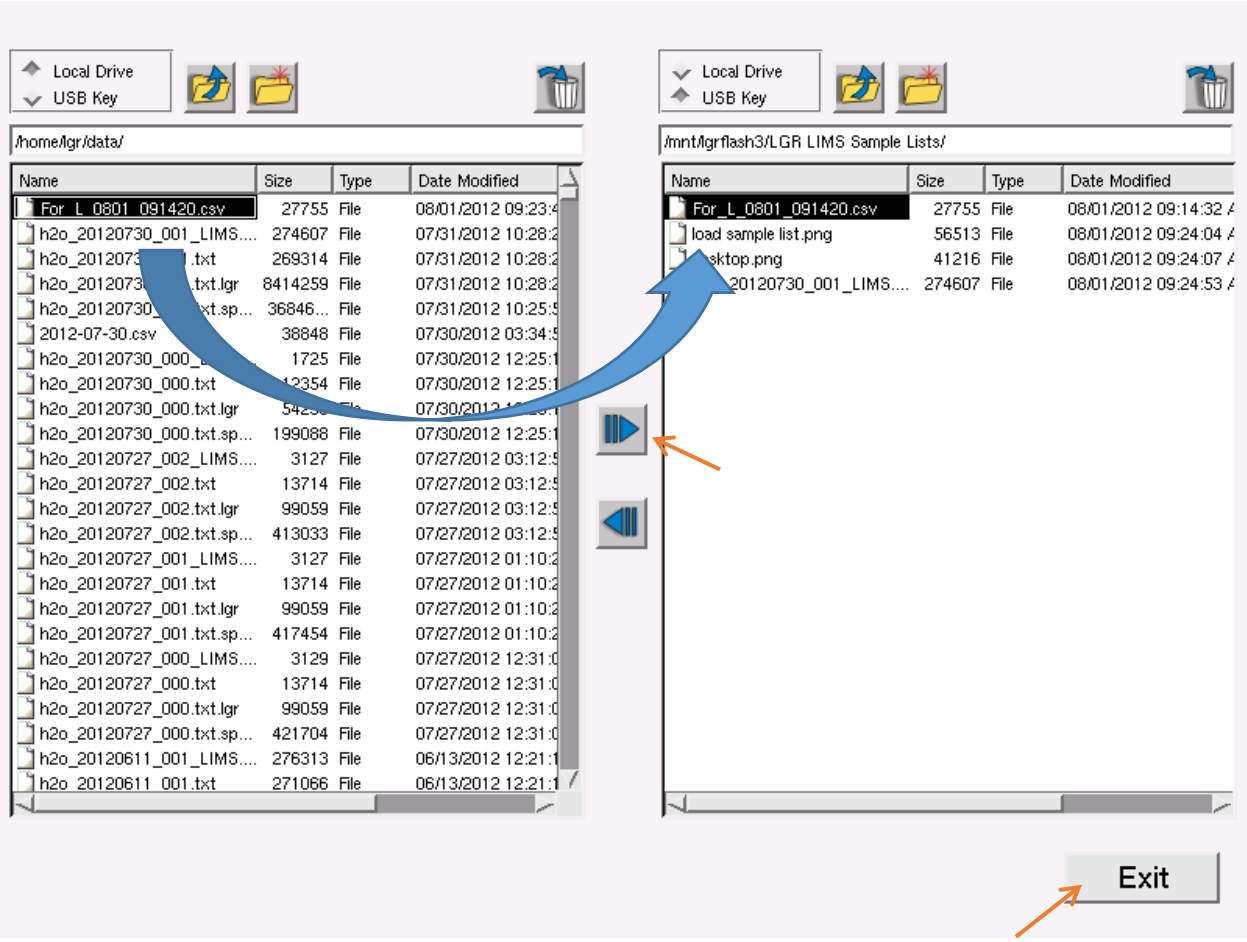
Le fichier CSV contenant les résultats de la série de mesures terminée se trouve dans le répertoire de données de l'instrument Los Gatos Research et doit être transféré sur le PC où le LIMS est installé pour pouvoir importer les données (via clé USB ou connexion réseau). Par convention, le nom du fichier de sortie de l'instrument Los Gatos Research est "h2o_date_000_LIMS.csv". La "date" dans le nom du fichier est identique à celle du nom de fichier de la liste d'échantillons.

Instrument Los Gatos Research DLT-100 (2007–2013)

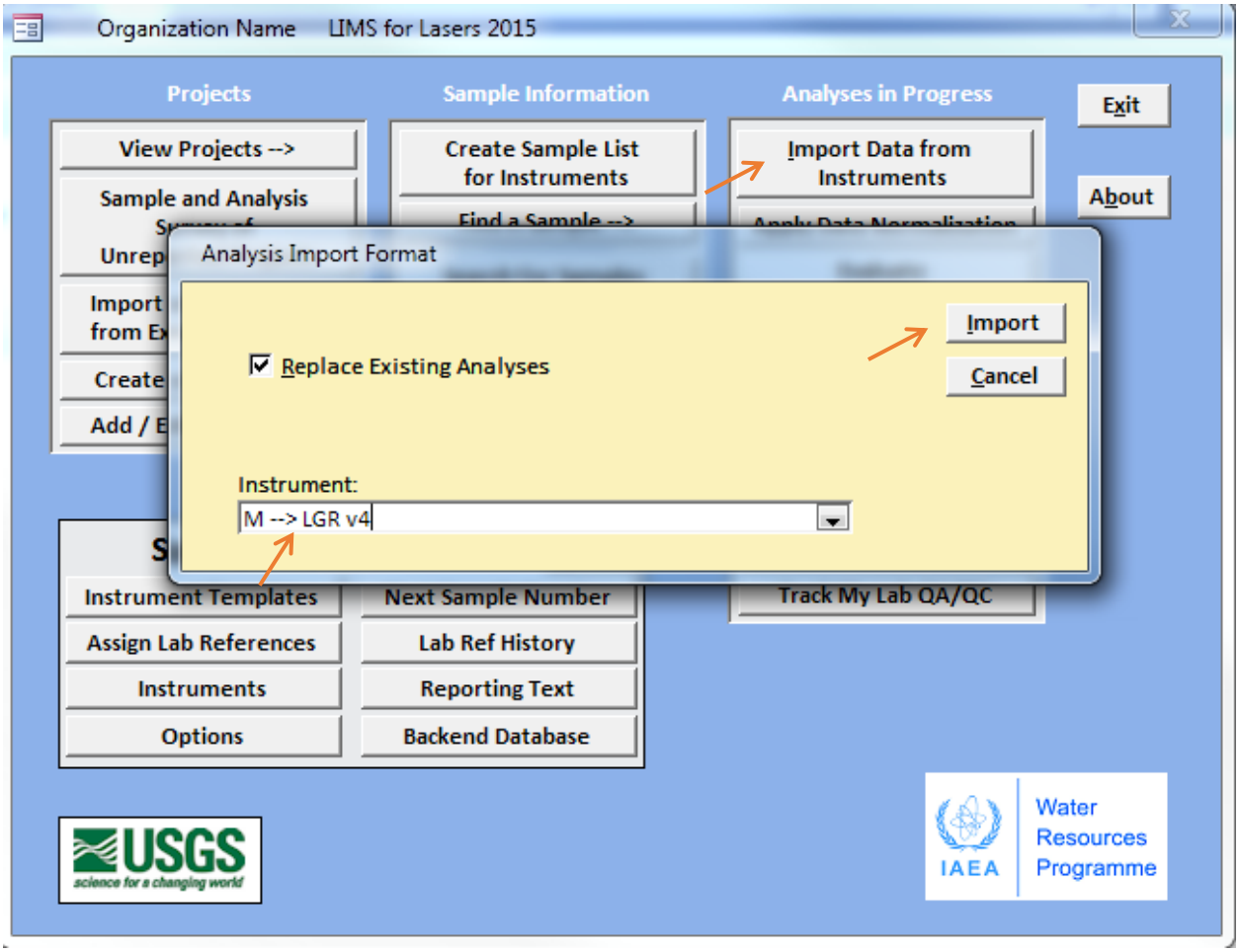
1. Insérer une clé USB dans le port USB de l'instrument Los Gatos.
2. Cliquer sur le bouton "File Transfert" situé en bas à droite.
3. Sur la partie gauche du volet de gestion des fichiers, sélectionner le fichier de sortie souhaité "h2o_date_000_LIMS" et le copier sur la clé USB en utilisant le bouton de transfert de fichiers situé entre les deux volets.
4. Lorsque le transfert de fichiers est terminé, cliquer sur le bouton "Exit". Retirer la clé USB de l'instrument et l'insérer dans le port USB du PC où le LIMS est installé.
5. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "Import Data from Instruments". Choisir l'instrument Los Gatos Research approprié dans le menu déroulant puis cliquer sur "Import". Choisir le fichier de sortie pertinent sur la clé USB.

Instrument Los Gatos Research IWA-35EP ou TIWA-45EP (2014-présent)

1. Insérer une clé USB dans le port USB de l'instrument Los Gatos Research.
2. Cliquer sur le bouton "Files" situé en bas à droite.
3. Sur la partie gauche du volet de gestion des fichiers, sélectionner le fichier de sortie souhaité, par exemple, "(t)lwia2015-03-10_lims0001.csv.zip" et le copier sur la clé USB en utilisant le bouton de transfert de fichiers situé entre les deux volets.
4. Lorsque le transfert de fichiers est terminé, cliquer sur le bouton "Close". Retirer la clé USB de l'instrument et l'insérer dans le port USB du PC où le LIMS est installé. Extraire les données du fichier ZIP sur le PC.
5. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "Import Data from Instruments". Choisir l'instrument Los Gatos Research approprié dans le menu déroulant puis cliquer sur "Import". Choisir le fichier de sortie pertinent sur la clé USB.

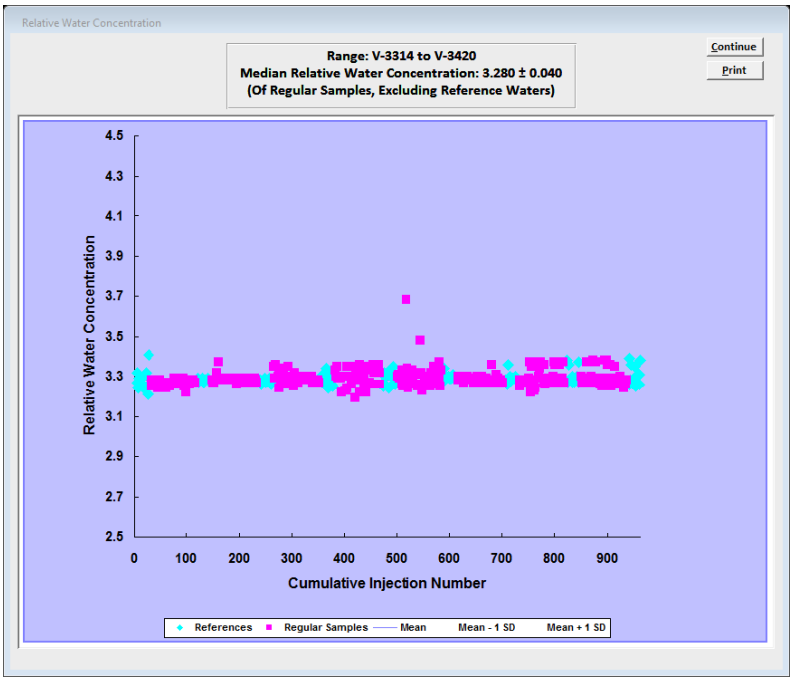


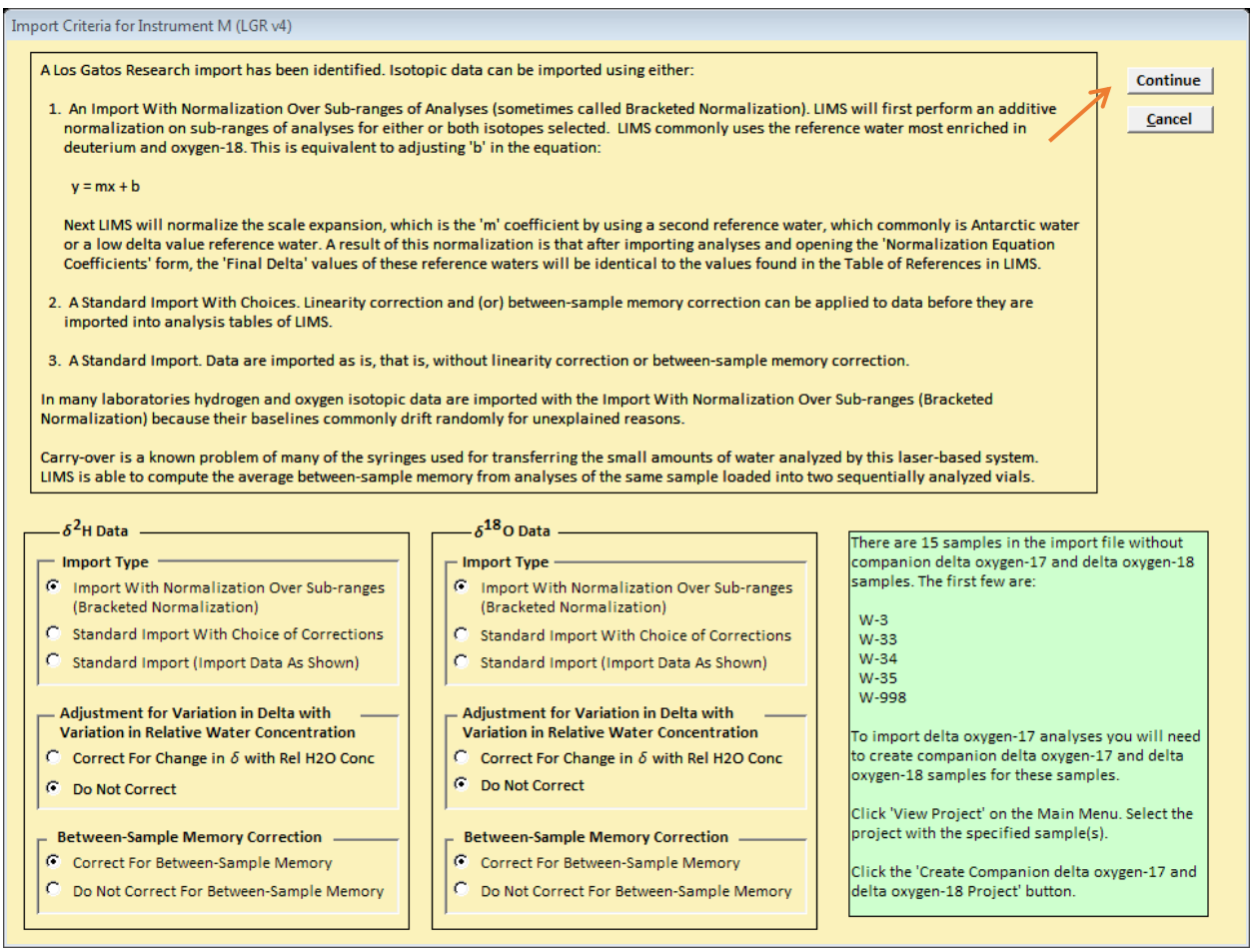
Exemple de transfert de fichiers de sortie depuis l'instrument Los Gatos instrument DLT-100.



Remarque : Cocher la case “Replace Existing Analyses” remplacera l’importation précédente de ce même fichier de données à condition que les données ne soient pas déjà normalisées ou stockées. Ceci est utile pour importer les mêmes données plusieurs fois pour tester les différentes options d’importation, ou pour corriger une erreur. Cette option est cochée par défaut.

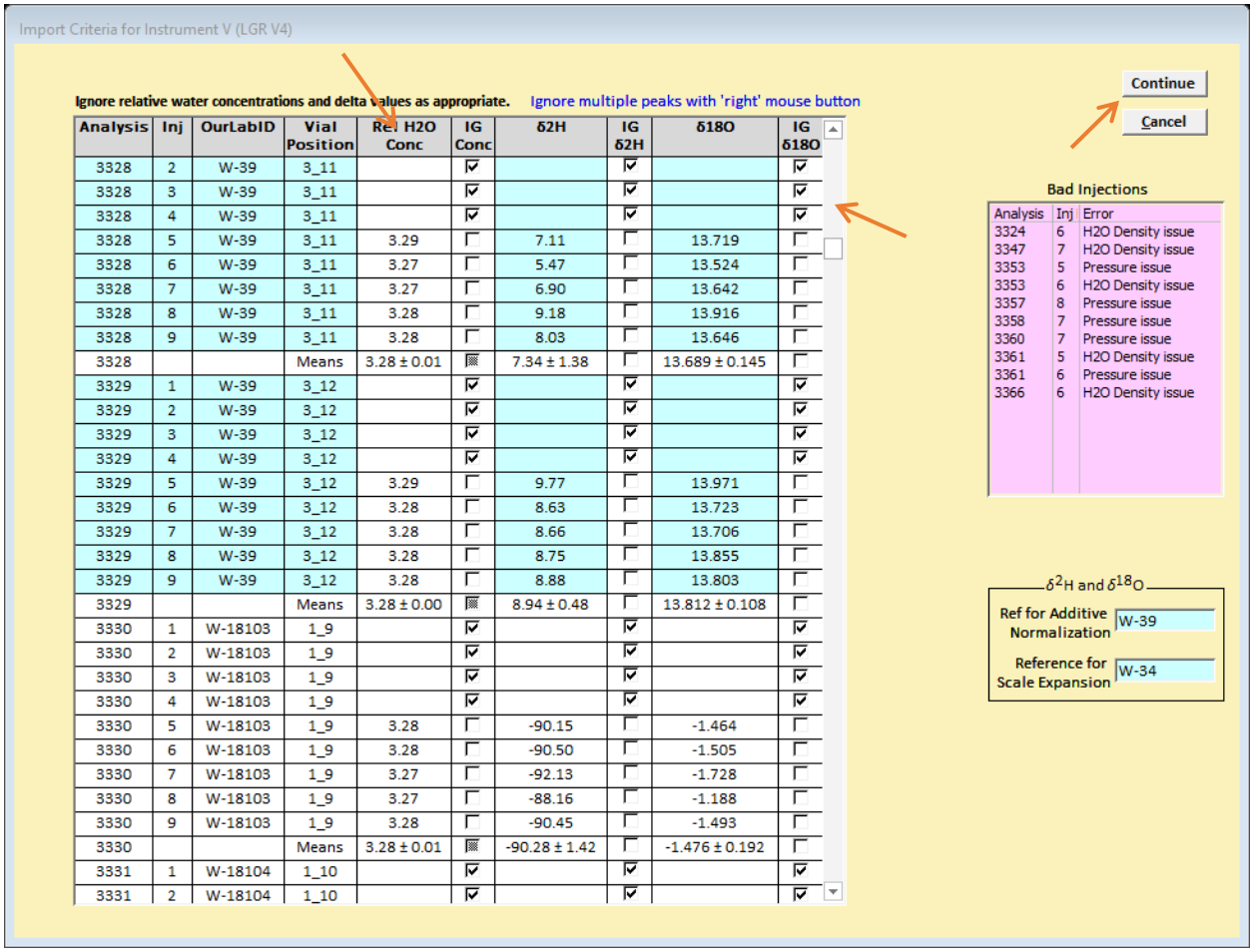
6. Si aucun avertissement d’importation n’apparaît (voir chapitre 11), la fenêtre suivante s’affiche présentant les quantités d’H_2O injectées au cours de la série de mesures (remarque, l’échelle du graphique est automatiquement modifiée). Cette prévisualisation des données est essentielle pour s’assurer que les volumes d’eau injectés sont constants tout au long de l’exécution de la série de mesures. *LIMS pour Lasers 2015* divise la concentration mesurée sur l’instrument Los Gatos Research par 1×10^{16} pour déterminer la concentration relative en H_2O. Si les concentrations de H_2O semblent normales (stables et au sein de la plage de variations acceptée), cliquer sur “Continue”.


Relative Water Concentration
Range: V-3314 to V-3420
Median Relative Water Concentration: 3.280 ± 0.040
(Of Regular Samples, Excluding Reference Waters)
Continue
Print
Relative Water Concentration
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
Cumulative Injection Number
References
Regular Samples
Mean
Mean - 1 SD
Mean + 1 SD


Import Criteria for Instrument M (LGR v4)
A Los Gatos Research import has been identified. Isotopic data can be imported using either:
1. An Import With Normalization Over Sub-ranges of Analyses (sometimes called Bracketed Normalization). LIMS will first perform an additive normalization on sub-ranges of analyses for either or both isotopes selected. LIMS commonly uses the reference water most enriched in deuterium and oxygen-18. This is equivalent to adjusting 'b' in the equation:
y = mx + b
Next LIMS will normalize the scale expansion, which is the 'm' coefficient by using a second reference water, which commonly is Antarctic water or a low delta value reference water. A result of this normalization is that after importing analyses and opening the 'Normalization Equation Coefficients' form, the 'Final Delta' values of these reference waters will be identical to the values found in the Table of References in LIMS.
2. A Standard Import With Choices. Linearity correction and (or) between-sample memory correction can be applied to data before they are imported into analysis tables of LIMS.
3. A Standard Import. Data are imported as is, that is, without linearity correction or between-sample memory correction.
In many laboratories hydrogen and oxygen isotopic data are imported with the Import With Normalization Over Sub-ranges (Bracketed Normalization) because their baselines commonly drift randomly for unexplained reasons.
Carry-over is a known problem of many of the syringes used for transferring the small amounts of water analyzed by this laser-based system. LIMS is able to compute the average between-sample memory from analyses of the same sample loaded into two sequentially analyzed vials.
Continue
Cancel
δ2H Data
Import Type
Import With Normalization Over Sub-ranges (Bracketed Normalization)
Standard Import With Choice of Corrections
Standard Import (Import Data As Shown)
Adjustment for Variation in Delta with Variation in Relative Water Concentration
Correct For Change in δ with Rel H2O Conc
Do Not Correct
Between-Sample Memory Correction
Correct For Between-Sample Memory
Do Not Correct For Between-Sample Memory
δ18O Data
Import Type
Import With Normalization Over Sub-ranges (Bracketed Normalization)
Standard Import With Choice of Corrections
Standard Import (Import Data As Shown)
Adjustment for Variation in Delta with Variation in Relative Water Concentration
Correct For Change in δ with Rel H2O Conc
Do Not Correct
Between-Sample Memory Correction
Correct For Between-Sample Memory
Do Not Correct For Between-Sample Memory
There are 15 samples in the import file without companion delta oxygen-17 and delta oxygen-18 samples. The first few are:
W-3
W-33
W-34
W-35
W-998
To import delta oxygen-17 analyses you will need to create companion delta oxygen-17 and delta oxygen-18 samples for these samples.
Click 'View Project' on the Main Menu. Select the project with the specified sample(s).
Click the 'Create Companion delta oxygen-17 and delta oxygen-18 Project' button.

7. Dans la fenêtre “Import Criteria for Instrument M”, accepter les options par défaut et cliquer sur “Continue”. Les diverses options d’importation disponibles sont décrites dans le chapitre 11.1, et la correction de la dépendance de la valeur δ à la concentration relative en eau dans l’annexe 3. Accepter les valeurs par défaut pour le moment. Dans l’exemple ci-dessus, le volet vert (en bas à droite) affiche un message qui montre l’absence de projet complémentaire pour la mesure de $\delta^{17}O$. De de ce fait, il n’y a pas de résultats pour cet isotope.

8. Un résumé présentant toutes les mesures de $\delta^{2}H$, $\delta^{18}O$ et de concentration relative en H_2O de la série de mesures avec un code couleur par type d’échantillons apparaît avec en en-tête, le numéro de l’analyse, le numéro de l’injection, l’ID de l’échantillon, la position de la fiole sur le plateau de l’échantillonneur automatique, la concentration relative en H_2O, et les valeurs δ (avec les valeurs à ignorer). Les statistiques sont présentées pour chaque échantillon (calculées à partir des injections non-ignorées). *LIMS pour Lasers 2015* ignore les 4 premières injections de chaque échantillon, comme spécifié dans le LIMS pour les paramètres de cet instrument.

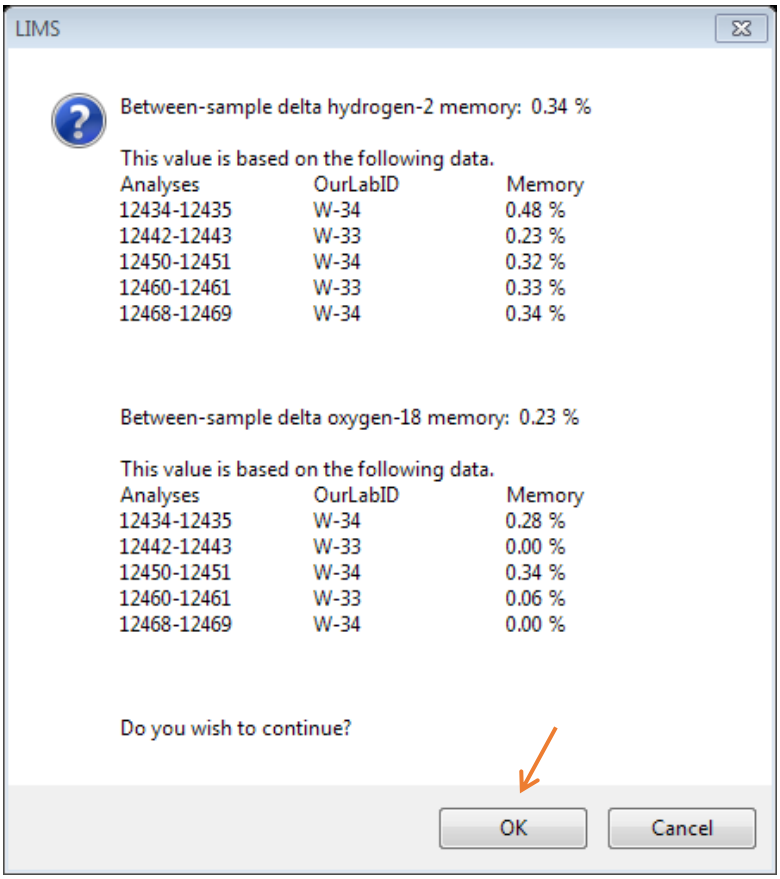


Analysis	Inj	OurLabID	Vial Position	Rel H2O Conc	IG Conc	δ2H	IG δ2H	δ18O	IG δ18O
3328	2	W-39	3_11		☑		☑		☑
3328	3	W-39	3_11		☑		☑		☑
3328	4	W-39	3_11		☑		☑		☑
3328	5	W-39	3_11	3.29	☐	7.11	☐	13.719	☐
3328	6	W-39	3_11	3.27	☐	5.47	☐	13.524	☐
3328	7	W-39	3_11	3.27	☐	6.90	☐	13.642	☐
3328	8	W-39	3_11	3.28	☐	9.18	☐	13.916	☐
3328	9	W-39	3_11	3.28	☐	8.03	☐	13.646	☐
3328			Means	3.28 ± 0.01	▩	7.34 ± 1.38	☐	13.689 ± 0.145	☐
3329	1	W-39	3_12		☑		☑		☑
3329	2	W-39	3_12		☑		☑		☑
3329	3	W-39	3_12		☑		☑		☑
3329	4	W-39	3_12		☑		☑		☑
3329	5	W-39	3_12	3.29	☐	9.77	☐	13.971	☐
3329	6	W-39	3_12	3.28	☐	8.63	☐	13.723	☐
3329	7	W-39	3_12	3.28	☐	8.66	☐	13.706	☐
3329	8	W-39	3_12	3.28	☐	8.75	☐	13.855	☐
3329	9	W-39	3_12	3.28	☐	8.88	☐	13.803	☐
3329			Means	3.28 ± 0.00	▩	8.94 ± 0.48	☐	13.812 ± 0.108	☐
3330	1	W-18103	1_9		☑		☑		☑
3330	2	W-18103	1_9		☑		☑		☑
3330	3	W-18103	1_9		☑		☑		☑
3330	4	W-18103	1_9		☑		☑		☑
3330	5	W-18103	1_9	3.28	☐	-90.15	☐	-1.464	☐
3330	6	W-18103	1_9	3.28	☐	-90.50	☐	-1.505	☐
3330	7	W-18103	1_9	3.27	☐	-92.13	☐	-1.728	☐
3330	8	W-18103	1_9	3.27	☐	-88.16	☐	-1.188	☐
3330	9	W-18103	1_9	3.28	☐	-90.45	☐	-1.493	☐
3330			Means	3.28 ± 0.01	▩	-90.28 ± 1.42	☐	-1.476 ± 0.192	☐
3331	1	W-18104	1_10		☑		☑		☑
3331	2	W-18104	1_10		☑		☑		☑

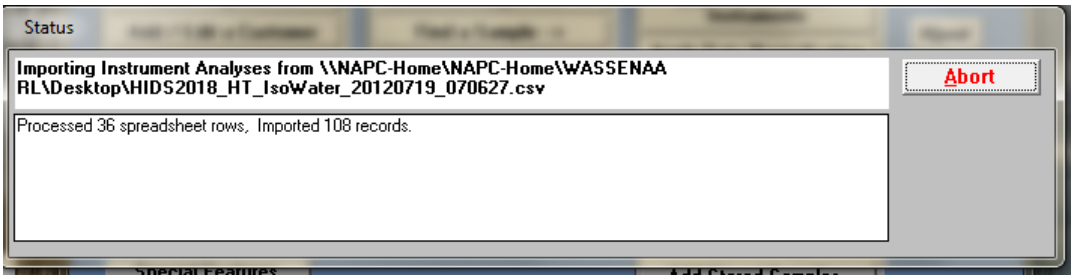
9. Avant de cliquer sur “Continue”, rechercher les valeurs aberrantes de concentration en H_2O dans la colonne “Rel H_2O Conc” (2.38 représente une concentration en H_2O de 2.38×10^{16} molécules sur l’instrument Los Gatos Research) et de δ. Les valeurs aberrantes peuvent être ignorées en cliquant sur la case “Ignore”. Cocher la case “IG Conc” permet d’ignorer automatiquement les données correspondantes des colonnes δ^2H, $\delta^{18}O$ et $\delta^{17}O$. Noter que toute injection avec des erreurs instrumentales apparaît dans le volet rose à droite.

   Si toutes les données semblent correctes, cliquer sur “Continue”.

10. Le calcul de l’effet mémoire inter-échantillons peut désormais être réalisé sur l’intégralité de la série de mesures. Le résultat doit être inférieur à 1 ou 2 %. Cliquer sur “OK” pour continuer.



11. Les données corrigées de la dérive temporelle de l’instrument et de l’effet mémoire inter-échantillons sont importées dans le LIMS.



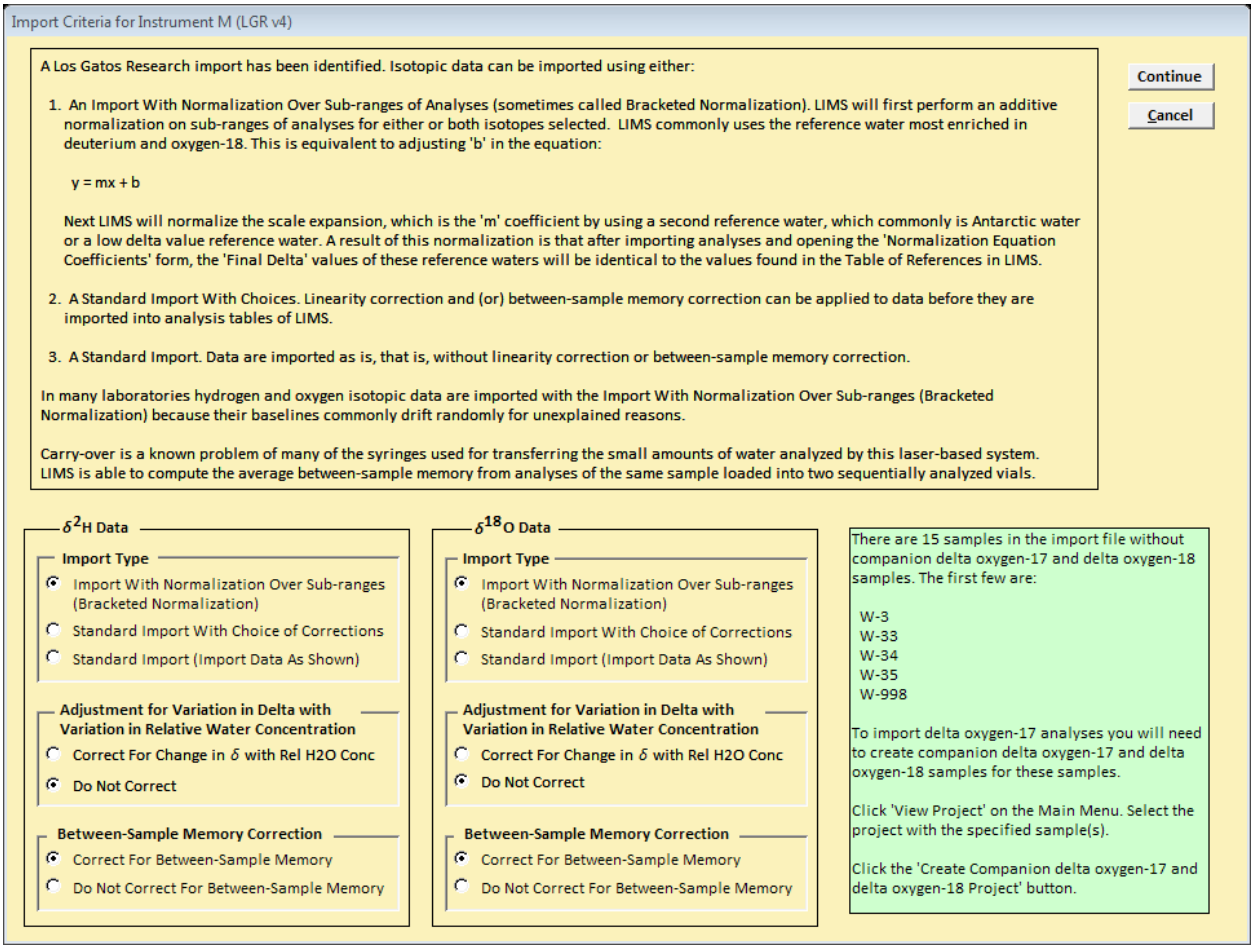
12. A la fin de l'importation, *LIMS pour Lasers 2015* vérifie que les données ont bien été importées. Cliquer sur "OK".

13. La normalisation, l'évaluation et l'enregistrement des résultats finaux sont présentés dans le chapitre 12.

11 Importation des données - Options et Erreurs

11.1 Explications des différentes options d'importation des données

Il existe plusieurs options d'importation disponibles dans *LIMS pour Lasers 2015*. Ces options sont décrites en détail ci-dessous. L'utilisateur peut sélectionner différentes options pour importer les données δ^2H, δ^{18}O et δ^{17}O (si analysé).



Importation de données isotopiques (valeur par défaut = Importer avec normalisation par blocs)

Importation standard

Les données isotopiques du fichier CSV de l'instrument laser sont simplement importées telles qu'elles sont sans appliquer de corrections. Il n'y a pas de correction de dérive instrumentale ou d'effet mémoire inter-échantillons, et les autres options sont grisées. Après l'importation des données, la correction de la dérive instrumentale peut-être appliquée lorsque les données sont normalisées par rapport à l'échelle VSMOW-SLAP.

Importation standard avec choix de corrections

Cette option utilise *toutes* les données de la série de mesures qui n'ont pas été ignorées, avec la possibilité d'appliquer des corrections pour la dérive instrumentale et l'effet mémoire inter-échantillons. Cette option utilise toutes les données non-ignorées pour la normalisation, et toutes les données sont traitées comme un seul lot. Aucune normalisation de bloc n'est appliquée, une étape qui est souvent utilisée pour corriger la dérive instrumentale non-linéaire qui s'est produite pendant l'éxécution de la série d'analyses.

Importation avec normalisation par bloc- recommandée par défaut

Il s'agit de l'option d'importation recommandée par défaut ("bracketed normalization") dans le *LIMS pour Lasers 2015*. Cette option utilise la disposition spéciale du modèle de séquence analytique par défaut pour normaliser les données d'échantillons entre les groupes de mesures des standards. Les équations de normalisation sont appliquées aux segments entre les blocs de la série de mesures présentée dans les tableaux 1 et 2 et donc cette option d'importation corrige également la dérive instrumentale non linéaire.

Ajustement des valeurs *δ* à la variation de la concentration en eau relative

La dépendance des valeurs de *δ* aux concentrations relatives en H_2O est significative pour la plupart des instruments lasers. En règle générale, les variations de quantité de H_2O dans la cavité laser résultent d'une défaillance de la seringue, d'une fuite ou d'un choix délibéré de l'utilisateur. La dépendance de *δ* à la quantité de H_2O peut être corrigée à l'aide de méthodes d'ajustement linéaires ou non-linéaires. L'annexe 3 présente comment la mise en œuvre d'un algorithme de correction de la concentration peut considérablement améliorer l'exactitude et la précision des résultats *δ* pour toutes les espèces isotopiques.

Correction de l'effet mémoire inter-échantillons *(par défaut = correction de l'effet mémoire)*

Cette option utilise la disposition du modèle de séquence analytique par défaut du *LIMS pour Lasers 2015* pour déterminer, à partir des deux standards internes répartis sur l'ensemble de la série de mesures ("High" standard - "Low" standard ; "Low" standard - "High" standard et ainsi de suite), la correction d'effet mémoire inter-échantillons à appliquer. Comme indiqué ci-dessus, il est recommandé d'utiliser 9 injections par échantillon et d'ignorer les 4 premières injections pour minimiser l'effet mémoire inter-échantillons.

L'effet mémoire inter-échantillons est calculé en comparant la valeur *δ* moyenne obtenue à partir des injections non ignorées du premier standard ("High" standard) à la valeur *δ* moyenne obtenue à partir des injections non ignorées de ce même standard obtenue après la deuxième occurrence du deuxième standard ("Low" standard), ou vice-versa. Pour une série de mesures de type High" standard - "Low" standard ; "Low" standard - "High" standard (par exemple, HighStd, LowStd1, LowStd2), l'effet mémoire inter-échantillons se calcule à partir des injections non ignorées comme suit :

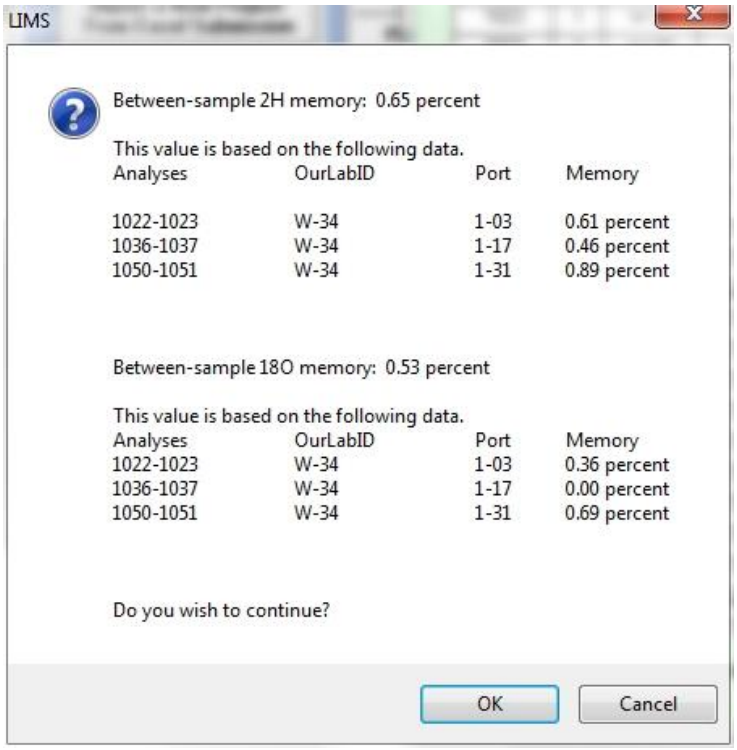
Effet mémoire inter-échantillons (%) = (moy LowStd1 – (moy Low Std2)) / moy (HighStd – (moy Low Std2))

***Exemple d'effet mémoire inter-échantillons pour δ^2H* : 0.68 % = (–401.57 ‰ – (–404.03 ‰)) / (–41.89 ‰ – (–404.03 ‰))**

L'effet mémoire inter-échantillons se calcule à partir de la moyenne de tous les standards internes de la série de mesures et s'applique à tous les échantillons et standards mesurés :

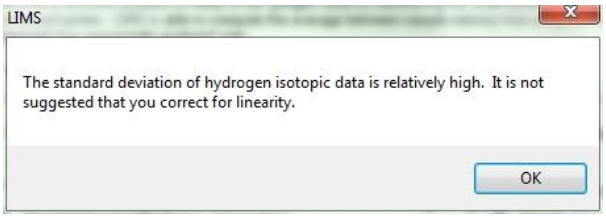
Valeur de δ^2H ajustée = 1.0068 * (valeur moyenne de l'échantillon – valeur moyenne de l'échantillon précédent) + Valeur moyenne de l'échantillon précédent

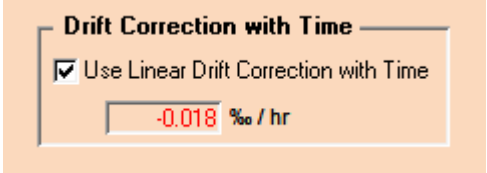
Résultat final δ corrigé = Valeur moyenne de l'échantillon – (Valeur moyenne ajustée de l'échantillon – Valeur moyenne de l'échantillon)



Correction de la dérive temporelle de l'instrument

Cette option permet à l'utilisateur de corriger les données d'une série de mesures présentant une forte dérive temporelle linéaire (en utilisant les standards internes). C'est rarement le cas, comme le montre généralement le faible coefficient de régression obtenu entre les données δ et le temps. Cette option peut être cochée, mais généralement le message suivant apparaît :



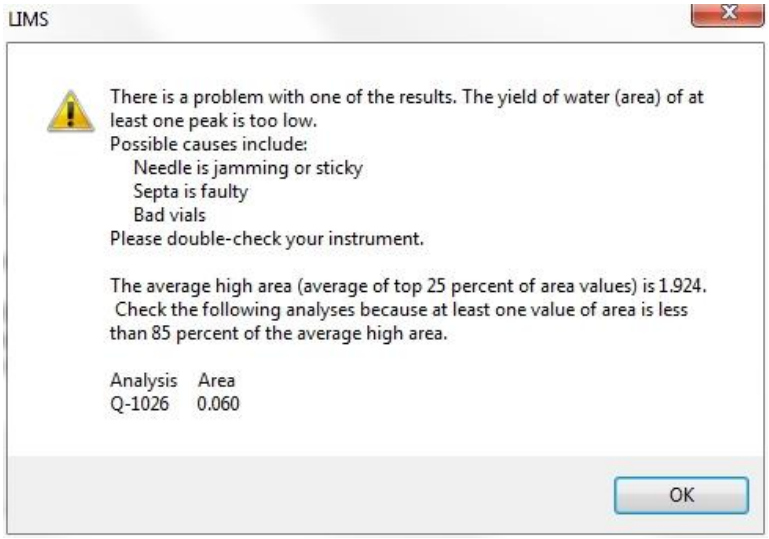


Remarque : La correction linéaire de l'instrument en fonction du temps n'est disponible que si l'option "Standard Import" est sélectionnée. La valeur de correction de la dérive instrumentale est visible depuis la colonne "Hourly Corr" de la page de normalisation des données (voir section 12.2).

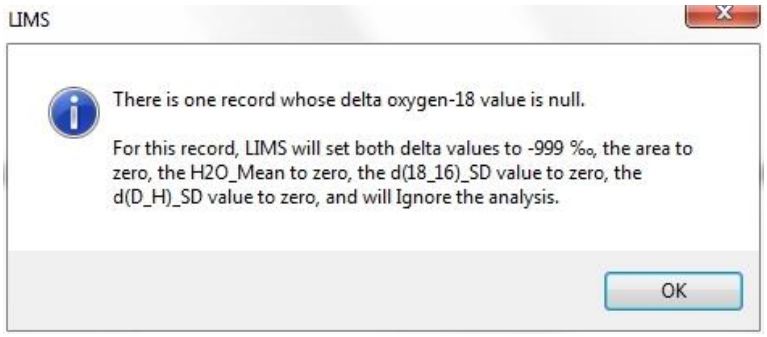
11.2 Message d'erreur d'importation de données

Les deux erreurs d'importation les plus courantes proviennent de « mauvaises » analyses, telles que celles dont les rendements de H_2O sont faibles ou très variables à la suite de défaillances de seringue ou de septum, ou de données nulles provenant d'analyses erronées ou d'autres défaillances instrumentales.

LIMS pour Lasers 2015 informe l'utilisateur de la présence d'un échantillon « erroné » et des conditions d'analyses lors de l'importation des données. Cette fonction de pré-sélection permet de s'assurer que les utilisateurs n'importent pas de « mauvaises » données. Ces avertissements n'apparaîtront pas si les données de la série de mesures passent les tests de dépistage préliminaires.



Exemple : La fiole de cet échantillon contenait trop ou trop peu d'eau, ce qui a entraîné un rendement de H_2O faible dans l'analyseur laser, et donc une analyse isotopique erronée. *LIMS pour Lasers 2015* avertit l'utilisateur que cet échantillon est problématique.



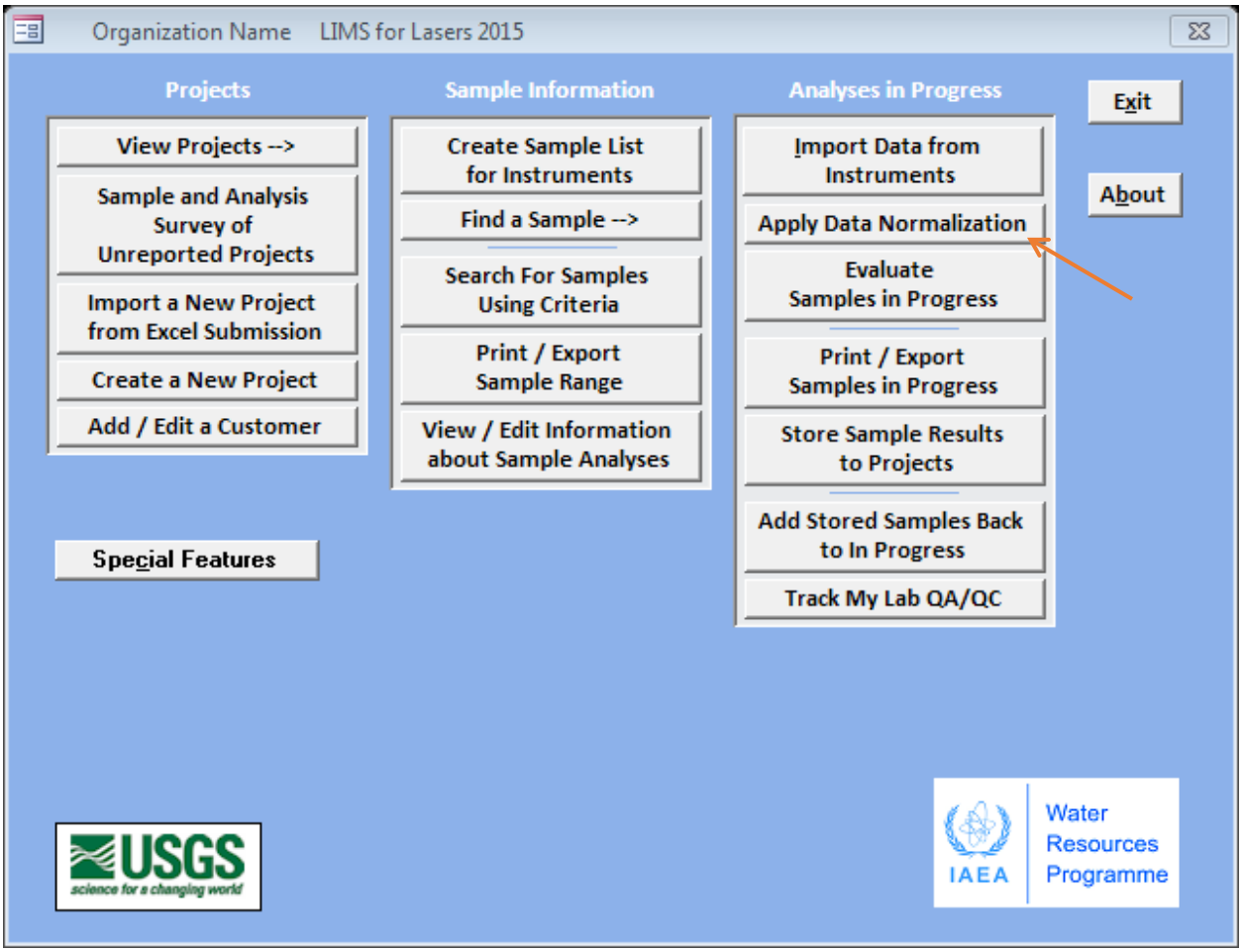
Exemple : occasionnellement, des défaillances instrumentales se produisent de sorte que des données isotopiques nulles ou vierges apparaissent pour une ou plusieurs injections. *LIMS pour Lasers 2015* recherche les valeurs nulles pour les exclure du processus de normalisation.

12 Normaliser, évaluer et enregistrer les résultats

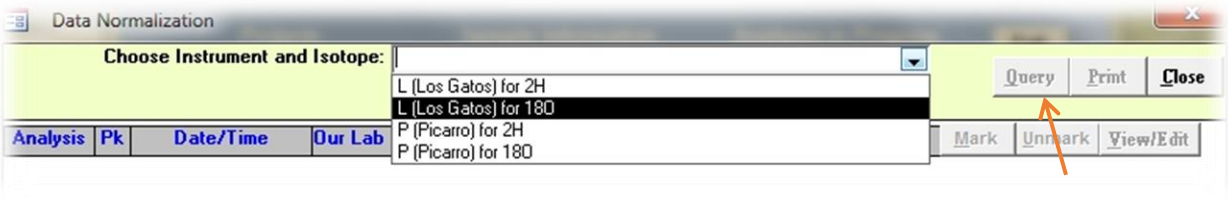
12.1 Normaliser les résultats à l'échelle VSMOW-SLAP

Le marquage, la normalisation et l'évaluation des données sont présentés dans ce chapitre. Étant donné que la même procédure s'applique aux instruments Los Gatos Research et Picarro, et qu'elle est identique pour les mesures de $\delta^{18}O$, $\delta^{17}O$ et $\delta^{2}H$, les étapes ne seront présentées qu'une seule fois sur un seul isotope comme exemple.

1. Une fois que les fichiers de données ont été importés avec succès (chapitre 9 et 10) sur la page d'accueil du *LIMS pour Lasers 2015*, cliquer sur le bouton "Apply Data Normalization".



2. Dans le menu déroulant en haut de la fenêtre, choisir l'instrument approprié et l'isotope spécifique à traiter. Rappel : cette procédure est effectuée deux fois - une fois pour ^{2}H et une fois pour ^{18}O (et optionnellement une troisième fois pour ^{17}O). Après avoir choisi l'instrument et le δ, cliquer sur "Query".



Dans la fenêtre qui s'ouvre (voir ci-dessous), les 500 dernières analyses de l'instrument séléctionné seront affichées. La liste d'analyses est triée par date ; les analyses les plus récentes sont affichées par défaut. Les données plus anciennes peuvent être affichées à l'aide des champs "from" et "to", en interrogeant à nouveau la base de données avec le bouton "Query".

Les champs de données affichés sont :

Analysis – Le préfixe de l'instrument (L, P, etc.) et son compteur, tel que fourni par l'instrument laser.
Inj – Le numéro d'injection de l'échantillon. Ici, chaque échantillon individuel se compose de neuf injections. Le même numéro d'injection est répété deux fois – une fois pour ^{2}H et l'autre pour ^{18}O.
Date/time – La date et l'heure de l'analyse sur l'instrument.
Our Lab ID – Le nom de l'échantillon dans le LIMS. Le signe plus (+) à côté du champ "Our Lab ID" indique l'isotope sélectionné à l'étape 2 à normaliser (ici ^{2}H sur un Picarro).
Vial Pos – La position de l'échantillon sur le plateau de l'échantillonneur automatique.

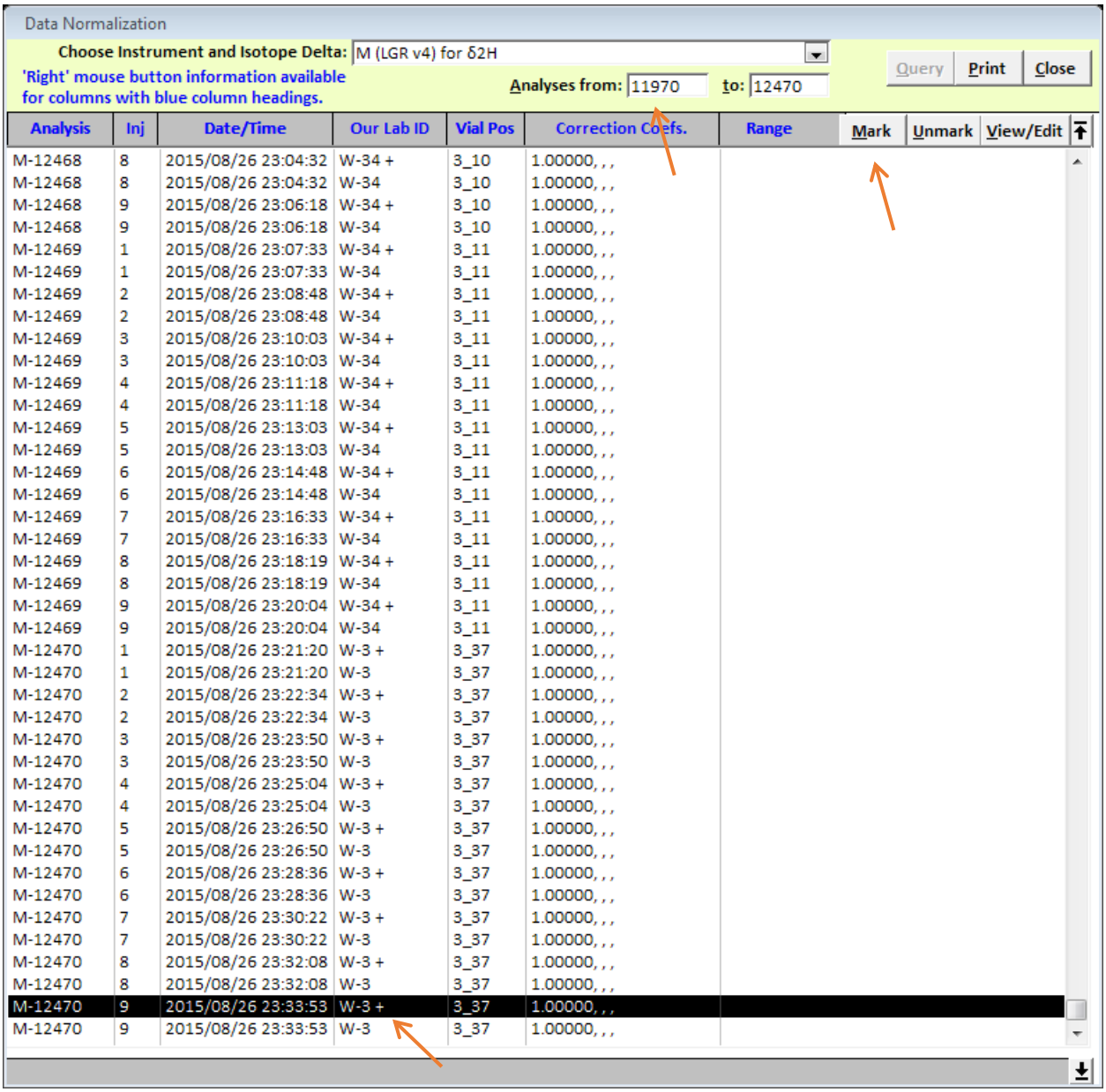
Importance du marquage et de la normalisation immédiate des données importées

Étant donné que les données des deux/trois isotopes sont importées en même temps dans les fichiers CSV, *LIMS pour Lasers 2015* ne peut pas distinguer une série de mesures d'une autre. L'utilisateur doit indiquer manuellement dans le *LIMS pour Lasers 2015* quelles données correspondent à chaque série d'analyses, spécifique à chaque isotope. La procédure est connue sous le nom de « marquage » ("Marking") et permet à l'utilisateur de définir explicitement le début et la fin de chaque série d'analyse à normaliser pour chaque isotope, comme le montre l'exemple suivant.

Conseil :

- Il est de bonne pratique d'importer, de marquer et de normaliser chaque série de mesures pour tous les isotopes dès qu'elle est terminée ; cela empêche l'accumulation de fichiers de données sur l'instrument laser ou d'importer plus tard les données de façon aléatoire.
- La dernière analyse marquée de chaque série de mesures définit le début de la prochaine série de mesures importée lorsque les données sont importées dans l'ordre chronologique (par exemple, par numéro d'analyse consécutif).

- Si les données sont importées mais que les étapes de marquage et de normalisation ne sont pas effectuées, la prochaine série de mesures sera ajoutée à celle-ci et tout apparaîtra comme une unique série de mesures. Cette option est fortement déconseillée.
- Pour réimporter une série de mesures afin d'effectuer un traitement alternatif, il faut d'abord retirer le marquage ("UnMark") des données précédemment marquées, puis les réimporter. *LIMS pour Lasers 2015* émettra une alerte si des données précédemment marquées et normalisées sont réimportées.

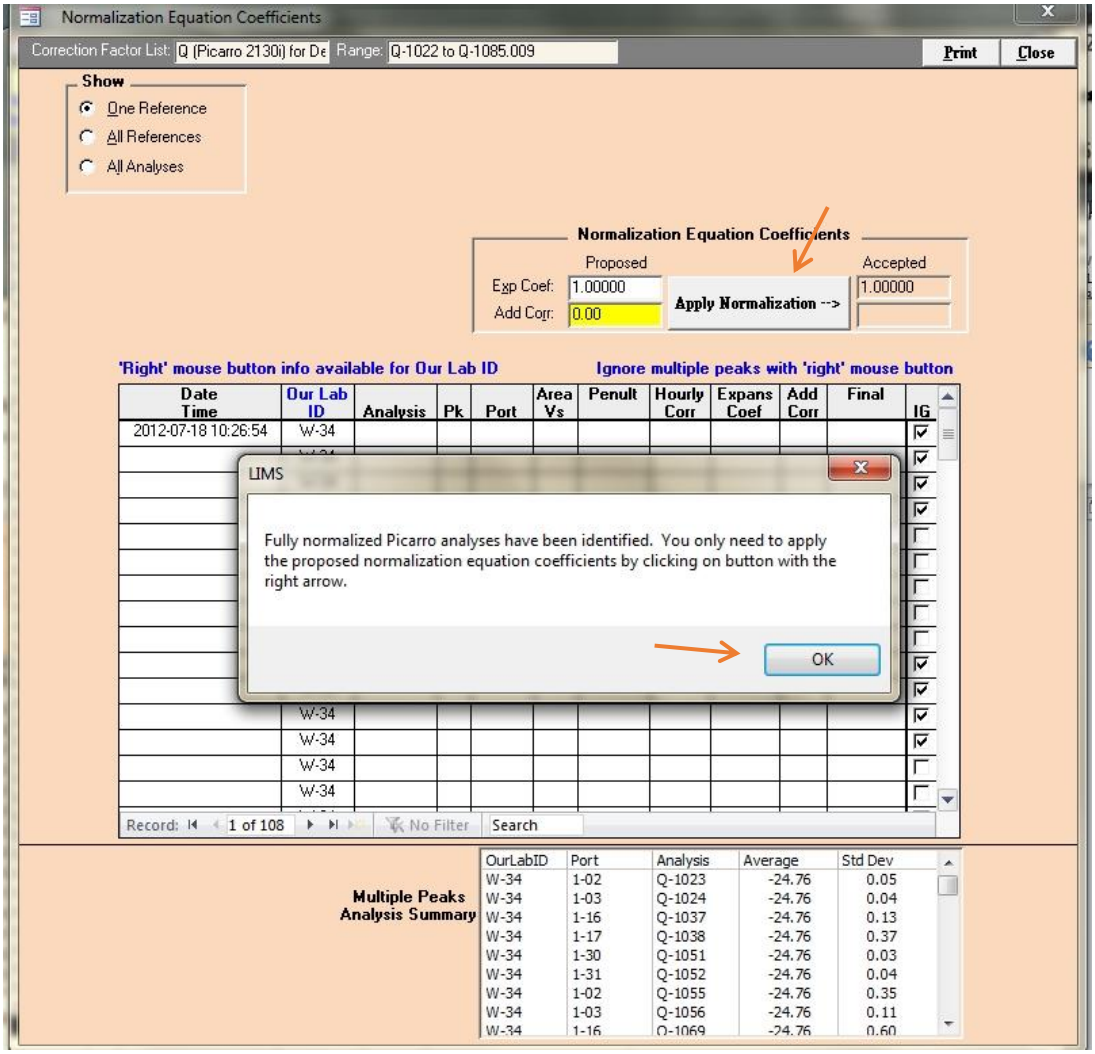


Analysis	Inj	Date/Time	Our Lab ID	Vial Pos	Correction Coefs.	Range
M-12468	8	2015/08/26 23:04:32	W-34 +	3_10	1.00000, , ,	
M-12468	8	2015/08/26 23:04:32	W-34	3_10	1.00000, , ,	
M-12468	9	2015/08/26 23:06:18	W-34 +	3_10	1.00000, , ,	
M-12468	9	2015/08/26 23:06:18	W-34	3_10	1.00000, , ,	
M-12469	1	2015/08/26 23:07:33	W-34 +	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	1	2015/08/26 23:07:33	W-34	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	2	2015/08/26 23:08:48	W-34 +	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	2	2015/08/26 23:08:48	W-34	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	3	2015/08/26 23:10:03	W-34 +	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	3	2015/08/26 23:10:03	W-34	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	4	2015/08/26 23:11:18	W-34 +	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	4	2015/08/26 23:11:18	W-34	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	5	2015/08/26 23:13:03	W-34 +	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	5	2015/08/26 23:13:03	W-34	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	6	2015/08/26 23:14:48	W-34 +	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	6	2015/08/26 23:14:48	W-34	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	7	2015/08/26 23:16:33	W-34 +	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	7	2015/08/26 23:16:33	W-34	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	8	2015/08/26 23:18:19	W-34 +	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	8	2015/08/26 23:18:19	W-34	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	9	2015/08/26 23:20:04	W-34 +	3_11	1.00000, , ,	
M-12469	9	2015/08/26 23:20:04	W-34	3_11	1.00000, , ,	
M-12470	1	2015/08/26 23:21:20	W-3 +	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	1	2015/08/26 23:21:20	W-3	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	2	2015/08/26 23:22:34	W-3 +	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	2	2015/08/26 23:22:34	W-3	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	3	2015/08/26 23:23:50	W-3 +	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	3	2015/08/26 23:23:50	W-3	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	4	2015/08/26 23:25:04	W-3 +	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	4	2015/08/26 23:25:04	W-3	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	5	2015/08/26 23:26:50	W-3 +	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	5	2015/08/26 23:26:50	W-3	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	6	2015/08/26 23:28:36	W-3 +	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	6	2015/08/26 23:28:36	W-3	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	7	2015/08/26 23:30:22	W-3 +	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	7	2015/08/26 23:30:22	W-3	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	8	2015/08/26 23:32:08	W-3 +	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	8	2015/08/26 23:32:08	W-3	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	9	2015/08/26 23:33:53	W-3 +	3_37	1.00000, , ,	
M-12470	9	2015/08/26 23:33:53	W-3	3_37	1.00000, , ,	

Selectionner la dernière analyse avec le signe + pour marquer la série de mesures souhaitée.

3. Pour normaliser les données laser importées, **double cliquer sur la dernière occurence** d'un numéro d'analyse ayant un signe "+" à côté. Cela s'appelle le « marquage » pour normaliser toutes les données H (ou O) accumulées depuis la dernière normalisation des données importées. Étant donné que le choix par défaut pour la normalisation des données dans *LIMS pour Lasers 2015* est "bracketed normalization", LIMS a déjà pré-traité et normalisé toute les données isotopiques, et le message "Fully normalized Instrument (Picarro or Los Gatos Research) analyses have been identified" apparaît. Cliquer sur "OK". Puis, cliquer sur le bouton "Apply Normalization" pour accepter la normalisation des données réalisée par le LIMS.

4. C'est fini ! Répéter les étapes depuis l'étape 2 pour le deuxième ou le troisième isotope (par exemple, $\delta^{18}O$, $\delta^{17}O$). LIMS a effectué la normalisation des données isotopique H et O à l'échelle VSMOW-SLAP par bloc (sur des données déjà corrigées de l'effet mémoire inter-échantillons et de la dérive temporelle). Puis, effectuer l'évaluation des résultats comme décrit au chapitre 12.3.



Pour éviter toute confusion, marquer et normaliser toujours les résultats de chaque série de mesures *avant* d'importer la suivante. Cela évite de combiner des jeux de données issus de série de mesures différentes. S'assurer également que la date et l'heure sur l'instrument sont correctes.

LIMS pour Lasers 2015 attribue un nouveau numéro d'injection lors de l'importation des analyses δ^{17}O. Ce nouveau numéro d'injection est égal à la somme du numéro d'injection de δ^{2}H et de 70. Lors de la normalisation des résultats de δ^{17}O, l'utilisateur observera des numéros d'injection supérieurs à 71 comme dans l'exemple ci-dessous.

Data Normalization

Choose Instrument and Isotope Delta: M (LGR v4) for δ17O

'Right' mouse button information available for columns with blue column headings.

Analyses from: 11970 to: 12470

Query | Print | Close

Analysis	Inj	Date/Time	Our Lab ID	Vial Pos	Correction Coefs.	Range	Mark	Unmark	View/Edit
M-12469	8	2015/08/26 23:18:19	W-34	3_11	1.00000, , ,				
M-12469	8	2015/08/26 23:18:19	W-34	3_11	1.00000, , ,				
M-12469	9	2015/08/26 23:20:04	W-34	3_11	1.00000, , ,				
M-12469	9	2015/08/26 23:20:04	W-34	3_11	1.00000, , ,				
M-12469	71	2015/08/26 23:07:33	W-100 +	3_11	1.00000, 0.00, ,				
M-12469	72	2015/08/26 23:08:48	W-100 +	3_11	1.00000, 0.00, ,				
M-12469	73	2015/08/26 23:10:03	W-100 +	3_11	1.00000, 0.00, ,				
M-12469	74	2015/08/26 23:11:18	W-100 +	3_11	1.00000, 0.00, ,				
M-12469	75	2015/08/26 23:13:03	W-100 +	3_11	1.00000, 0.00, ,				
M-12469	76	2015/08/26 23:14:48	W-100 +	3_11	1.00000, 0.00, ,				
M-12469	77	2015/08/26 23:16:33	W-100 +	3_11	1.00000, 0.00, ,				
M-12469	78	2015/08/26 23:18:19	W-100 +	3_11	1.00000, 0.00, ,				
M-12469	79	2015/08/26 23:20:04	W-100 +	3_11	1.00000, 0.00, ,				
M-12470	1	2015/08/26 23:21:20	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	1	2015/08/26 23:21:20	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	2	2015/08/26 23:22:34	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	2	2015/08/26 23:22:34	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	3	2015/08/26 23:23:50	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	3	2015/08/26 23:23:50	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	4	2015/08/26 23:25:04	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	4	2015/08/26 23:25:04	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	5	2015/08/26 23:26:50	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	5	2015/08/26 23:26:50	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	6	2015/08/26 23:28:36	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	6	2015/08/26 23:28:36	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	7	2015/08/26 23:30:22	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	7	2015/08/26 23:30:22	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	8	2015/08/26 23:32:08	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	8	2015/08/26 23:32:08	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	9	2015/08/26 23:33:53	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	9	2015/08/26 23:33:53	W-3	3_37	1.00000, , ,				
M-12470	71	2015/08/26 23:21:20	W-96 +	3_37	1.00000, 0.00, ,				
M-12470	72	2015/08/26 23:22:34	W-96 +	3_37	1.00000, 0.00, ,				
M-12470	73	2015/08/26 23:23:50	W-96 +	3_37	1.00000, 0.00, ,				
M-12470	74	2015/08/26 23:25:04	W-96 +	3_37	1.00000, 0.00, ,				
M-12470	75	2015/08/26 23:26:50	W-96 +	3_37	1.00000, 0.00, ,				
M-12470	76	2015/08/26 23:28:36	W-96 +	3_37	1.00000, 0.00, ,				
M-12470	77	2015/08/26 23:30:22	W-96 +	3_37	1.00000, 0.00, ,				
M-12470	78	2015/08/26 23:32:08	W-96 +	3_37	1.00000, 0.00, ,				
M-12470	79	2015/08/26 23:33:53	W-96 +	3_37	1.00000, 0.00, ,	1.000 - 12470.079; 1.00000*pd+0.0			

Plage d'échantillons marqués avec la normalisation appliquée.

12.2 Normalisation des données (sans normalisation par blocs)

Si les données isotopiques ont été importées à l'aide de l'option "Standard Import" ou "Standard Import with Choice of Corrections", la série de mesures est traitée en un seul bloc, et les autres options de normalisation, telles que la correction de dérive temporelle, peuvent par la suite être appliquées en suivant les étapes 1-3 du chapitre 12.1.

1. Cliquer sur "Normalize with All References". Les valeurs calculées de R^2 doivent être >0.9. Si ces valeurs sont significativement <0.9, il existe une variabilité isotopique inattendue dans les standards. Vérifier les valeurs aberrantes.
2. Cliquer sur "Apply Normalization". Le coefficient de normalisation proposé par LIMS et les facteurs de correction dérivés de la mesure des standards de la série analytique sont appliqués aux données. Facultativement, vérifier la dérive de l'instrument en cochant "Use Linear Drift Correction".
3. C'est fini ! Répéter les étapes pour le deuxième isotope (par exemple, $\delta^{18}O$). Puis, évaluer les résultats (chapitre 12.3).

Remarque : *LIMS pour Lasers 2015* ignore automatiquement 4 injections par échantillon tel que paramètré dans les options de l'instrument. Il est possible de rechercher et d'ignorer le nombre d'injections souhaité manuellement. Le volet inférieur affiche un résumé des mesures de standards utilisées pour la normalisation – Remarque : les « mauvaises » mesures de standards peuvent également être ignorées.

Normalization Equation Coefficients

Correction Factor List: K (Picarro 2140i) for δ2H | Range: K-1.000 to K-470.007 | Ignore Some Deltas | Ignore All Deltas | Print | Close

Show
- One Reference
- All References
- All Analyses

Drift Correction with Time
- [x] Use Linear Drift Correction with Time
- -0.018 ‰ / hr

Normalization
- Normalize with This Reference:
- Normalize with All References
- R-Squared: 0.999989
- [ ] Force Exp Coef to 1.00000

'True' Value:

Multiple Injections/Analysis
Mean Intermediate Delta:
Std Dev:

Normalization Equation Coefficients

	Proposed		Accepted
Exp Coef:	0.98207	Apply Normalization -->	1.000000
Add Corr:	3.47		

'Right' mouse button info available for Our Lab ID

Ignore multiple peaks with 'right' mouse button

Date Time	Our Lab ID	Analysis	Inj	Vial Pos	Rel H2O Conc	Instr Error	Penult δ2H	Hourly Corr	Expans Coef	Add Corr	Final δ2H	IG
2015/08/27 14:31:12	W-998	K-456	3	1-03	1.747		-84.28	-0.03	0.98207	3.47	-79.33	☑
2015/08/27 14:39:59	W-998	K-456	4	1-03	1.776		-84.18	-0.03	0.98207	3.47	-79.24	☑
2015/08/27 14:48:47	W-998	K-456	5	1-03	1.734		-84.37	-0.04	0.98207	3.47	-79.43	☐
2015/08/27 14:57:34	W-998	K-456	6	1-03	1.717		-84.52	-0.04	0.98207	3.47	-79.58	☐
2015/08/27 15:06:22	W-998	K-456	7	1-03	1.235		-85.06	-0.04	0.98207	3.47	-80.11	☐
2015/08/27 15:15:09	W-33	K-457	1	1-04	1.973		-152.43	-0.05	0.98207	3.47	-146.27	☑
2015/08/27 15:23:57	W-33	K-457	2	1-04	1.987		-155.22	-0.05	0.98207	3.47	-149.02	☑
2015/08/27 15:32:45	W-33	K-457	3	1-04	1.99		-156.01	-0.05	0.98207	3.47	-149.80	☑
2015/08/27 15:41:33	W-33	K-457	4	1-04	1.984		-156.21	-0.05	0.98207	3.47	-149.99	☑
2015/08/27 15:50:21	W-33	K-457	5	1-04	2.009		-156.42	-0.06	0.98207	3.47	-150.21	☐
2015/08/27 15:59:09	W-33	K-457	6	1-04	2.007		-156.51	-0.06	0.98207	3.47	-150.29	☐
2015/08/27 16:07:58	W-33	K-457	7	1-04	1.955		-156.69	-0.06	0.98207	3.47	-150.48	☐
2015/08/27 16:16:45	W-34	K-458	1	1-05	2.046		-14.12	-0.06	0.98207	3.47	-10.46	☑
2015/08/27 16:25:33	W-34	K-458	2	1-05	2.034		-8.35	-0.07	0.98207	3.47	-4.80	☑
2015/08/27 16:34:22	W-34	K-458	3	1-05	2.034		-7.26	-0.07	0.98207	3.47	-3.74	☑

Record: 1 of 119 | No Filter | Search

Multiple Injections Analysis Summary

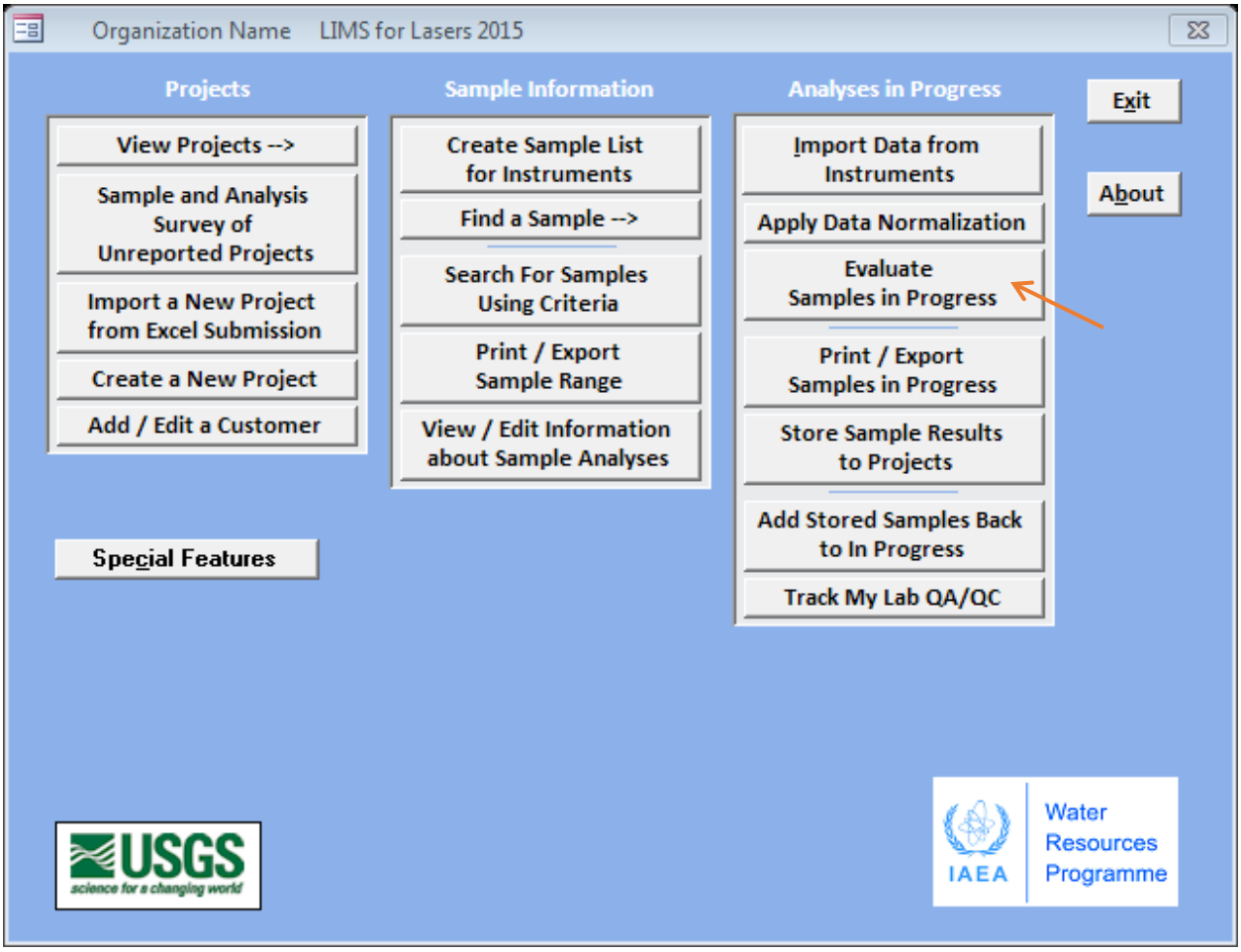
OurLabID	Vial Pos	Analysis	Average	Std Dev
W-33	1-04	K-457	-150.32	0.14
W-33	1-16	K-469	-149.96	0.27
W-33	1-17	K-470	-150.32	0.07
W-34	1-05	K-458	-2.34	0.19
W-34	1-06	K-459	-1.62	0.04
W-34	1-15	K-468	-2.04	0.11

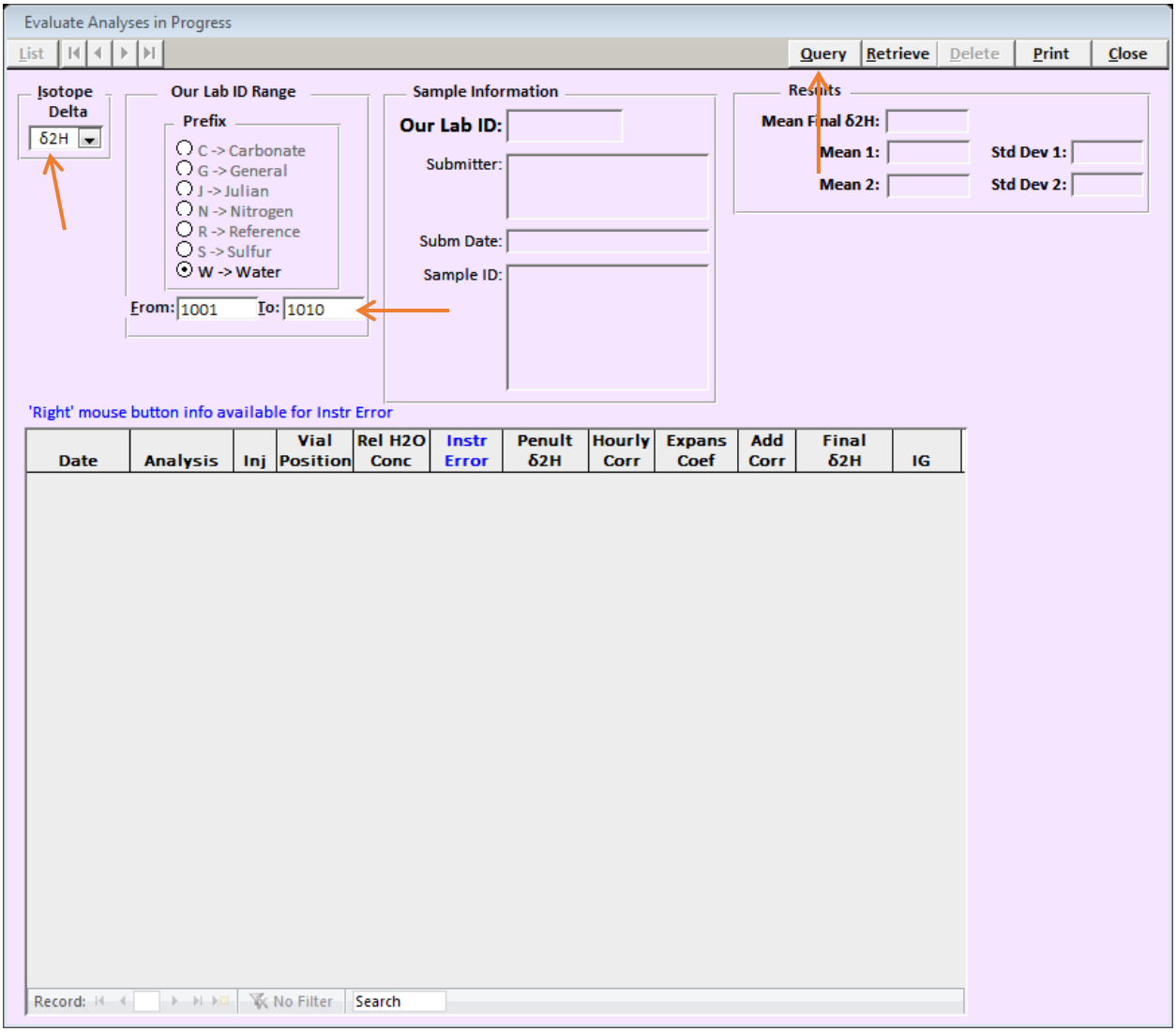
12.3 Evaluer les analyses “in Progress“

Une fois que les échantillons ont été mesurés et normalisés à l’échelle VSMOW-SLAP, ils restent en mode “in progress” dans le LIMS jusqu’à ce que les résultats soient évalués par l’utilisateur et enregistrés. L’utilisateur doit évaluer tous les résultats avant de les enregistrer et d’en informer le client.

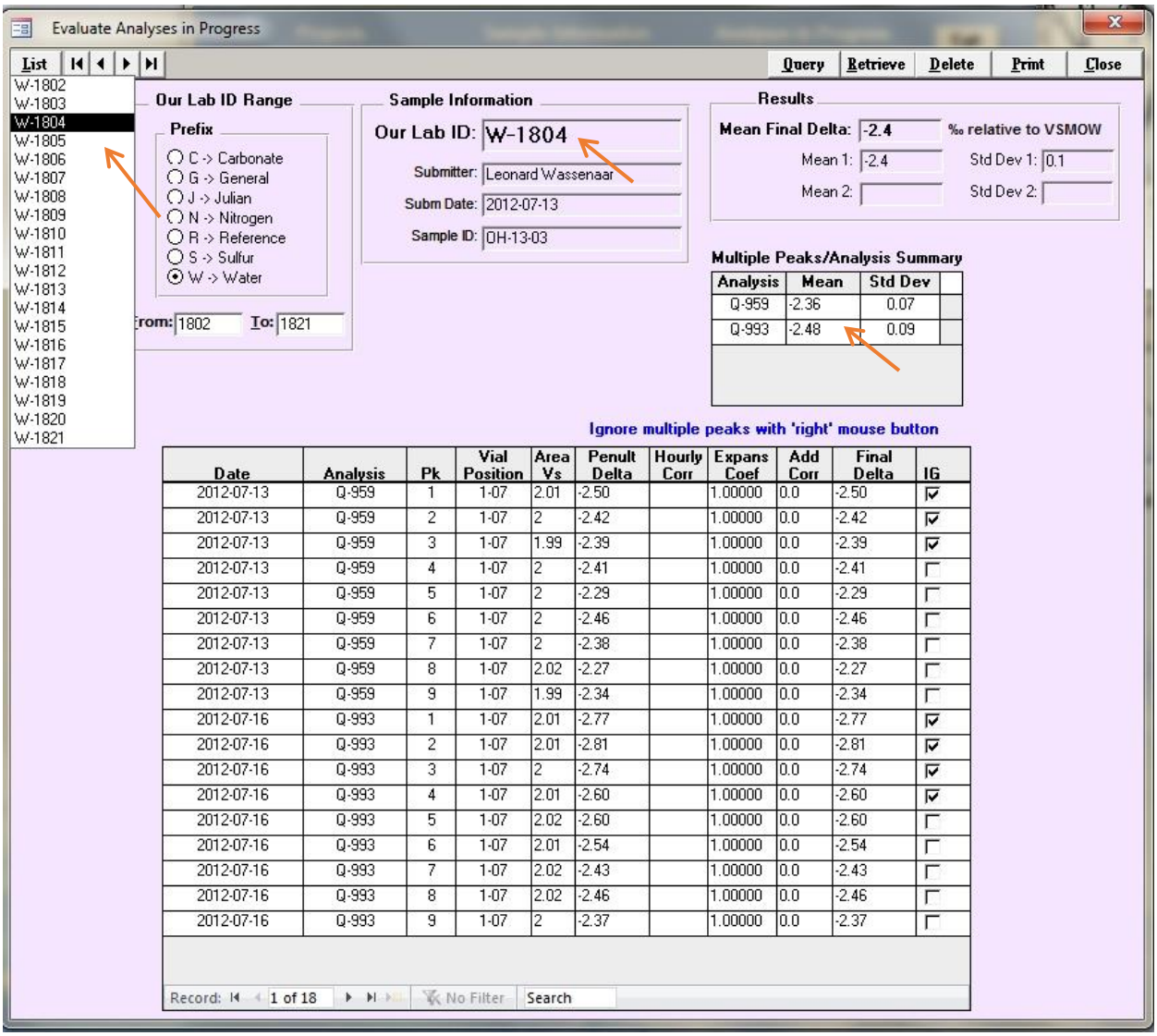
L’évaluation des données dans le *LIMS pour Lasers 2015* compte deux parties : (1) vérifier la répétabilité de tous les échantillons normalisés qui ont été mesurés deux fois ou plus, et (2) vérifier les valeurs du standard de contrôle inclus dans chaque série de mesures, et au fil du temps (voir chapitre 12.7).

1. Sur la page d’accueil du *LIMS pour Lasers 2015*, cliquer sur “Evaluate Samples in Progress”.





2. Choisir le δ – par exemple δ^2H – à évaluer à partir du menu déroulant situé en haut à gauche (se rappeler de répéter la procédure pour δ^{18}O).
3. Le préfixe disponible dans le *LIMS pour Lasers 2015* est “W” pour l’eau (les autres préfixes ne sont pas activés).
4. Entrer la plage d’identifiants “W” des échantillons normalisés ou standards de contrôle à évaluer. Dans l’exemple suivant, W-1802 à W-1821 correspond aux derniers échantillons de la dernière série de mesures exécutée.
5. Puis, cliquer sur “Query”.
6. Une fenêtre contenant le résumé de tous les résultats pour chaque échantillon de la plage d’identifiants “W” demandé s’ouvrira.



7. En cliquant sur le bouton “List” (en haut à gauche) ou en utilisant les boutons de navigation (flèches), il est possible d’afficher individuellement les échantillons pour examiner les résultats. Dans l’exemple ci-dessus, l’échantillon avec l’ID de laboratoire W-1804 a été sélectionné pour δ^2H. Il est également possible de naviguer au sein des échantillons à l’aide de la molette de la souris.

Cette fenêtre affiche les informations sur l’échantillon (ID, client, date d’analyse) et un résumé des résultats normalisés (moyenne, écart type). Dans cet exemple, l’échantillon W-1804 a été analysé deux fois, numéro d’analyse Q-959 et Q-993 dans la fenêtre“Multiple Peak Summary“. Les valeurs moyennes normalisées (VSMOW) pour chaque série d’injections sont présentées pour cet échantillon (δ^2H de –2.36 ‰ et–2.48 ‰) et concordent, ce qui indique que le résultat final peut être accepté.

Le tableau ci-dessus montre que l'échantillon W-1804 a été mesuré le 13 et le 16 juillet 2012, les valeurs normalisées, et les injections ignorées. La position des fioles sur le plateau de l'échantillonneur automatique ainsi que les facteurs d'échelle et de correction utilisés (le cas échéant) sont également affichés.

À l'aide des flèches de navigation ou de la molette de la souris, vérifier tous les échantillons à évaluer. S'assurer de vérifier tous les échantillons de chaque série de mesures, par exemple, si des échantillons de plusieurs projets (différents groupe d'identifiants W) ont été inclus.

Si les valeurs de δ^2H et δ^{18}O des réplicats d'un même échantillon présentent un écart significatif, cet échantillon doit être analysé une troisième fois. Si deux des trois mesures concordent, il est possible de conclure que la troisième valeur aberrante peut être une « mauvaise » analyse (ou une erreur de fiole).

La définition d'un écart important est propre à chaque utilisateur. Cette définition prend en considération l'exactitude et la précision que l'instrument utilisé peut raisonnablement atteindre.

En premier lieu (et cela est spécifique à chaque instrument), les répétitions de δ^2H qui se situent dans une fourchette de 1.5 ‰ les unes des autres sont généralement considérées comme acceptables pour les études hydrologiques. Pour δ^{18}O, les répétitions qui se situent dans une fourchette de 0.2 ‰ les unes des autres sont considérées comme acceptables. Cette évaluation, cependant, demeure une décision propre à chaque laboratoire, et c'est le laboratoire qui établit ses propres performances standards (voir le chapitre 12.7 pour obtenir des indicateurs de performance à long terme).

Important ! Si l'échantillon a été analysé 2-3 fois et qu'il y a parmi ces 3 valeurs une valeur aberrante évidente ; cette valeur peut être manuellement ignorée à partir de la fenêtre "Evaluate Analyses in Progress". Dans le panneau inférieur, cocher la case "IG" (ignore) des injections correspondant à l'échantillon aberrant (par exemple, toutes les lignes avec le même numéro d'analyse). Sinon, utiliser le clic droit de la souris pour ignorer toute les injections d'un coup. L'analyse disparaîtra du panneau " Multiple Peak Summary ", et ne sera pas utilisée pour effectuer le calul de la valeur moyenne finale de l'échantillon.

Attention : Si les valeurs aberrantes ne sont pas ignorées, elles seront utilisées pour calculer la valeur moyenne finale !

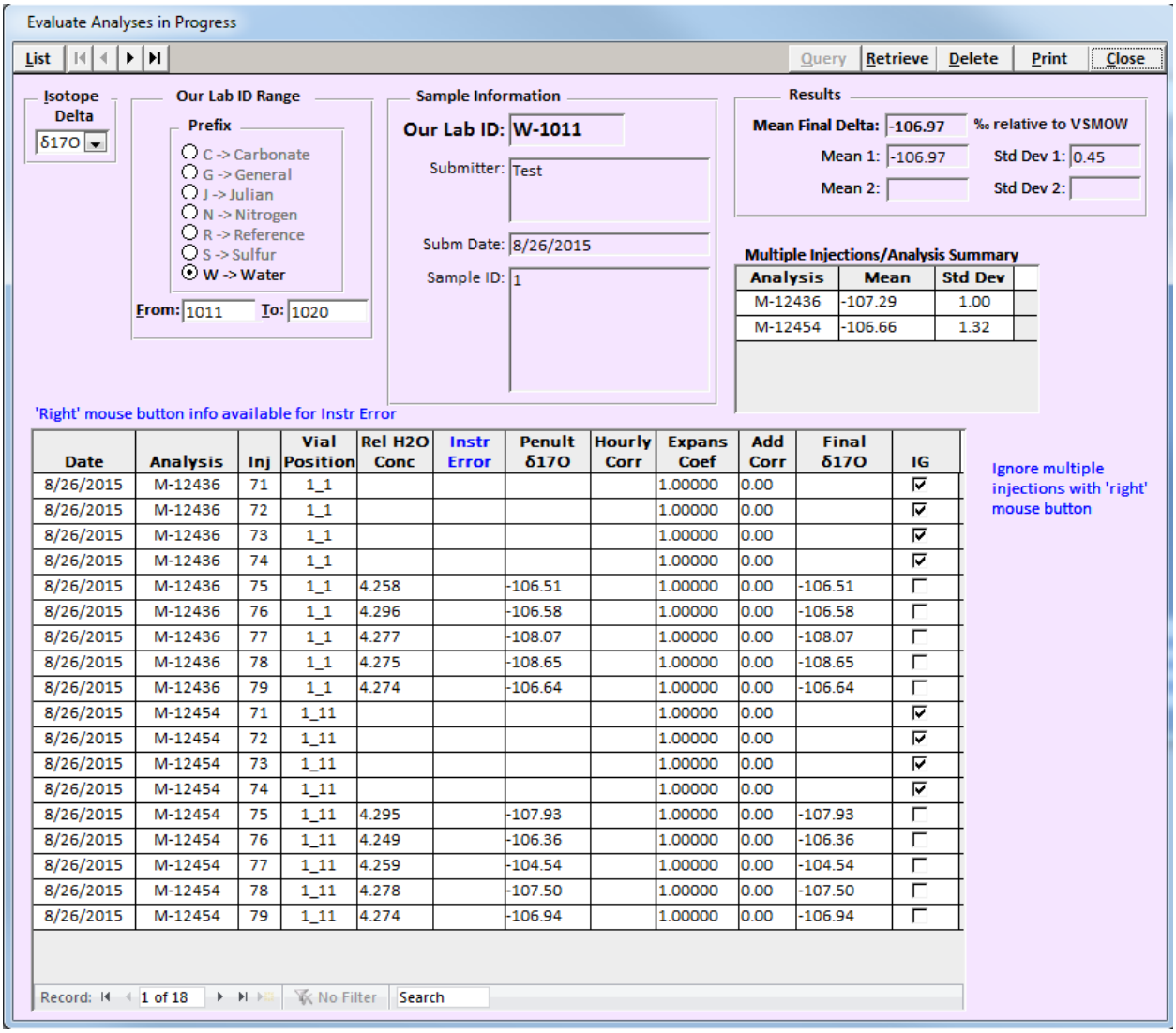
En cliquant sur le bouton "Retrieve", l'utilisateur peut ajouter un échantillon à la liste d'échantillons à évaluer ("in Progress") pour l'isotope sélectionné. Pour ajouter plusieurs échantillons en même temps, voir la section 12.6.

En cliquant sur le bouton "Delete", l'utilisateur peut supprimer un échantillon de la liste d'échantillons à évaluer ("in Progress") pour l'isotope sélectionné. Ceci est utile pour supprimer

de la liste d'échantillons des échantillons de test ou factices dont les résultats ne sont pas utiles ou à évaluer. Noter que les analyses ne sont pas supprimées de la base de données du LIMS pour Lasers 2015. Il est possible d'ajouter/récupérer des échantillons supprimés de la liste d'échantillons en cliquant sur le bouton "Retrieve" ou "Add Stored Results Back to In Progress form" comme présenté dans la section 12.6.

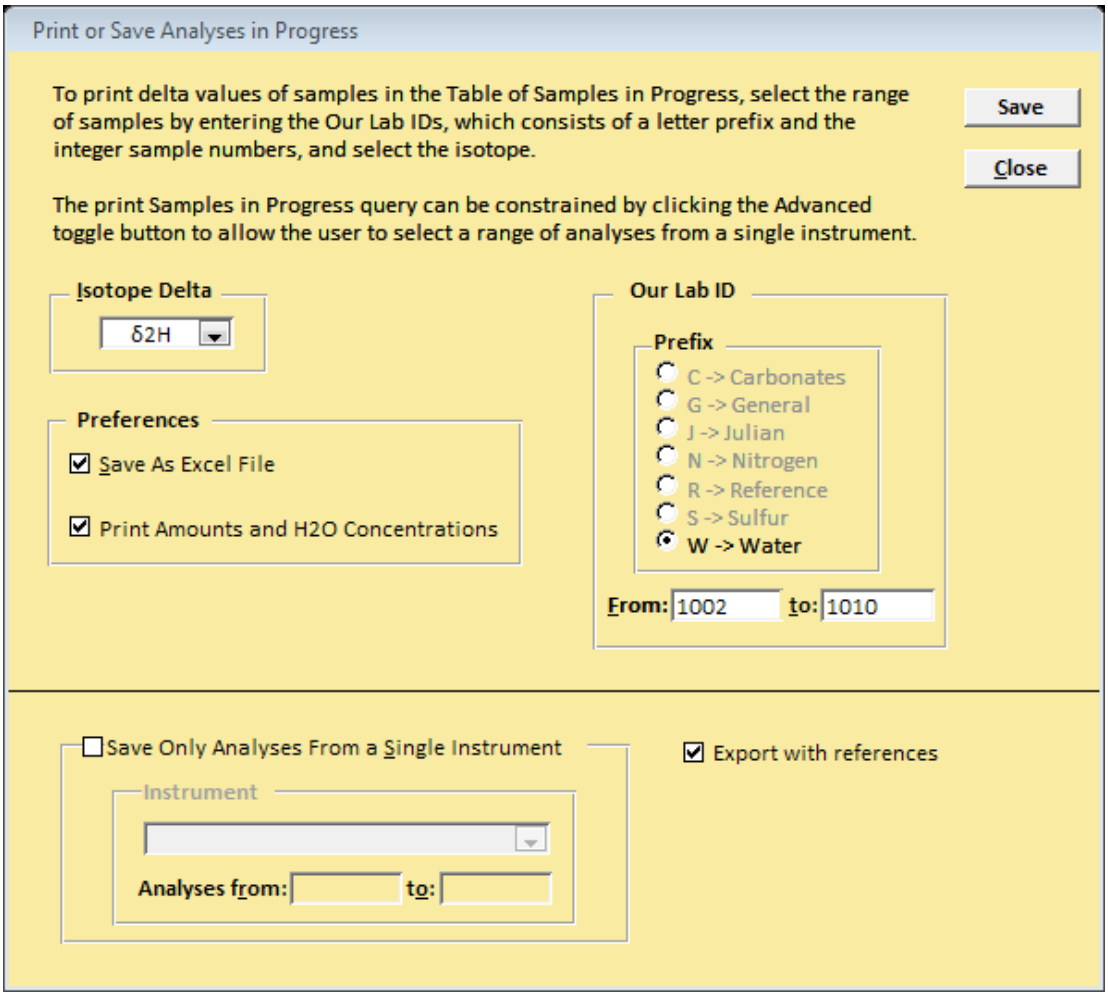
Le bouton "Print" permet d'imprimer les résultats analytiques des échantillons sélectionnés. Les options d'impression sont présentées dans la section suivante (section 12.4).

Comme *LIMS pour Lasers 2015* attribue un nouveau numéro d'injection lors de l'importation de toutes les analyses de $\delta^{17}O$ (numéro d'injection de la dernière analyse de $\delta^{2}H$ +70), lors de l'évaluation des résultats de $\delta^{17}O$, les utilisateurs observent des numéros d'injections supérieurs à 71.



12.4 Imprimer ou exporter les analyses “in Progress”

Certains utilisateurs préfèrent évaluer les résultats hors connexion à l’aide d’Excel, ou imprimer des résumés individuels détaillés pour chaque échantillon avant qu’ils ne soient enregistrés. Le bouton “Print/Export Samples in Progress” sur la page d’accueil du LIMS permet d’effectuer ces opérations. En cliquant dessus, la fenêtre suivante apparaît.

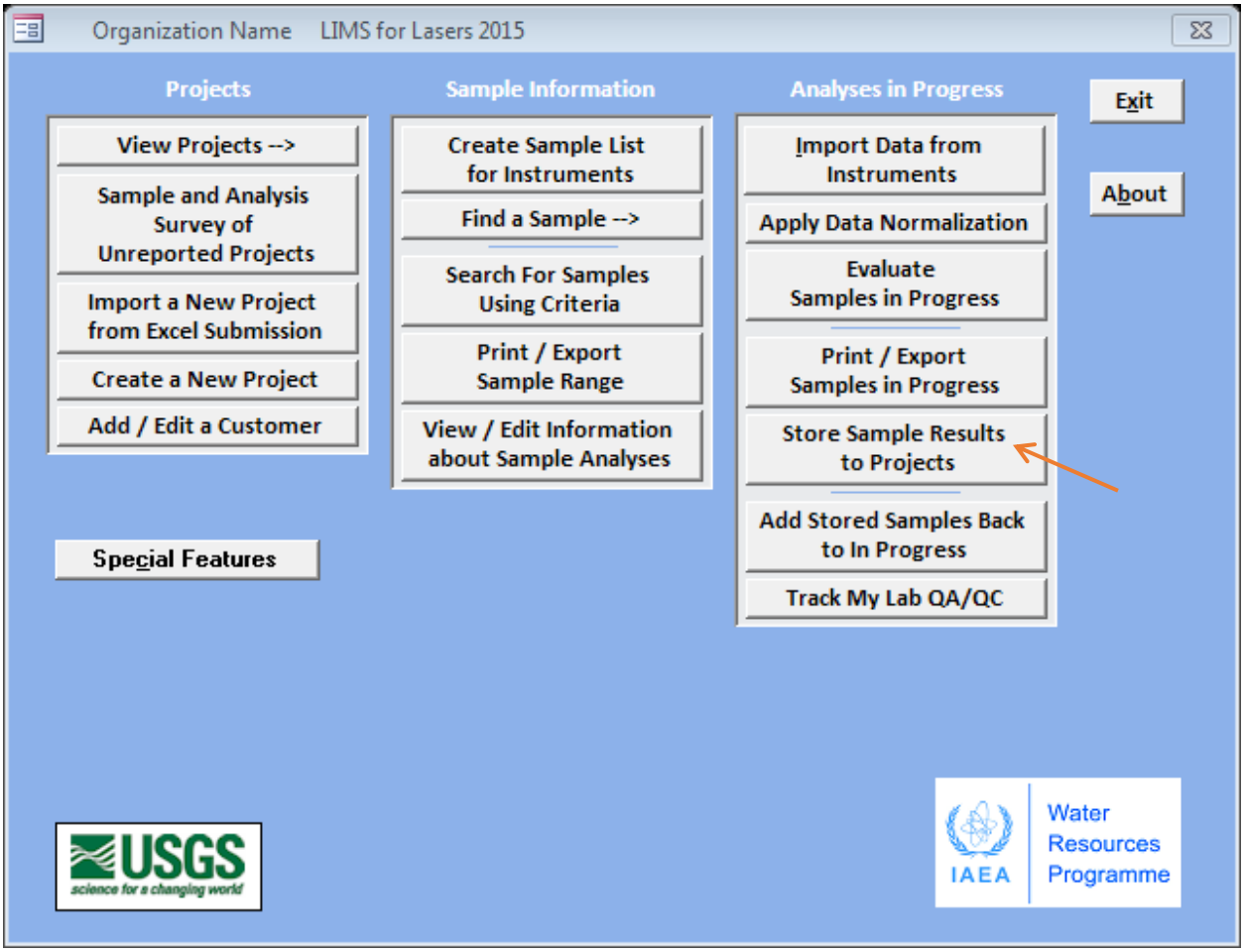


Dans l’exemple ci-dessus, toutes les analyses de δ^2H des échantillons W-1804 à W-1821 peuvent être imprimées ou enregistrées “Saved” dans une feuille de calcul Excel pour être évaluées. Il est possible de sélectionner les analyses d’un seul instrument, ou d’inclure les standards internes utilisés, ou (et) d’inclure les concentrations en eau relatives mesurées. Certains clients souhaitent recevoir les valeurs istopiques des standards de références utilisés avce leurs échantillons dans un fichier Excel. Cocher la case “Export with references” fournit cette option.

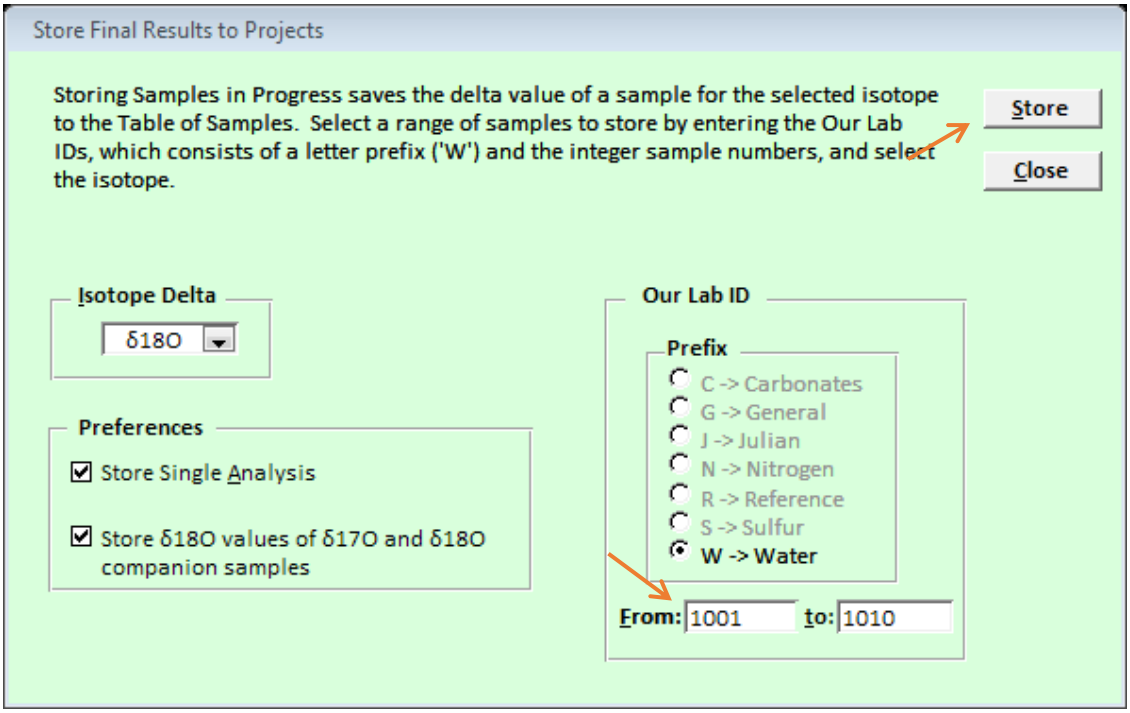
12.5 Enregistrer les résultats des projets

L'action "Store Sample Results to Projects" d'un projet signifie que l'utilisateur a normalisé tous les échantillons et standards de contrôle mesurés et que par conséquent, les résultats sont acceptables selon les critères d'évaluation du laboratoire.

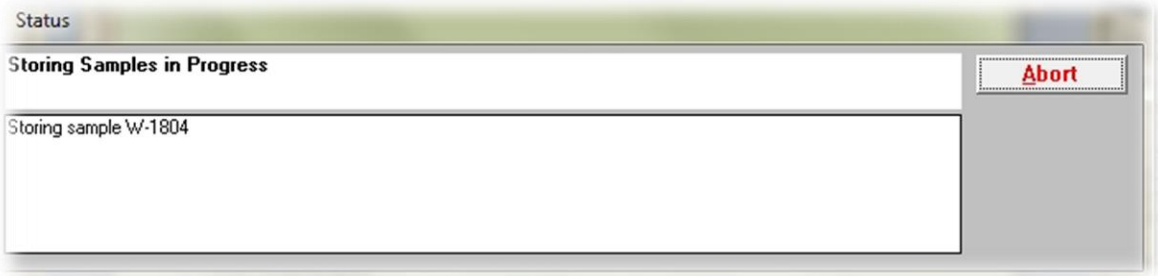
La dernière étape consiste à enregister les résultats finaux des échantillons du projet client dans le but de produire le rapport final.



1. Cliquer sur le bouton "Store Sample Results to Projects".
2. Dans la fenêtre qui s'ouvre, choisir l'isotope (δ^2H ou δ^{18}O), puis entrer la plage d'identifiants de laboratoire ("W") à sauvegarder dans les champs "From" et "To".



3. Dans l'exemple ci-dessus, les résultas finaux de δ^{18}O pour les échantillons W-1802 à W-1821 sont selectionnés pour être enregistrés et inclus dans le rapport final au client. Pour enregister un seul échantillon écrire le "W" de l'échantillon dans le champ "From", et laisser le champ "To" vide.
4. Cliquer sur "Store" et *LIMS pour Lasers 2015* démarre l'enregistrement des échantillons affichés et un message indique sa réalisation. **Remarque** : si un échantillon a été analysé sur deux ou plusieurs instruments lasers, le LIMS offre le choix d'enregister les résultats de tous les instruments ou seulement ceux sélectionnés.



5. Répéter les étapes pour δ^{2}H. Puis fermer la fenêtre "Store Samples page".
6. Toutes les analyses isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène pour la plage d'échantillons sélectionnée sont enregistrées dans "Projects for final reporting" (voir chapitre 13).

Important : Par défaut, *LIMS pour Lasers 2015* n'enregistre pas les résultats finaux tant que les échantillons n'ont pas été analysés deux fois ou plus. Pour remplacer cette fonction, cocher la case "Store Single Analysis" – ce n'est qu'alors que les échantillons analysés une seule fois

pourront être enregistrés. Modifier les paramètres par défaut pour cette option n'est pas recommandé mais peut être utilisé pour des échantillons tests, ou dans le cas où le flacon d'échantillon ne contenait pas suffisament d'eau pour une analyse double.

12.6 Ajouter des résultats enregistrés à nouveau dans "In Progress"

Dans certains cas, les résultats enregistrés peuvent nécessiter d'être a nouveau mis "In Progress":

- Enregistrement erroné ou échantillon analysé une seule fois
- Problème de mélange de positions de fiole et certaines données doivent être ignorées
- Facteurs de corrections réévalués pour les données enregistrées

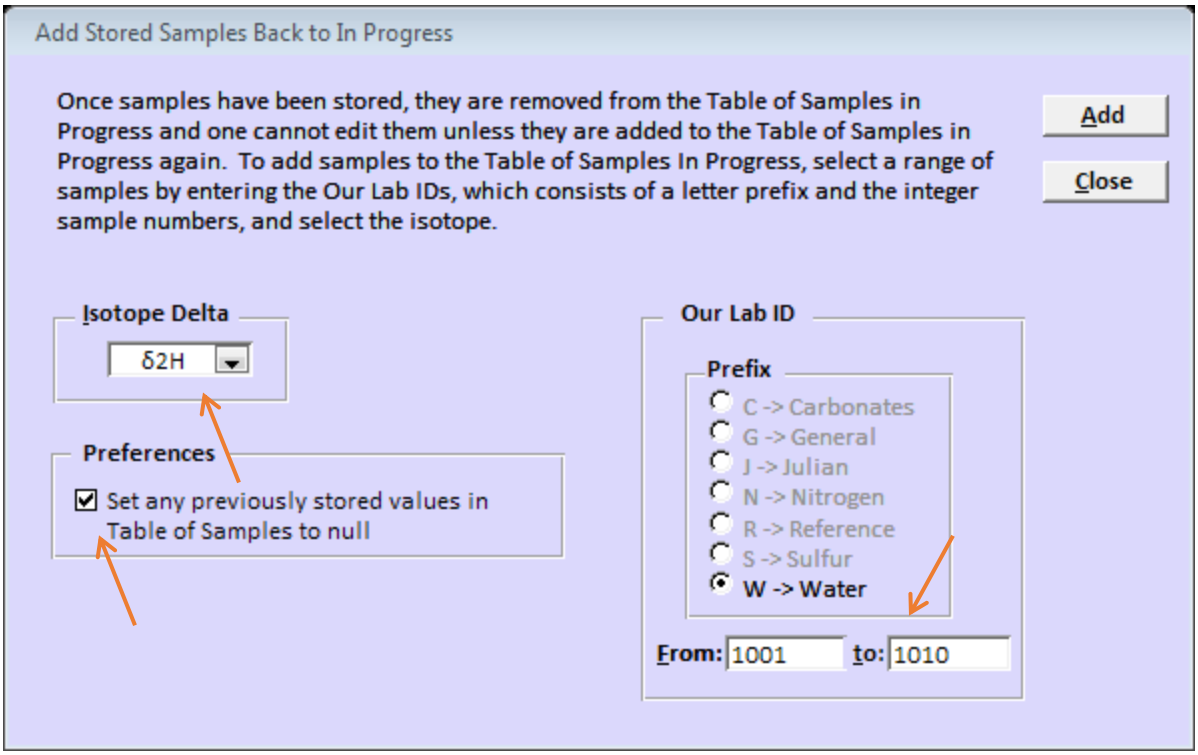
Remettre des échantillons "In Progress" permet à l'utilisateur de traiter à nouveau les données, de corriger ou d'ignorer les erreurs, de supprimer les données aberrantes du projet client. Remarque : si un échantillon a déjà été enregistré et qu'il est réanalysé, *LIMS pour Lasers 2015* remet automatiquement l'échantillon "In Progress".

Pour ajouter manuellement des résultats enregistrés à nouveau "In Progress":

1. Sur la page d'accueil, cliquer sur "Add Stored Samples Back to In Progress".

2. Choisir l'isotope (δ^2H ou δ^{18}O) puis entrer la plage d'identifiants de laboratoire des échantillons dans les champs "From"et "To". Répéter l'opération pour le deuxième isotope, si besoin.

3. Cliquer sur "Add" – les échantillons sont maintenant à évaluer avant d'être enregistrés à nouveau.



Remarque : si des échantillons sont enregistrés par erreur, le projet conserve les données incorrectes qui ont été enregistrées. Pour supprimer des données incorrectes stockées, cocher la case “Set previously stored values in the Table of Samples to null”, puis cliquer sur “Add”. Cette action supprimera tous les résultats enregistrés des échantillons de la plage d’identifiants “W”.

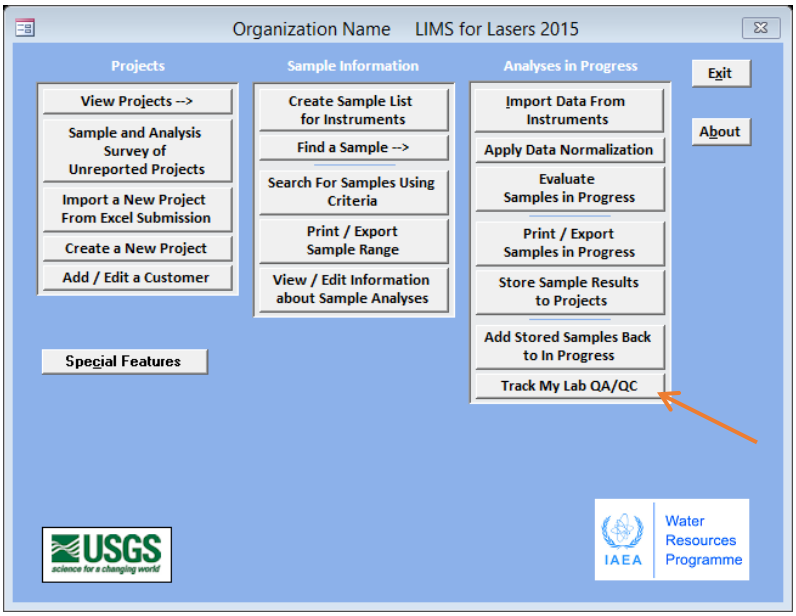
12.7 Surveillance des performances QA/QC

Un élément clé de l’évaluation des données consiste à examiner les résultats des standards de contrôle de chaque série de mesures et de confirmer que ces résultats sont cohérents avec les valeurs connues ou la valeur analysée au fil du temps (généralement avant l’enregistrement des résultats finaux). Cette évaluation QA/QC repose sur l’utilisation systématique et le suivi des standards de contrôle, comme le prévoit le modèle de séquence analytique par défaut du *LIMS pour Lasers 2015*.

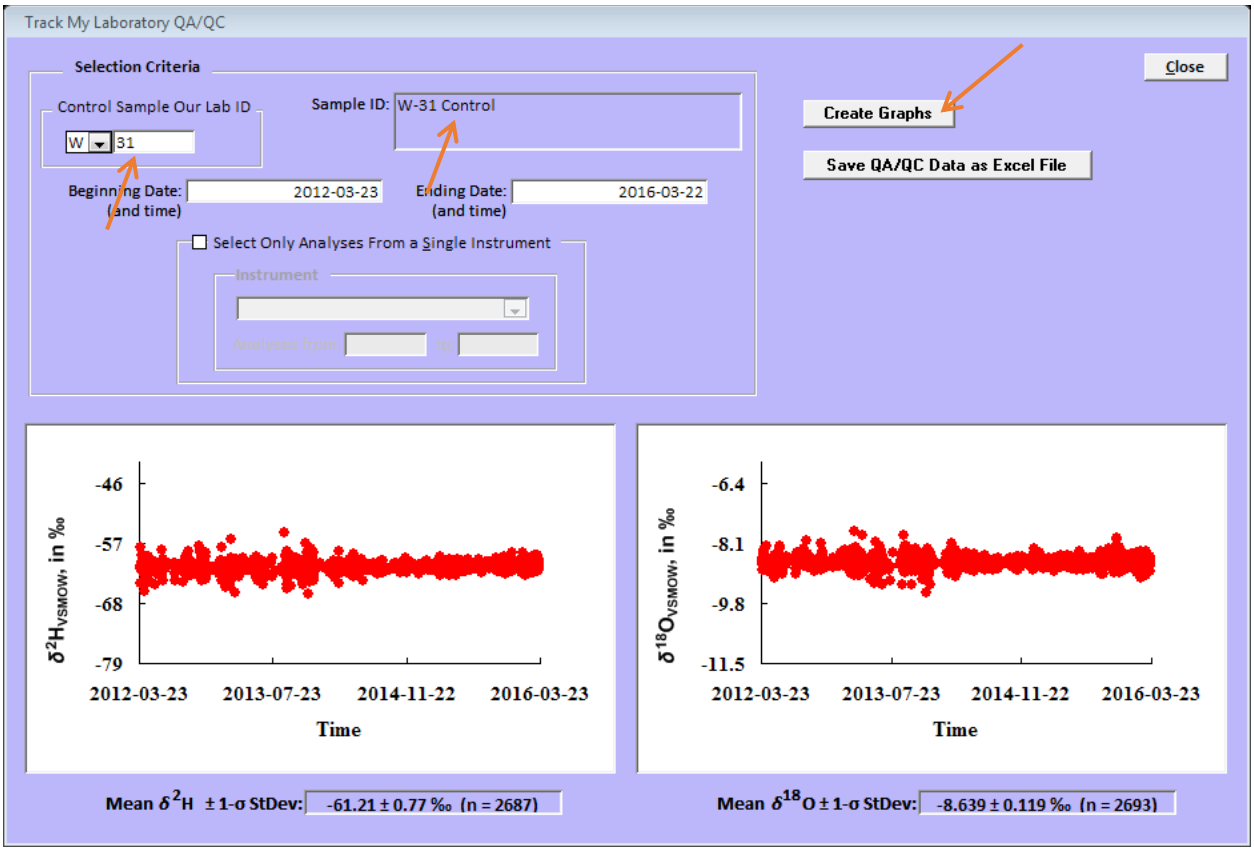
Après l’éxecution de chaque série de mesures, *LIMS pour Lasers 2015* permet l’évaluation des standards de contrôle. Au fil du temps, cette évaluation fournit à l’utilisateur des mesures réalistes de précision instrumentale à long terme et permet de détecter rapidement des changements inattendus.

Des changement graduels ou brusques des valeurs δ d'un standard de contrôle peuvent être dues à un stockage inadéquat du standard de laboratoire (par exemple, évaporation) ou à une erreur humaine en laboratoire (par exemple, position erronée d'un flacon sur le plateau de l'échantillonneur automatique).

1. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "Track My Lab QA/QC".



2. Entrer l'identifiant du standard de contrôle (W-31 dans l'exemple ci-dessous).
3. Cliquer sur n'importe quel champ pour accepter toutes les analyses ou pour définir une plage d'analyses.
4. Facultatif, sélectionner un instrument spécifique si le standard de contrôle a été mesuré sur plusieurs instruments (par exemple, plusieurs lasers).
5. Cliquer sur "Create Graph". *LIMS pour Lasers 2015* affiche un graphique présentant la valeur δ du standard de contrôle au cours du temps et la valeur moyenne ainsi que l'écart type.
6. Etudier le graphique, ou exporter les données pour isoler les valeurs aberrantes et déterminer une cause (par exemple, flacons mélangés).
7. Facultatif, les données du standard de contrôle peuvent être exportées vers Excel pour l'analyse hors ligne ou pour être utilisées dans le rapport final annuel de performance du laboratoire.



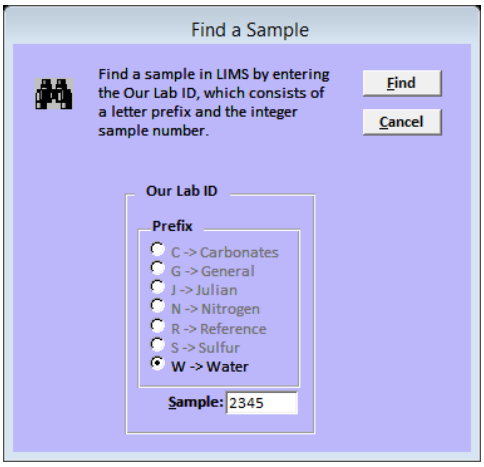
LIMS pour Lasers 2015 surveille les performances du laboratoire à l'aide de standards de contrôle.

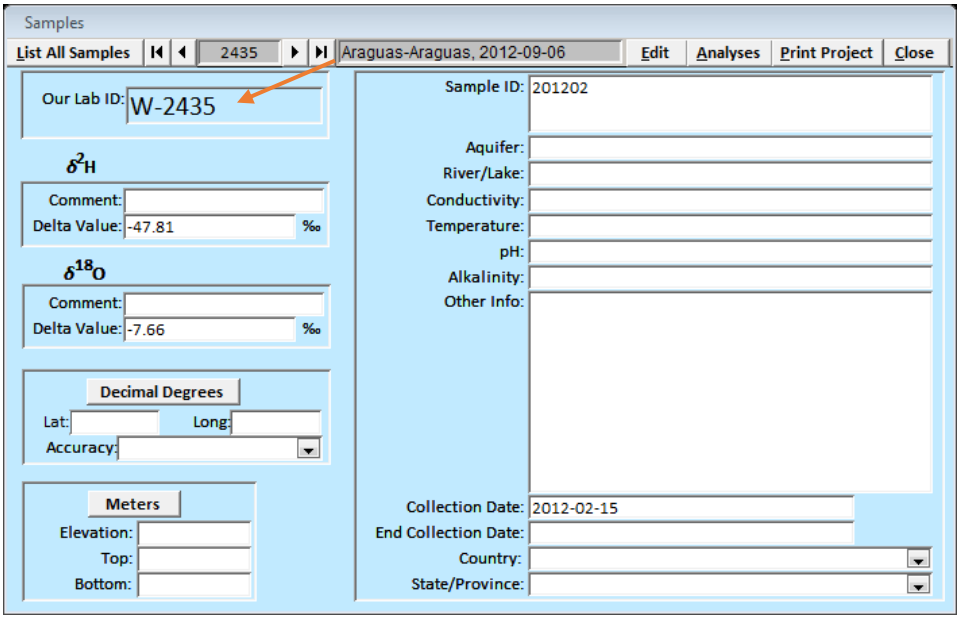
12.8 Consulter et modifier les informations des échantillons

Dans la colonne “Sample Information” de la page d’accueil du *LIMS pour Lasers 2015* se trouvent des options supplémentaires qui permettent à l’utilisateur de trouver rapidement des informations sur un échantillon ou un groupe d’échantillons analysés.

Rechercher un échantillon

Cliquer sur “Find a Sample” et entrer l’identifiant “W”; cliquer sur “Find”. LIMS renvoie vers la page qui contient les informations spécifiques à l’échantillon, que son analyse soit terminée ou non.



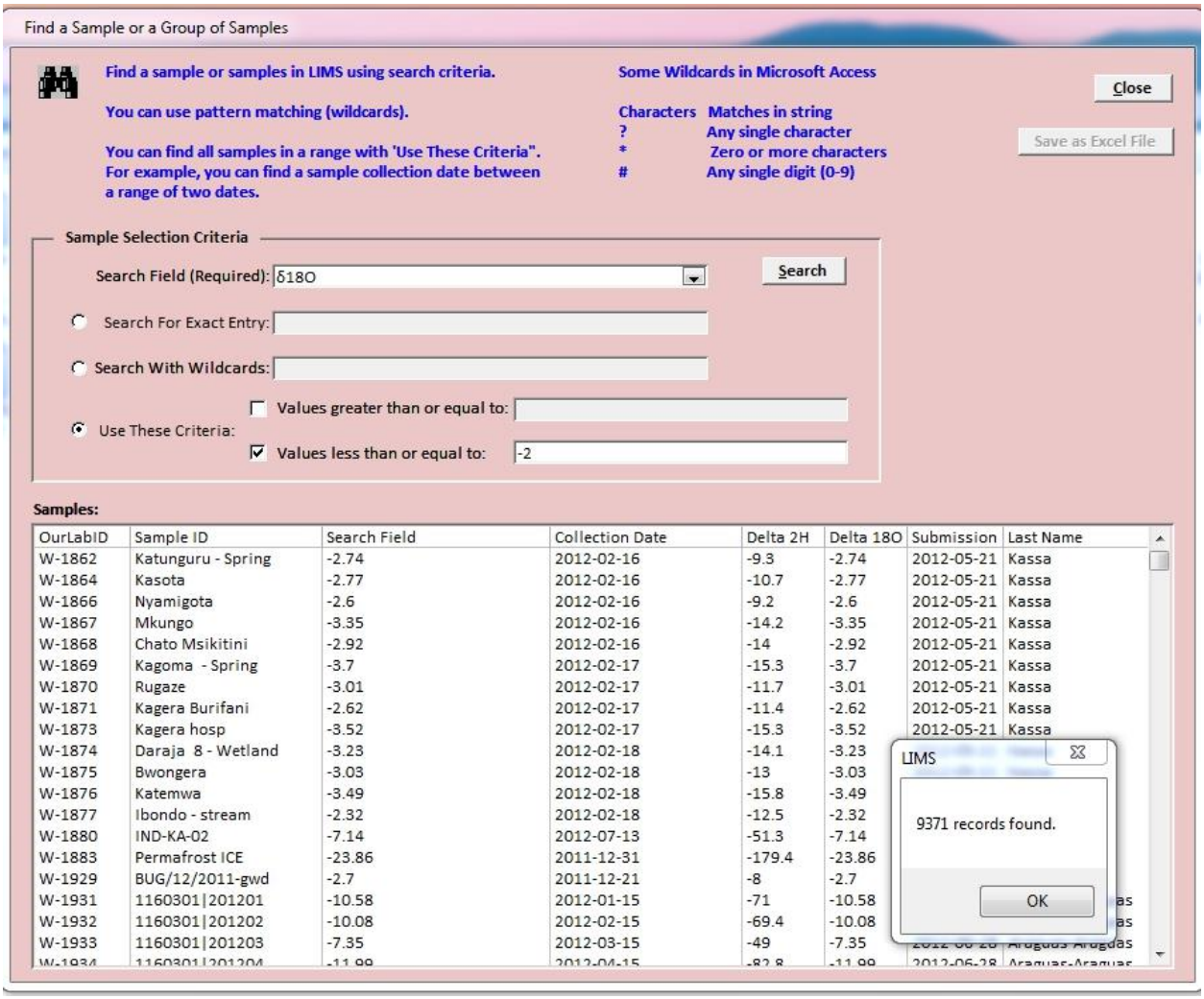


Résultat de recherche d'un échantillon

Rechercher un échantillon ou un groupe d'échantillons à partir de critères

Cliquer sur "Find a Sample using Criteria". Il existe plusieurs options pour rechercher un ou tous les échantillons dans tous les projets qui répondent à certains critères de recherche à l'aide de caractères génériques dans le champ de texte ou des critères booléens basés sur des valeurs δ ou dates.

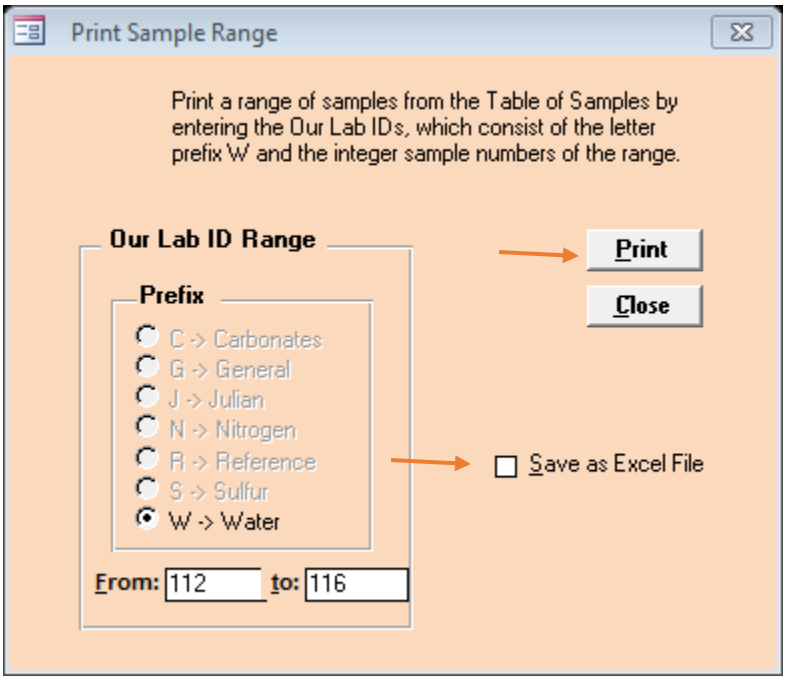
Par exemple, il est possible de rapidement trouver toutes les données ou échantillons d'une région, d'un aquifère ou d'une formation spécifique, quel que soit le client, à condition que les renseignements recherchés aient été fournis avec le projet. Ces résultats de recherche peuvent être enregistrés dans Excel.

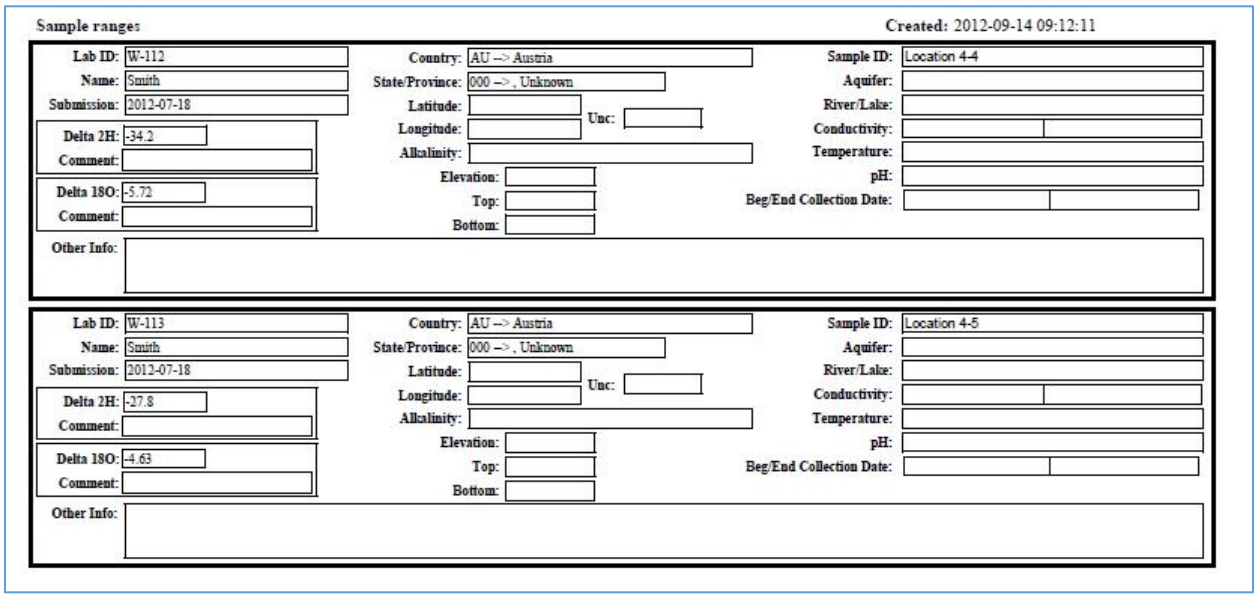


Exemple de recherche pour tous les échantillons de tous les projets dont les valeurs de ^{18}O sont inférieures ou égales à -2 ‰.

Imprimer une plage d'échantillons

Pour imprimer les informations et les données d'une plage d'échantillons, cliquer sur "Print Sample Range" et entrer la plage d'identifiants "W", cliquer sur "Print". Facultativement, les informations peuvent également être enregistrées dans un fichier Excel.



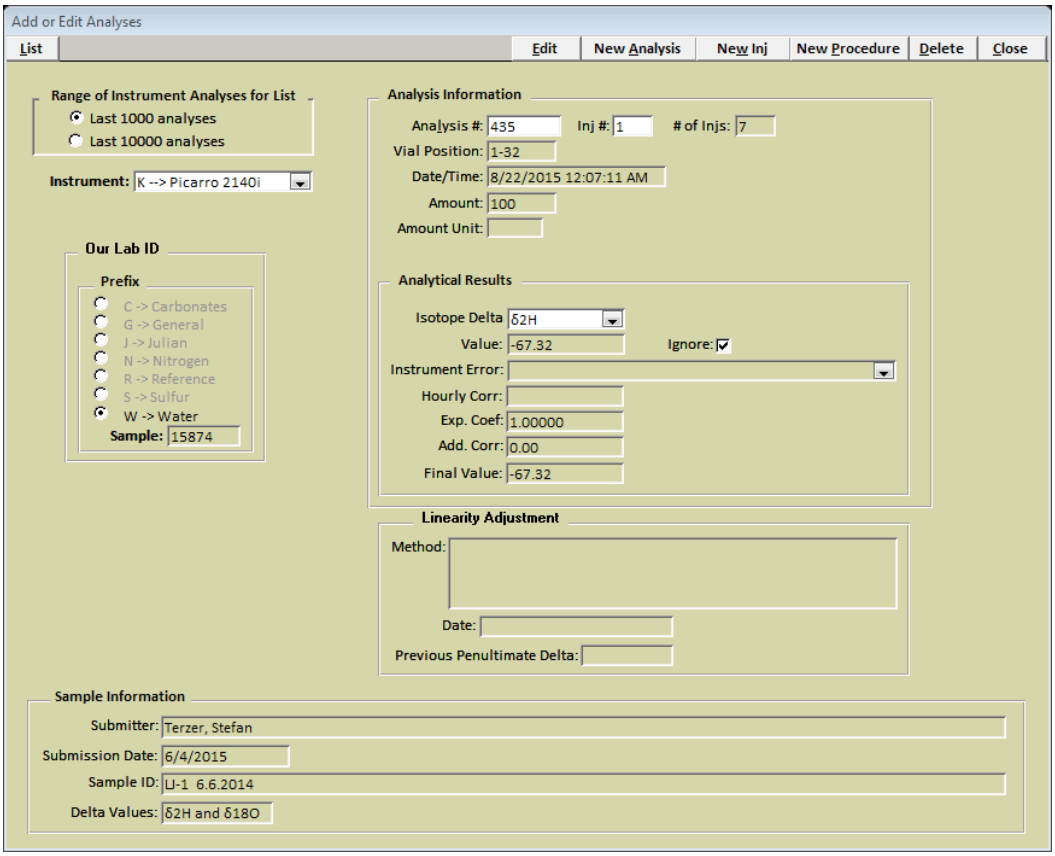


Exemple d'impression d'une plage d'échantillons.

Voir / modifier des informations sur l'analyse des échantillons

Des informations détaillées et une option avancée pour modifier directement les analyses (y compris les injections laser simples) sont disponibles à partir de "View / Edit Information about Sample Analyses". Tous les résultats isotopiques et informations détaillées peuvent être manuellement modifiés et sauvegardés.

Dans l'exemple ci-dessous, sont affichées les informations pour δ^2H de la 1ère injection de l'échantillon W-15874 qui correspond à l'analyse #435 réalisée sur un instrument Picarro dont le préfixe est "K". Cette injection a été ignorée étant la première de 7 injections.



Tous les champs peuvent être modifiés manuellement en cliquant sur le bouton "Edit", puis en modifiant les données et en enregistrant les informations mises à jour. Comme mentionné précédemment, ces options d'édition peuvent être utilisées pour modifier une seule analyse. L'utilisateur peut ajouter une nouvelle analyse, une nouvelle injection, ou une nouvelle mesure.

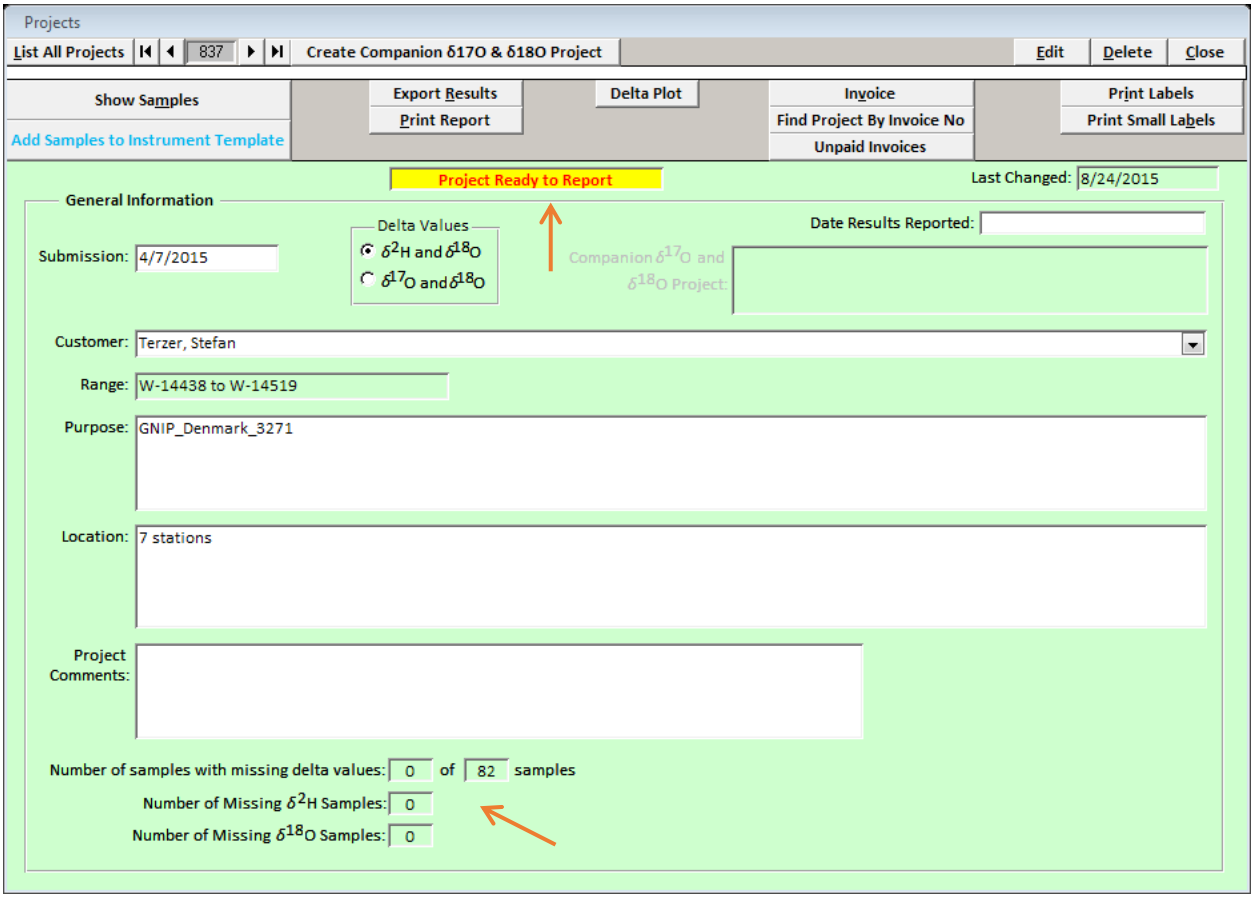
Important : Les fonctionnalités d'édition avancées sont conçues pour faciliter la correction des défaillances analytiques, lorsque l'utilisateur a corrigé les données hors connexion. Cependant, il est préférable de répéter une « mauvaise » série de mesures, que de la modifier manuellement. *En résumé, l'édition manuelle des résultats n'est pas systématiquement recommandée.*

13 Compte-rendu des résultats isotopiques

13.1 Compte-rendu des résultats $\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$ et $\delta^{17}O$ au client

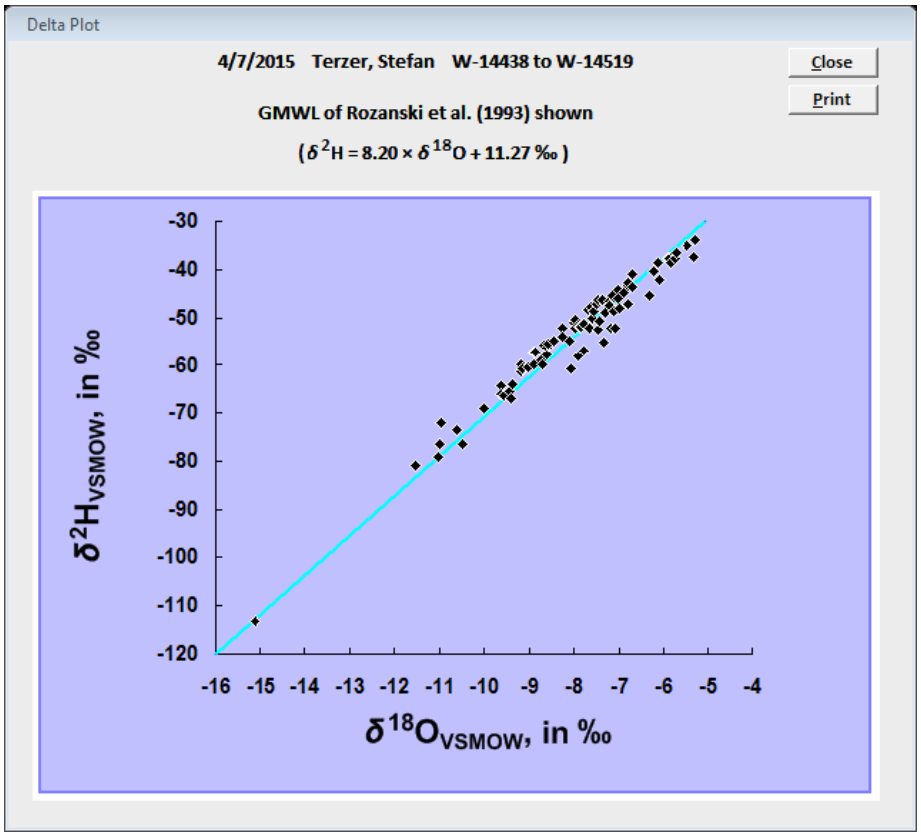
L'édition du compte rendu final des résultats $\delta^{18}O$, $\delta^{17}O$ et $\delta^{2}H$ pour le client se fait à partir de la fenêtre "Projects". *LIMS pour Lasers 2015* renseigne la valeur moyenne de chaque échantillon répété qui a été évaluée, acceptée et enregistrée par l'utilisateur. Il existe un certain nombre d'options pour l'édition du compte-rendu final. Les clients peuvent recevoir une copie imprimée ou, plus généralement, une feuille de calcul Excel.

1. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "View Projects", puis double cliquer sur le projet terminé et prêt à être envoyé au client. Dans cet exemple, double cliquer sur le projet permet d'afficher la fenêtre suivante :



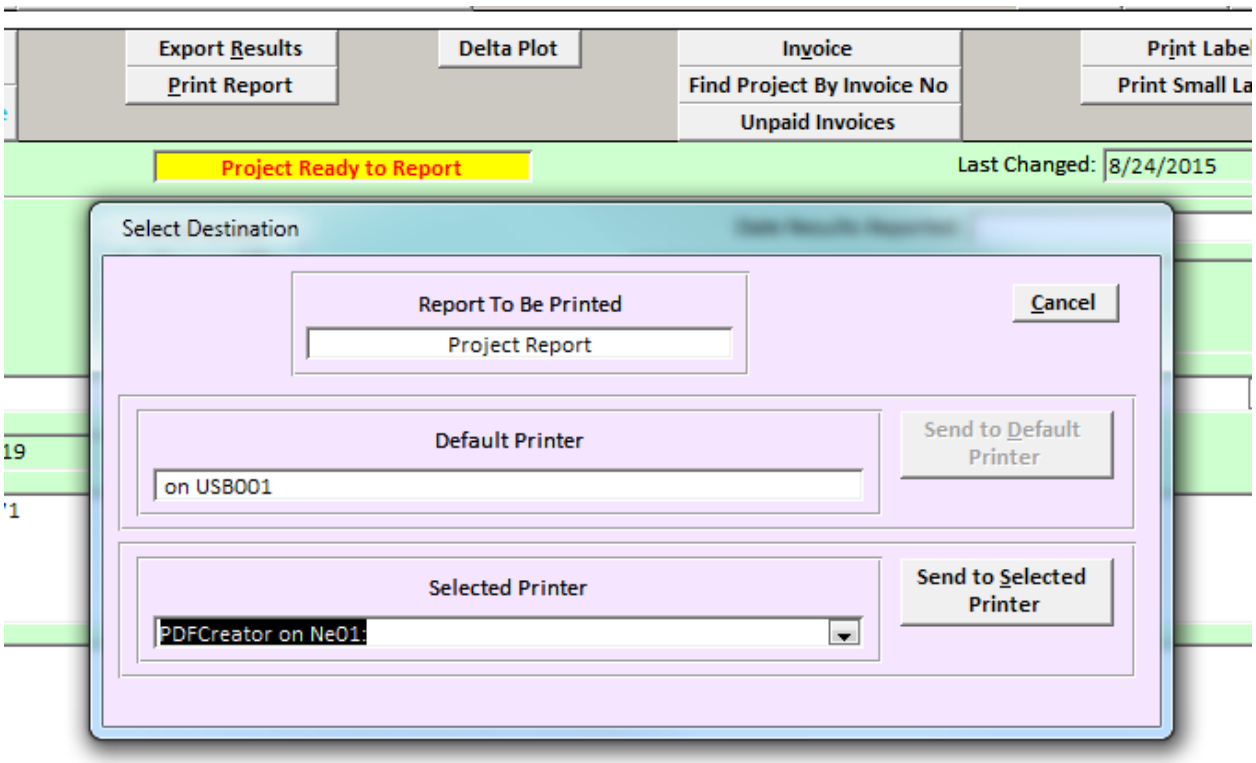
2. Étant donné que tous les échantillons ont été mesurés deux fois, évalués, acceptés et enregistrés par l'utilisateur, le projet est surligné en jaune comme projet prêt à être envoyé "Project Ready to Report". Le volet inférieur de la fenêtre montre qu'aucun des 23 échantillons n'est en attente d'analyse ($\delta^{18}O$ ou $\delta^{2}H$).

3. Avant d'envoyer les résultats finaux, une dernière étape consistant à examiner les résultats à partir de la fonction "Delta Plot" est nécessaire. Cliquer sur le bouton "Delta Plot" permet d'afficher les échantillons du projet dans le graphique de corrélation δ^2H en fonction δ^{18}O. Les échelles des axes s'ajustent automatiquement en fonction des données. Ce graphique fournit un moyen rapide de visualiser la corrélation entre les deux isotopes par rapport à la droite des eaux météoriques mondiale (GMWL). Les valeurs éloignées de la droite GMWL peuvent aussi bien être correctes ou aberrantes. Elles peuvent résulter de processus tels que l'évaporation (naturelle ou liée à une mauvaise conservation des échantillons avant analyse) dans ce cas les valeurs de δ^2H s'alignent en dessous de la GMWL, ou être liées à des interférences spectrales non détectées par le logiciel de l'instrument laser (ce qui entraîne une valeur de δ mesurée significativement différente de celle obtenue par IRMS)[2].



Graphique de corrélation δ^2H en fonction de δ^{18}O dans le LIMS pour Lasers 2015.

Pour imprimer la copie du compte-rendu d'un client, cliquer sur "Print Report". Le rapport sera imprimé sur l'imprimante par défaut, ou une imprimante sélectionnée en option ou dans un PDF si un créateur de PDF est installé.


Export Results
Print Report
Delta Plot
Invoice
Find Project By Invoice No
Unpaid Invoices
Print Labe
Print Small La
Project Ready to Report
Last Changed: 8/24/2015
Select Destination
Report To Be Printed
Project Report
Cancel
Default Printer
on USB001
Send to Default Printer
Selected Printer
PDFCreator on Ne01:
Send to Selected Printer

Exmple de compte-rendu client du LIMS pour Lasers 2015

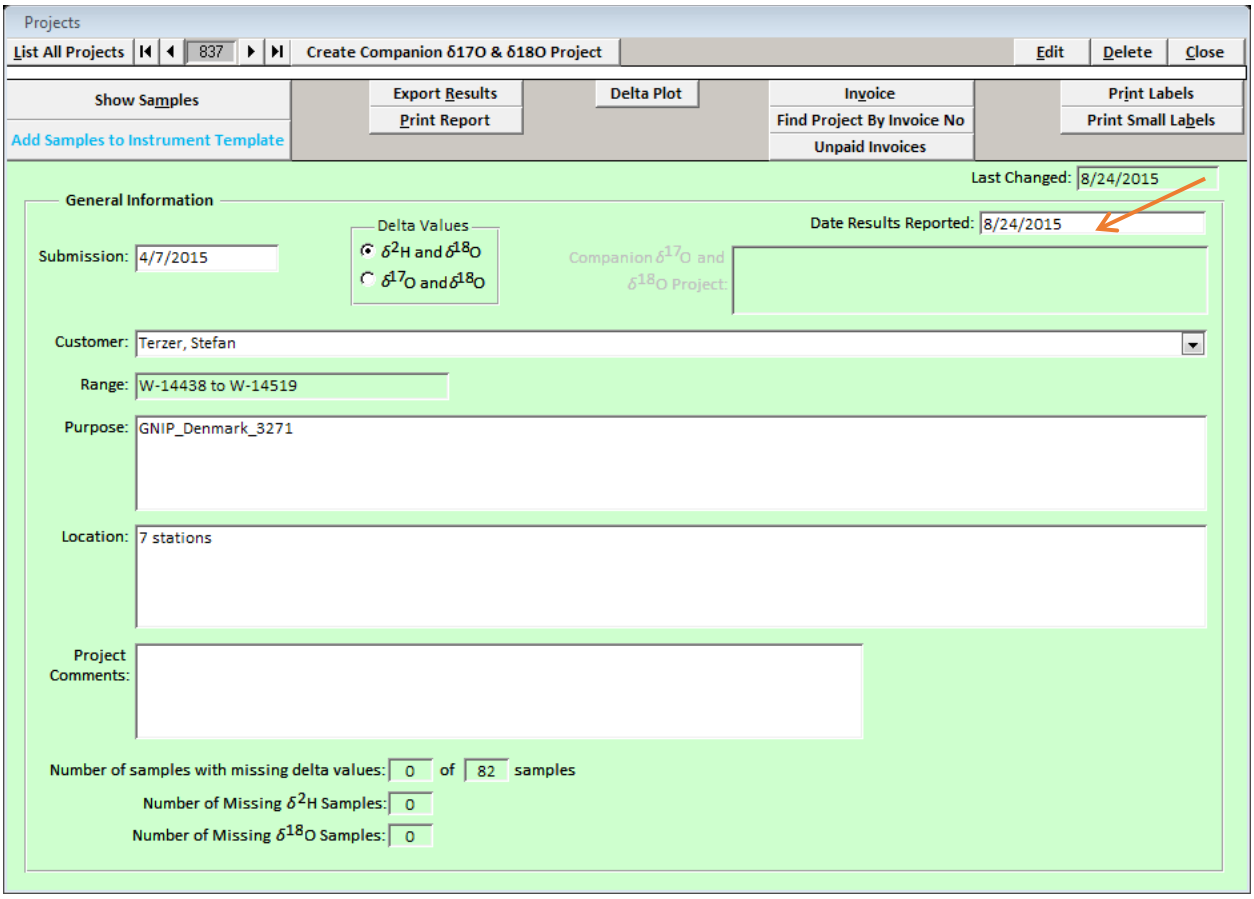
Submission: 2/2/2015 **Terzer, Stefan** **W-12720 to W-12742** 3/8/2015

Purpose: GNIP_Benin_3231

Location: Bohicon, Kandi, Natitingou

Sample ID:	Collection Date	Our Lab ID	δ^2H_{VSMOW}, in ‰ Value	Comment	$\delta^{18}O_{VSMOW}$, in ‰ Value	Comment
Kandi 201404	4/15/2014	W-12720	1.6		-1.19	
Kandi 201405	5/15/2014	W-12721	-20.0		-4.36	
Kandi 201406	6/15/2014	W-12722	-3.7		-2.05	
Kandi 201407	7/15/2014	W-12723	-8.1		-2.58	
Kandi 201408	8/15/2014	W-12724	-24.9		-4.58	
Kandi 201409	9/15/2014	W-12725	-37.0		-6.43	
Kandi 201410	10/15/2014	W-12726	-23.6		-4.35	
Bohicon 201403	3/15/2014	W-12727	-2.3		-1.41	
Bohicon 201404	4/15/2014	W-12728	-8.6		-2.96	
Bohicon 201405	5/15/2014	W-12729	-44.5		-7.43	
Bohicon 201406	6/15/2014	W-12730	-32.3		-5.88	
Bohicon 201407	7/15/2014	W-12731	-23.1		-4.37	
Bohicon 201408	8/15/2014	W-12732	-20.6		-4.36	
Bohicon 201409	9/15/2014	W-12733	-31.0		-5.01	
Bohicon 201410	10/15/2014	W-12734	-34.1		-5.81	
Bohicon 201411	11/15/2014	W-12735	-13.0		-3.08	
Natitingou 201403	3/15/2014	W-12736	9.6		0.28	
Natitingou 201404	4/15/2014	W-12737	-6.2		-2.43	
Natitingou 201405	5/15/2014	W-12738	-17.9		-3.56	
Natitingou 201406	6/15/2014	W-12739	-17.0		-3.58	
Natitingou 201407	7/15/2014	W-12740	-6.8		-2.43	
Natitingou 201408	8/15/2014	W-12741	-6.7		-2.47	
Natitingou 201409	9/15/2014	W-12742	-27.5		-4.73	

4. Pour exporter les résultats d'un projet dans un fichier Excel, cliquer sur "Export Results". Le LIMS demande où enregister le fichier nommé par défaut avec l'ID du premier échantillon du projet (par exemple, W-12720.XLS). Ce fichier peut être envoyé par courriel au client.
5. LIMS remplira automatiquement le champ "Date Reported" du projet client.


Projects
List All Projects
837
Create Companion δ17O & δ18O Project
Edit
Delete
Close
Show Samples
Add Samples to Instrument Template
Export Results
Print Report
Delta Plot
Invoice
Find Project By Invoice No
Unpaid Invoices
Print Labels
Print Small Labels
Last Changed: 8/24/2015
General Information
Date Results Reported: 8/24/2015
Submission: 4/7/2015
Delta Values
δ2H and δ18O
δ17O and δ18O
Companion δ17O and δ18O Project:
Customer: Terzer, Stefan
Range: W-14438 to W-14519
Purpose: GNIP_Denmark_3271
Location: 7 stations
Project Comments:
Number of samples with missing delta values: 0 of 82 samples
Number of Missing δ2H Samples: 0
Number of Missing δ18O Samples: 0

13.2 Combiner les résultats de plusieurs projets

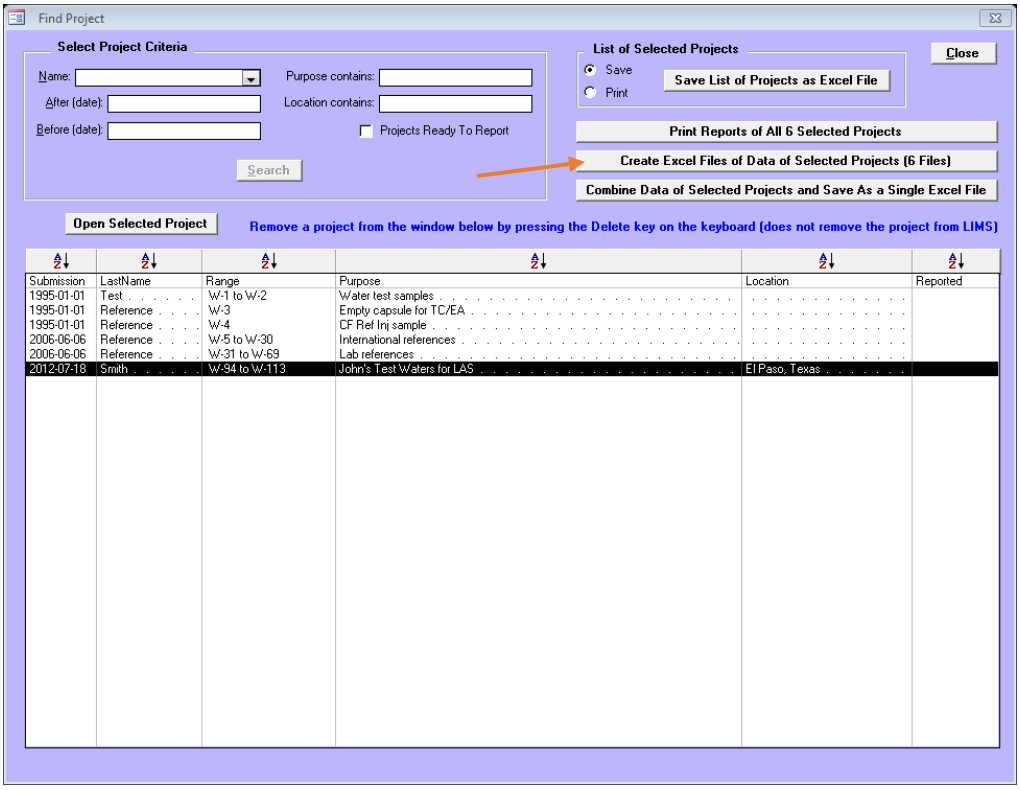
Parfois, un client peut avoir plusieurs projets et demander les résultats dans un seul fichier Excel plutôt que dans plusieurs fichiers ou rapports imprimés.

Une fois que les projets du client sont enregistrés dans le *LIMS pour Lasers 2015*, utiliser la fonction recherche décrite dans le chapitre 6.2 pour les retrouver. Une fois les résultats de recherche affichés, cliquer sur l'une des options suivantes :

Print Reports of All # Selected Projects – cette option permet d'imprimer une copie papier de tous les projets qui apparaissent dans la fenêtre de résultats.

Create Excel Files of Data of Selected Projects (# Files) – cette option permet de créer des fichiers Excel individuels pour tous les projets qui apparaissent dans la fenêtre de résultats.

Combine Data of Selected Projects and Save as a Single Excel File – cette option permet de combiner de façon séquentielle les données de tous les projets qui apparaissent dans la fenêtre de résultats dans un seul fichier Excel, le nom par défaut du fichier Excel est l'ID le plus petit (par exemple W-1001.xls).

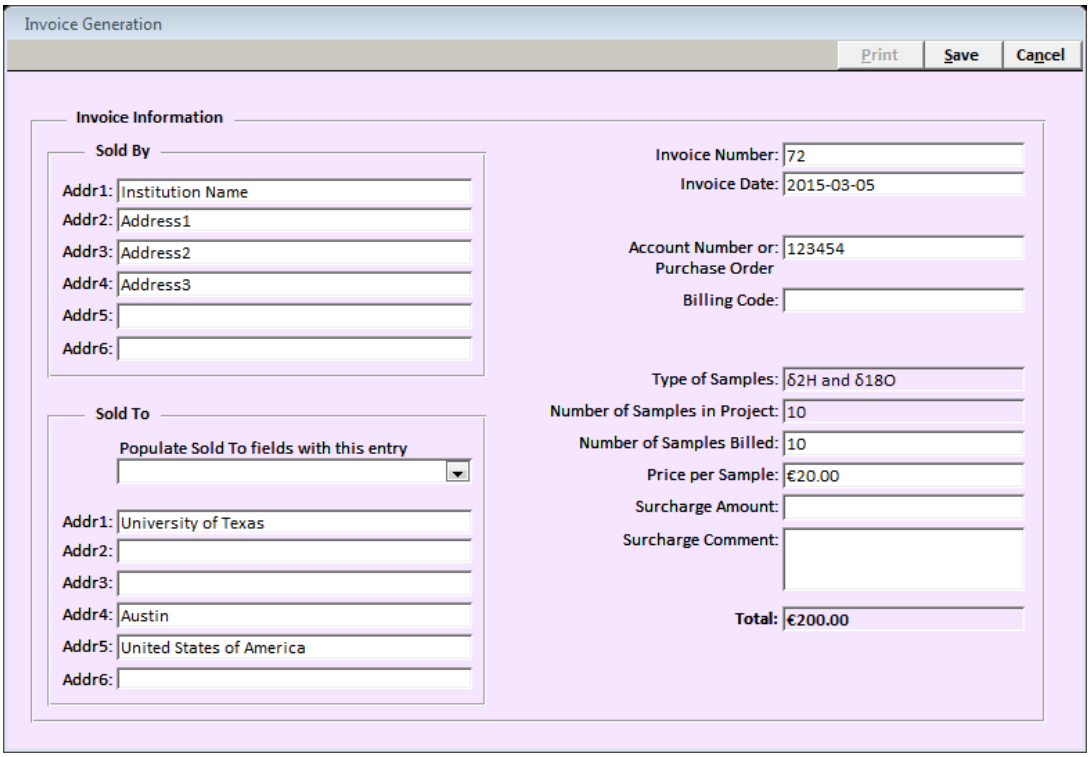


***Remarque* :** Pour supprimer un projet d'un résultat de recherche, il faut le sélectionner et appuyer sur la touche "suppr" du clavier. Seule la recherche est supprimée et non pas le projet lui-même.

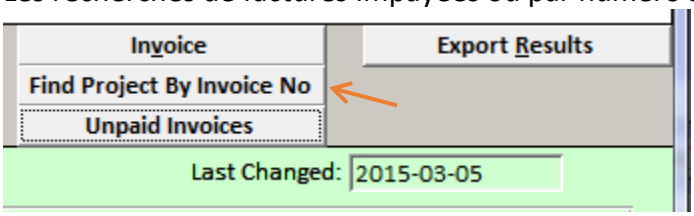
13.3 Facturation du projet

Certains laboratoires peuvent avoir besoin de pouvoir générer des factures au client depuis le *LIMS pour Lasers 2015*. En supposant que l'utilisateur ait coché la case "Display Invoices" dans la page "Options" (voir chapitre 4.6), les étapes suivantes peuvent être effectuées.

1. Dans le volet "View Project", ouvrir le projet à facturer du client.
2. Dans la page "Project", cliquer sur le bouton "Invoice".
3. Cliquer sur "Edit". Cela remplit automatiquement les informations client précédemment fournies dans le *LIMS pour Lasers 2015.*
4. Compléter les champs "Sold By" et "Sold To". Renseigner le prix par échantillon.
5. Imprimer la facture.



Les recherches de factures impayées ou par numéro se font depuis la page "Project" :



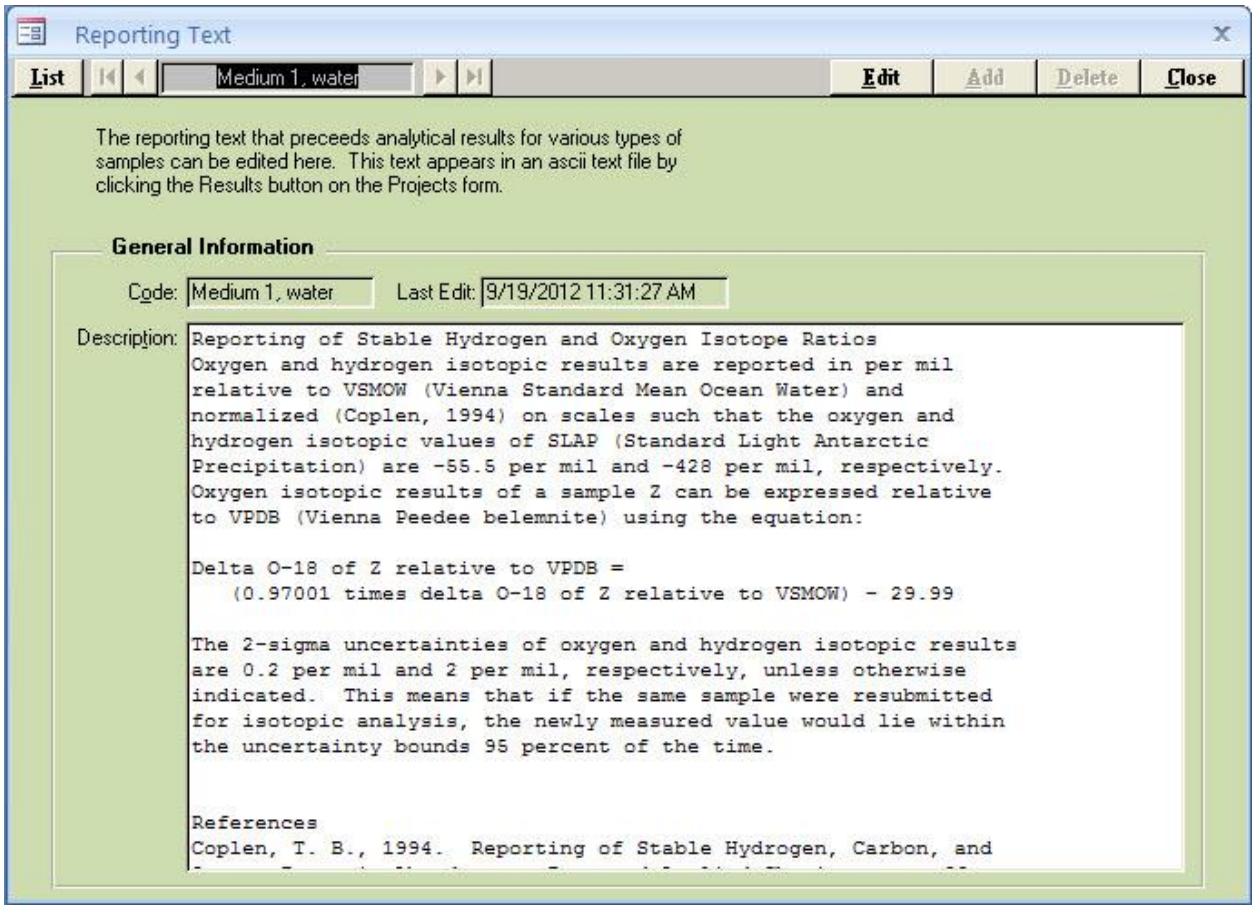
***Remarque* :** La devise dépend des paramètres régionaux du PC.

13.4 Exporter les données vers un fichier ASCII

Sur la page “Project”, cliquer sur “Export Results”, permet d’afficher l’option d’exportation des données vers un fichier ASCII. Bien que peu de clients préfèrent le format ASCII au format Excel, ce type de format permet une option supplémentaire – l’insertion d’informations texte sur les analyses et le laboratoire souvent demandées.

Ces informations supplémentaires peuvent être à propos des méthodes utilisées ou sur les statistiques de laboratoire.

1. Sur la page d’accueil du LIMS, cliquer sur “Special Features”
2. Ouvrir “Reporting Text”.
3. Cliquer sur “Add”.
4. Entrer les informations descriptives – ces informations apparaîtront en en-tête du fichier ASCII du projet exporté.



Un exemple de compte-rendu client au format ASCII.

14 Origine et calibration des standards internes de laboratoire

14.1 Origine des standards isotopiques

VSMOW2 et SLAP2 sont des eaux de composition isotopique normalisée utilisées comme standards de référence internationale (“primary standard“) pour l’analyse isotopique de la molécule d’eau. Ces standards sont disponibles à l’AIEA : http://nucleus.iaea.org/rpst/ReferenceProducts/ReferenceMaterials/Stable_Isotopes/2H18O-water-samples/index.htm

Information Sheet

on the

new International Measurement Standards

VSMOW2 and SLAP2

VSMOW2 Vienna Standard Mean Ocean Water 2
SLAP2 Standard Light Antarctic Precipitation 2

The two reference materials VSMOW2 and SLAP2 were produced to replace the exhausted reference materials VSMOW and SLAP. Their isotopic compositions for both δ^2H and δ^{18}O were adjusted to be as close as possible to the predecessor materials. The reference values were assessed from data measured by three laboratories in a calibration exercise measuring the δ^2H and δ^{18}O data of VSMOW2 and SLAP2 in direct reference to those of VSMOW and SLAP (Table 1). The stated combined standard uncertainties are evaluated from the measurement uncertainties in the laboratories for the involved materials and the assessment of isotopic homogeneity of the prepared ampoules of VSMOW2 and SLAP2.

Table 1: δ^2H and δ^{18}O reference values for the two international measurement standards VSMOW2 and SLAP2 and their associated combined standard uncertainties.

IAEA name	Material	Reference value $10^3\ \delta^2H_{VSMOW/SLAP}$	Combined standard uncertainty $10^3\ \delta^2H_{VSMOW/SLAP}$	Reference value $10^3\ \delta^{18}O_{VSMOW/SLAP}$	Combined standard uncertainty $10^3\ \delta^{18}O_{VSMOW/SLAP}$
VSMOW2	Water	**0.0**	**0.3**	**0.00**	**0.02**
SLAP2	Water	**– 427.5**	**0.3**	**– 55.50**	**0.02**

In order to calibrate and normalize any measurement to the VSMOW – SLAP scale (especially for the calibration of internal laboratory water standards), one uses the formula below (Gonfiantini, 1978). In that formula the measured values for the new international measurement standards VSMOW2 and SLAP2 have to be entered instead of those of VSMOW and SLAP, as well as the corresponding new calibrated δ_{SLAP2} value for SLAP2 from Table 1:

$$\delta = ((R_{sample} / R_{VSMOW2}) - 1) \cdot \delta_{SLAP2} / ((R_{SLAP2} - R_{VSMOW2}) / R_{VSMOW2})$$

By using this procedure all data are still reported on the VSMOW/SLAP scale, despite the use of VSMOW2 and SLAP2 for their calibration. Of course the standard uncertainties of VSMOW2 and SLAP2 isotopic values should be included as uncertainty component in any combined uncertainty statement of measurements performed.

It is recommended to clearly state in any publication, that the calibration was performed using VSMOW2 and SLAP2.

IAEA Isotope Hydrology Laboratory, 20 June 2007

InfoSheet-VSMOW2-SLAP2.doc

14.2 Origine des standards internes – pour une utilisation quotidienne

Institut d'études géologiques des États-Unis (U.S. Geological Survey)

Les utilisateurs peuvent acheter des boîtes de 144 ampoules de verre contenant 5 mL de standards calibrés ("secondary standard") pour effectuer des analyses quotidiennes. Deux ampoules avec des valeurs isotopiques sensiblement différentes doivent être ouvertes quotidiennement pour la normalisation des données et une troisième ampoule, avec une valeur isotopique intermédiaire, pour le standard de contrôle. La quantité d'eau restante dans les ampoules après utilisation doit être jetée. L'utilisation de ces standards aide les laboratoires à atteindre des niveaux élevés de QA/QC.

- Les boîtes contiennent 144 ampoules de verre chacune remplie avec 5 mL de standard dans des différentes gammes de compositions isotopiques.
- VSMOW est un standard international pour l'analyse isotopique de la molécule d'eau. VSMOW (25 mL, fourni dans des ampoules stériles de 5 mL en verre; voir http://isotopes.usgs.gov/lab/referencematerials/VSMOW.pdf)
- Tous sont disponibles auprès de l'USGS : (voir http://isotopes.usgs.gov/lab/referencematerials.html):

USGS45	Case of 144 ampoules having 4 mL of Biscayne Aquifer Drinking Water per ampoule	576 mL	$835	$\delta^2H = -10.3$ ‰ $\delta^{18}O = -2.238$ ‰	USGS45
USGS45	Case of 144 ampoules having 5 mL of Biscayne Aquifer Drinking Water per ampoule	720 mL	$874	$\delta^2H = -10.3$ ‰ $\delta^{18}O = -2.238$ ‰	USGS45
USGS46	Case of 144 ampoules having 4 mL of Ice Core Water per ampoule	576 mL	$835	$\delta^2H = -235.8$ ‰ $\delta^{18}O = -29.80$ ‰	USGS46
USGS46	Case of 144 ampoules having 5 mL of Ice Core Water per ampoule	720 mL	$874	$\delta^2H = -235.8$ ‰ $\delta^{18}O = -29.80$ ‰	USGS46
USGS47	Case of 144 ampoules having 5 mL of Lake Louise Drinking Water per ampoule	720 mL	$874	$\delta^2H = -150.2$ ‰ $\delta^{18}O = -19.80$ ‰	USGS47
USGS48	Case of 144 ampoules having 5 mL of Puerto Rico Precipitation per ampoule	720 mL	$874	$\delta^2H = -2.0$ ‰ $\delta^{18}O = -2.224$ ‰	USGS48

Agence Internationale de l'Énergie atomique – Section ressources en eau

L’AIEA fournit des standards internes aux États membres par le biais de ses programmes de coopération technique (TC). Consulter le site web de l’AIEA ou l’agent de coopération technique.

14.3 Modèle pour calibrer les standards internes

LIMS pour Lasers 2015 est fourni avec un modèle de séquence analytique prévu pour 20 échantillons permettant la calibration des valeurs $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$ des standards internes. Ce modèle de séquence analytique nécessite l'utilisation des standards internationaux VSMOW et SLAP (ou VSMOW2 et SLAP2), ainsi qu'un nombre suffisant de réplicats de mesures des échantillons envisagés comme standards internes. De nouveaux modèles de séquences analytiques peuvent être élaborés à partir du *LIMS pour Lasers 2015* (chapitres 8.4 et 8.5).

Chaque échantillon proposé comme standard interne doit être mesuré 10 fois ou plus, par rapport aux standards de référence internationaux afin de fournir un nombre de données suffisantes pour déterminer l'incertitude de mesure. Il est conseillé que d'autres laboratoires mesurent les standards internes afin d'effectuer une vérification externe avant d'attribuer les valeurs δ dans le tableau de références du *LIMS pour Lasers 2015.*

Tableau 3. Modèle de séquence analytique pour la calibration des standards internes sur un instrument Los Gatos Research

Dans ce modèle de séquence analytique, 20 fioles contenant des standards internes de laboratoire sont organisées séquentiellement dans le plateau 1 de l'échantillonneur automatique. Comme montré ci-dessous, 10 réplicats pour chacun des deux standards (Lab Std High. et Lab Std Low) sont disposés séquentiellement. Les standards de référence internationaux VSMOW et SLAP (ou VSMOW2 et SLAP2) et l'échantillon de rinçage (Deionized Water) sont disposés sur le plateau 3 de l'échantillonneur automatique (plateau arrière) dans leur propre rangée. La procédure recommandée est d'effectuer 9 injections par échantillon et d'ignorer les 4 premières. List # affiche l'ordre dans lequel les échantillons sont analysés lors de l'exécution de la série de mesures.

Sample	Vial Pos	List #	LIMS pour Lasers 2015 Function
Deionized Water	3-19	1	Instrument Conditioning
Deionized Water	3-19	2	Instrument Conditioning
VSMOW / VSMOW2	3-10	3	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	3-1	4	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	3-2	5	VSMOW-SLAP Normalization
Lab Std High δ	1-1	6	Sample
Lab Std High δ	1-2	7	Sample
Lab Std High δ	1-3	8	Sample
Lab Std High δ	1-4	9	Sample
Lab Std High δ	1-5	10	Sample
SLAP / SLAP2	3-1	11	Between-Sample Memory
VSMOW / VSMOW2	3-11	12	Between-Sample Memory
VSMOW / VSMOW2	3-10	13	VSMOW-SLAP Normalization

Lab Std High δ	1-6	14	Sample
Lab Std High δ	1-7	15	Sample
Lab Std High δ	1-8	16	Sample
Lab Std High δ	1-9	17	Sample
Lab Std High δ	1-10	18	Sample
VSMOW / VSMOW2	3-11	19	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	3-2	20	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	3-1	21	VSMOW-SLAP Normalization
Lab Std Low δ	1-11	22	Sample
Lab Std Low δ	1-12	23	Sample
Lab Std Low δ	1-13	24	Sample
Lab Std Low δ	1-14	25	Sample
Lab Std Low δ	1-15	26	Sample
SLAP / SLAP2	3-2	27	Between-Sample Memory
VSMOW / VSMOW2	3-10	28	Between-Sample Memory
VSMOW / VSMOW2	3-11	29	VSMOW-SLAP Normalization
Lab Std Low δ	1-16	30	Sample
Lab Std Low δ	1-17	31	Sample
Lab Std Low δ	1-18	32	Sample
Lab Std Low δ	1-19	33	Sample
Lab Std Low δ	1-20	34	Sample
VSMOW / VSMOW2	3-10	35	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	3-1	36	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	3-2	37	VSMOW-SLAP Normalization
Deionized Water	3-19	38	End Wash

Tableau 4. Modèle de séquence analytique pour la calibration des standards internes sur un instrument Picarro.

Dans ce modèle de séquence analytique, 20 fioles contenant des standards internes sont organisées séquentiellement avec les standards internationaux VSMOW-SLAP (ou VSMOW2-SLAP2) sur le plateau de l'échantillonneur automatique. Comme montré ci-dessous, 10 réplicats pour chacun des deux standards (Lab Std High. et Lab Std Low) sont disposés séquentiellement entre les standards internationaux. La procédure recommandée est d'effectuer 9 injections par échantillon et d'ignorer les 4 premières. List # affiche l'ordre dans lequel les échantillons sont analysés lors de l'exécution de la série de mesures.

Sample	Vial Pos	List #	LIMS pour Lasers 2015 Function
VSMOW / VSMOW2	1-01	1	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	1-02	2	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	1-03	3	VSMOW-SLAP Normalization
Lab Std High δ	1-04	4	Sample
Lab Std High δ	1-05	5	Sample
Lab Std High δ	1-06	6	Sample
Lab Std High δ	1-07	7	Sample
Lab Std High δ	1-08	8	Sample
SLAP / SLAP2	1-09	9	Between-Sample Memory
VSMOW / VSMOW2	1-10	10	Between-Sample Memory
VSMOW / VSMOW2	1-11	11	VSMOW-SLAP Normalization
Lab Std High δ	1-12	12	Sample
Lab Std High δ	1-13	13	Sample
Lab Std High δ	1-14	14	Sample
Lab Std High δ	1-15	15	Sample
Lab Std High δ	1-16	16	Sample
VSMOW / VSMOW2	1-17	17	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	1-18	18	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	1-19	19	VSMOW-SLAP Normalization
Lab Std Low δ	1-20	20	Sample
Lab Std Low δ	1-21	21	Sample
Lab Std Low δ	1-22	22	Sample
Lab Std Low δ	1-23	23	Sample
Lab Std Low δ	1-24	24	Sample
SLAP / SLAP2	1-25	25	Between-Sample Memory
VSMOW / VSMOW2	1-26	26	Between-Sample Memory
VSMOW / VSMOW2	1-27	27	VSMOW-SLAP Normalization
Lab Std Low δ	1-28	28	Sample
Lab Std Low δ	1-29	29	Sample
Lab Std Low δ	1-30	30	Sample

Lab Std Low δ	1-31	31	Sample
Lab Std Low δ	1-32	32	Sample
VSMOW / VSMOW2	1-33	33	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	1-34	34	Between-Sample Memory
SLAP / SLAP2	1-35	35	VSMOW-SLAP Normalization

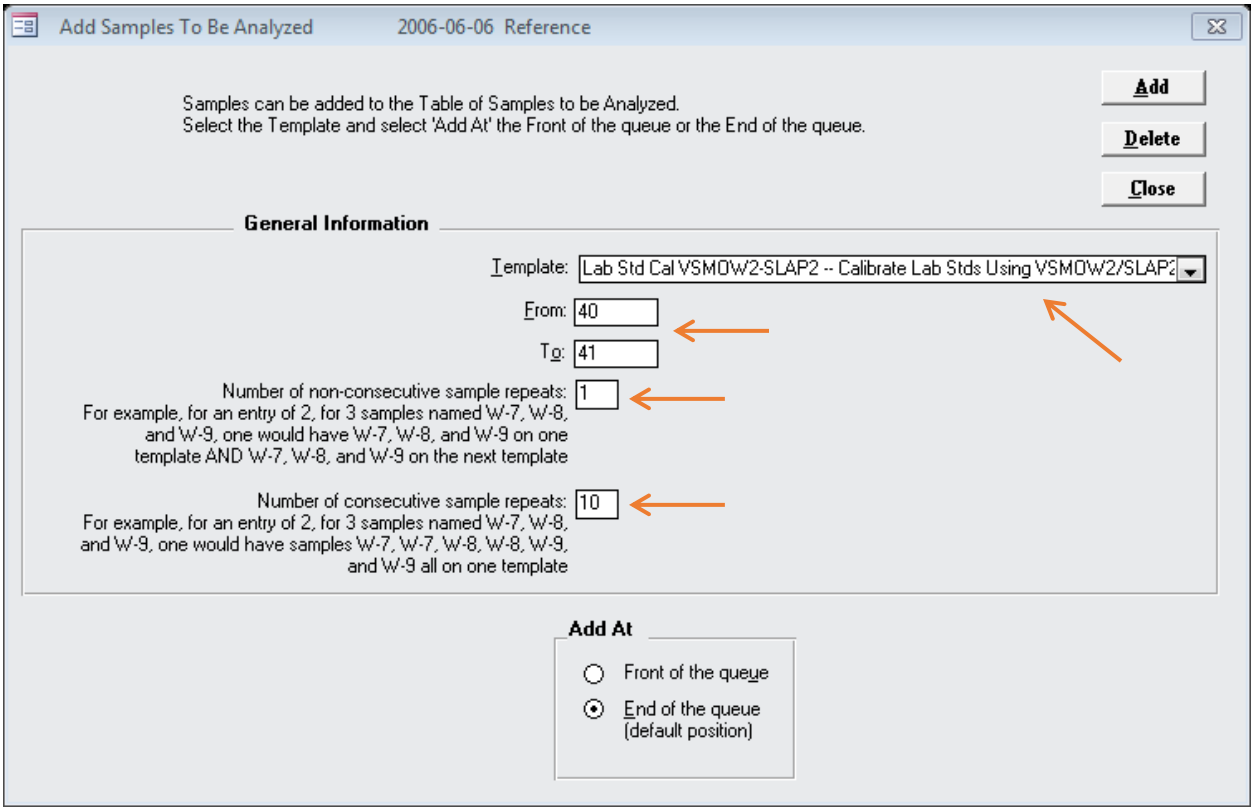
14.4 Procédure de calibration

LIMS pour Lasers 2015 est fourni avec un projet nommé “Lab references” (chapitre 7.1), qui contient des espaces réservés pour de nouveaux standards internes (ID W-31 à W-69).

Dans cet exemple, les deux nouveaux standards internes qui doivent être calibrés par rapport à l’échelle VSMOW2-SLAP2 ont été attribués aux ID W-40 et W-41 (voir chapitre 7.2 pour modifier et renommer les emplacements réservés aux standards internes).

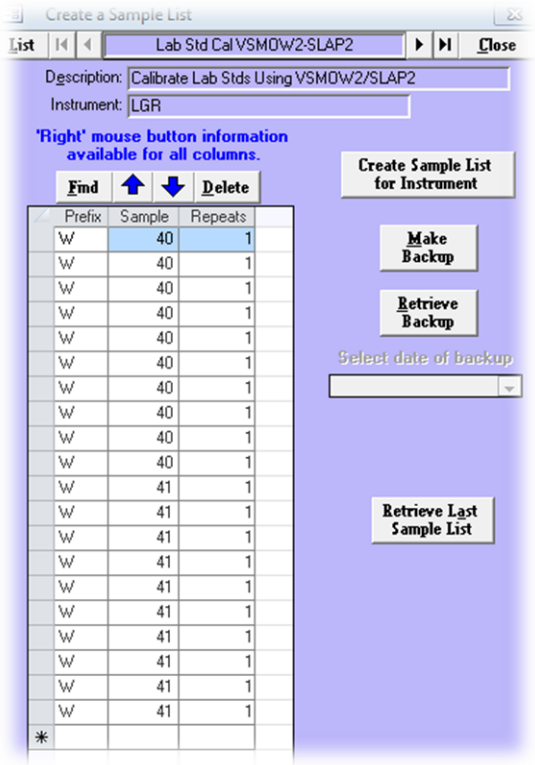
Pour les instruments Los Gatos Research :

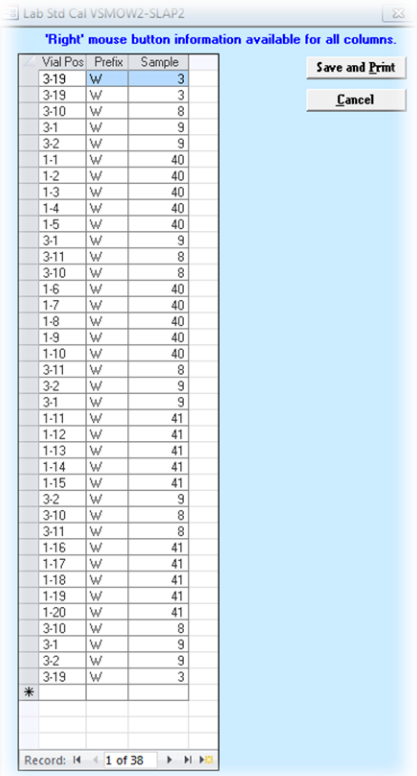
1. Sur la page d’accueil du LIMS, cliquer sur “View Projects”
2. Ouvrir le projet “Lab References”
3. Cliquer sur “Template List – Add or Remove Samples”



4. Les standards de laboratoire W-40 et W41 seront calibrés à partir des standards internationaux VSMOW2 et SLAP2. Choisir dans le menu déroulant “Template” le modèle de séquence analytique “Lab Std Cal VSMOW2-SLAP2 –Calibrate Lab Stds Using VSMOW2/SLAP2 ”.
5. Dans les champs “From” et “To”, entrer les valeurs 40 et 41, respectivement.
6. Définir le nombre de répétitions non-consécutives égal à 1.
7. Définir le nombre de répétitions consécutives égal à 10 (chaque échantillon sera analysé 10 fois au cours de la série de mesures comme montré dans le tableau 3).
8. Cliquer sur “Add”, puis sur “Close”.
9. Sur la page d’accueil du *LIMS pour Lasers 2015*, cliquer sur “Create Sample List for Instruments”.
10. Dans le menu déroulant, choisir le modèle de séquence analytique “Lab Std Cal VSMOW2-SLAP2 –Calibrate Lab Stds Using VSMOW2/SLAP2 ”.
11. Dans la fenêtre qui s’ouvre (voir figure ci-dessous), W-40 et W-41 ont été ajoutés à la série de mesures et seront analysés 10 fois chacun.
12. Cliquer sur “Create the Sample List” et l’enregistrer sur l’instrument Los Gatos Research (voir chapitre 10).
13. Mesurer les standards internes comme des échantillons inconnus dans l’instrument Los Gatos Research (chapitre 10). Leurs valeurs δ doivent être définies comme –999 ‰ si elles existent déjà dans le tableau de références (chapitre 7.3). Normaliser, évaluer, et enregister les résultats, comme indiqué dans le chapitre 12.

14. Une fois satisfait des valeurs des standards internes, ajouter leurs valeurs δ dans le tableau de références (chapitre 7.3).
15. Créer un nouveau modèle de séquence analytique utilisant ces nouveaux standards internes (chapitre 8).

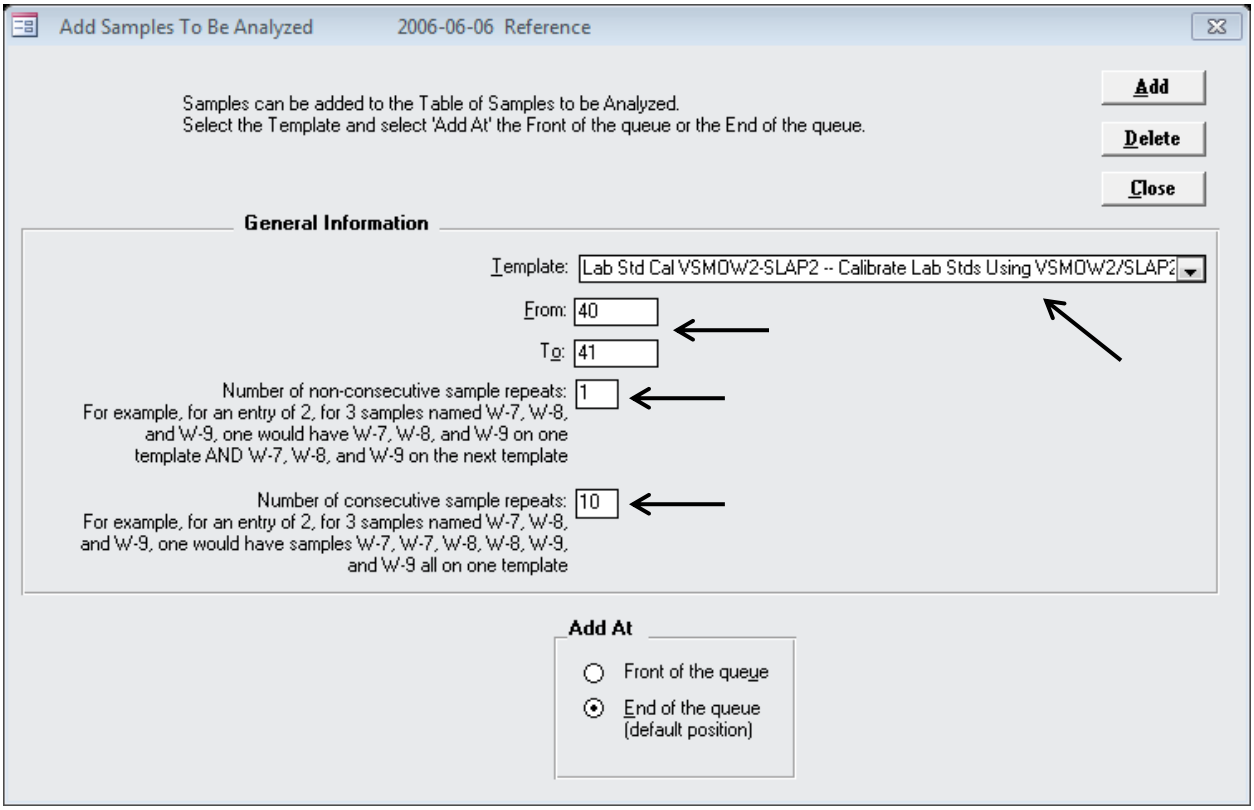




Nouveaux standards internes à calibrer en fonction de VSMOW2 (W-8) et SLAP2 (W-9) sur un instrument Los Gatos Research. La série de mesures (à droite) correspond au modèle de séquence analytique du tableau 3. W-3 est l'échantillon de rinçage.

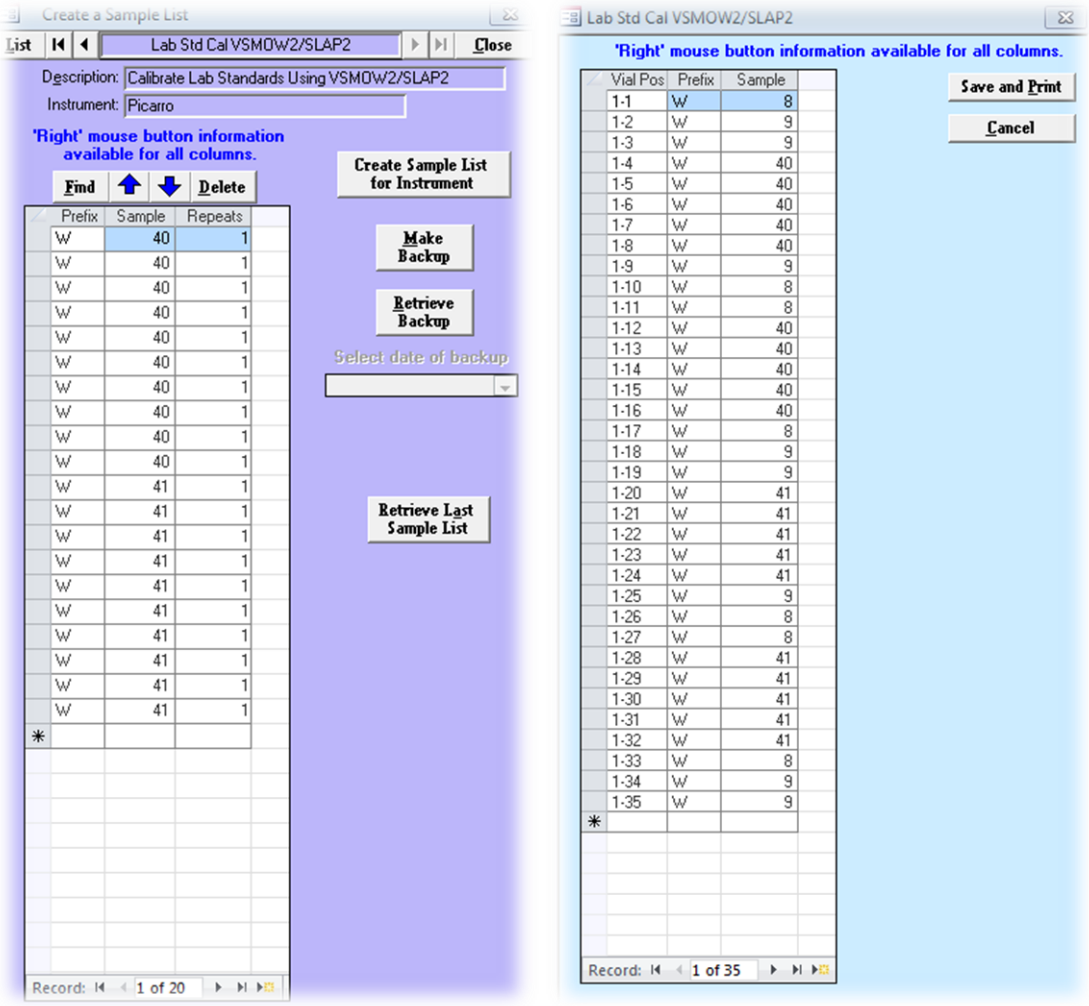
Pour les instruments Picarro :

1. Sur la page d'accueil du LIMS, cliquer sur "View Projects"
2. Ouvrir le projet "Lab References"
3. Cliquer sur "Template List – Add or Remove Samples"



4. Les standards de laboratoire W-40 et W41 seront calibrés à partir des standards internationaux VSMOW2 et SLAP2. Choisir dans le menu déroulant "Template" le modèle de séquence analytique "Lab Std Cal VSMOW2-SLAP2 –Calibrate Lab Stds Using VSMOW2/SLAP2 ".
5. Dans les champs "From" et "To", entrer les valeurs 40 et 41, respectivement.
6. Définir le nombre de répétitions non-consécutives égal à 1.
7. Définir le nombre de répétitions consécutives égal à 10 (chaque échantillon sera analysé 10 fois au cours de la série de mesures comme montré dans le tableau 4).
8. Cliquer sur "Add", puis sur "Close".
9. Sur la page d'accueil du LIMS pour Lasers 2015, cliquer sur "Create Sample List for Instruments".
10. Dans le menu déroulant, choisir le modèle de séquence analytique "Lab Std Cal VSMOW2-SLAP2 –Calibrate Lab Stds Using VSMOW2/SLAP2 ".
11. Dans la fenêtre qui s'ouvre (voir figure ci-dessous), W-40 et W-41 ont été ajoutés à la série de mesures et seront analysés 10 fois chacun.

12. Cliquer sur “Create the Sample List” et l’enregister sur l’instrument Picarro (voir chapitre 9)
13. Mesurer les standards internes comme des échantillons inconnus dans l’instrument Picarro (chapitre 9). Leurs valeurs δ doivent être définies comme –999 ‰ si elles existent déjà dans le tableau de références (chapitre 7.3). Normaliser, évaluer, et enregister les résultats, comme indiqué dans le chapitre 12.
14. Une fois satisfait des valeurs des standards internes, ajouter leurs valeurs δ dans le tableau de références (chapitre 7.3).
15. Créer un nouveau modèle de séquence analytique utilisant ces nouveaux standards internes (chapitre 8).



Nouveaux standards internes à calibrer en fonction de VSMOW2 (W-8) et SLAP2 (W-9) sur un instrument Picarro. La série de mesures (à droite) correspond au modèle de séquence analytique du tableau 4.

15 Contamination spectrale, FAQ, visualisation des données

15.1 Accumulation de sel et contamination spectrale

Les échantillons d'eau liquide naturels (par exemple eaux de surface, eaux souterraines, lacs) contiennent habituellement des espèces d'ions dissous (par exemple, TDS, Ca, Mg, Cl^-, HCO_3, etc.), ou de la matière organique dissoute ou des composés organiques volatils (par exemple, MOD, COV, hydrocarbures). Les concentrations de ces constituants dissous varient considérablement dans la nature allant de l'eau presque pure dans les glaciers ou les précipitations (de l'ordre du µg/L), aux étangs hyper salins (de l'ordre du g/L), aux eaux souterraines contaminées aux hydrocarbures contenant un mélange complexe de composés organiques semi volatils et volatils. Certains échantillons d'eau peuvent provenir des plantes (rapport COV/MOD élevé) ; ou des sols (MOD ou TDS élevés), et peuvent contenir des composés organiques volatils inconnus.

Les constituants dissous des échantillons d'eau peuvent causer des problèmes pour l'analyse par spectrométrie laser pour deux raisons principales :

- *Accumulation de sels organiques et inorganiques dans le bloc d'injection*. Outre le blocage habituel de la seringue, l'accumulation de sel est un problème connu, abordé dans tous les manuels d'utilisation. La solution consiste à nettoyer et rincer périodiquement le bloc d'injection chauffant. L'accumulation de sel peut provoquer un blocage de la ligne de transfert de H_2O (qui se manifeste par des rendements en H_2O plus faibles ou variables), ou comme certains sels déshydratés ont une forte affinité pour l'eau, un fractionnement isotopique peut se produire par sorption dynamique de l'échantillon d'eau injecté avec une accumulation croissante de sel dans les parties moins chauffées du bloc d'injection ou de la ligne de transfert.

- *Contamination spectrale par l'incorporation de composés organiques volatils dans la cavité laser*. Le spectre isotopique de H_2O peut être compromis en raison de l'introduction de molécules gazeuses interférentes dans les échantillons. Les composés organiques volatils (COV) qui posent des problèmes spectraux sont les alcools et les hydrocarbures comme le méthane ou l'éthane [12,139]. Une contamination spectrale par des COV mixtes provenant d'extraits de plantes et de feuilles, ou de lixiviats de décharges a également déjà été observée [14,15]. Il est important de noter qu'il est impossible de prédire *a priori* l'ampleur de l'impact négatif que le COD ou les COV peuvent avoir sur l'analyse isotopique de H_2O par spectrométrie laser sans une recherche explicite et une connaissance des propriétés d'absorption moléculaire du contaminant.[2]

Actuellement, Los Gatos Research et Picarro fournissent aux utilisateurs des logiciels hors ligne pour évaluer, et dans certains cas tenter de corriger, la contamination spectrale *Spectral Contamination Identifier Software™* et *ChemCorrect* ™, respectivement (voir le site Web des

fabriquants respectifs pour plus de détails). Les résultats de ces logiciels se présentent principalement sous la forme d'avertissement QA/QC ou de tableau QA/QC, et permettent d'évaluer et d'informer les utilisateurs si les échantillons sont corrects ou non, et d'identifier éventuellement le ou les contaminant(s) pertubateur(s). Aucun de ces logiciels n'est actuellement intégré au logiciel opérationnel de l'instrument laser utilisé pour générer les fichiers de sortie du *LIMS pour Lasers 2015*. De ce fait, un effort supplémentaire de la part de l'utilisateur est nécessaire pour identifier la présence de contamination spectrale.

En résumé, les utilisateurs d'instruments laser doivent être attentifs aux composantes inorganiques et organiques des échantillons d'eau qu'ils analysent afin d'obtenir des résultats corrects. En général, les eaux à faible teneur en TDS/COD posent peu de problèmes pour les analyses laser. Cependant, lorsque des échantillons douteux sont analysés (COD élevé, COV, salé), il est prudent de vérifier et de nettoyer régulièrement le bloc d'injection chauffant, ou de présélectionner les résultats de la série de mesures dans un logiciel d'analyse spectrale hors ligne avant d'importer les données dans le *LIMS pour Lasers 2015*. Les échantillons identifiés comme « compromis » par le logiciel d'analyse spectrale, peuvent être ignorés après avoir été importés dans le *LIMS pour Lasers 2015*. D'autres actions consistent à mesurer ou à répéter la mesure des échantillons suspects par IRMS, si disponible. Dans les situations où les résultats doivent être corrects, comme dans les applications médico-légales, les échantillons d'eau doivent être vérifiés IRMS. [2]

15.2 Questions fréquentes

Q. Pourquoi *LIMS pour Lasers 2015* réagit-il lentement sur nos PC en réseau ?

R. Lorsque la base de données backend du *LIMS pour Lasers 2015* se trouve sur un disque dur réseau, la lenteur de la bande passante du réseau peut entraîner un retard dans les performances. La solution est de déplacer la base de données backend sur un lecteur réseau rapide de préférence avec une vitesse de l'ordre du gigabit ou plus performant.

Une autre cause est la présence d'utilisateurs simultanés sur le *LIMS pour Lasers 2015*. Les bases de données relationnelles comme MS Access verrouillent les champs ouverts par un utilisateur et ne peuvent pas être consultés tant que l'utilisateur n'a pas terminé les modifications. Un autre ralentissement courant se produit lorsqu'un autre utilisateur a laissé par inadvertance un écran de recherche ou de modification ouvert. Pour éviter cela, toujours fermer *LIMS pour Lasers 2015* après avoir fini de l'utiliser.

Q. Pourquoi recommandez-vous de mesurer chaque échantillon deux fois ? Cela ne semble pas nécessaire.

R. L'approche par défaut qui consiste à mesurer chaque échantillon deux fois, permet d'évaluer la reproductibilité de chaque échantillon, et pas seulement celle du standard de contrôle. L'utilisateur peut choisir de ne répéter aucun échantillon, 1 sur 10 ou 1 sur 5, ou d'ajouter d'autres standards de contrôle.

Q. Pourquoi 9 injections ? Dans le manuel de l'instrument laser il est recommandé de réaliser 6 injections par échantillon et d'ignorer les 3 premières.

R. Comme indiqué au chapitre 8, 8–9 injections sont recommandées pour assurer les meilleurs résultats possibles avec toutes les générations d'instruments. Les instruments laser plus récents peuvent en effet nécessiter moins d'injections et/ou d'injections ignorées. II est possible de vérifier si les résultats diffèrent significativement en comparant les valeurs δ obtenues en suivant les recommandations par défaut du *LIMS pour Lasers 2015* avec les valeurs δ obtenues en analysant la même série d'échantillons, mais en utilisant moins d'injections et/ou moins d'injections ignorées. En utilisant moins d'injections, la précision se détériore et l'effet mémoire inter-échantillons augmente. Chaque laboratoire doit établir quels sont ses critères de perfomance acceptables.

Q. J'ai décidé de réduire la consommation de standards internes en utilisant seulement une fiole par série de mesures au lieu des 3 recommandées par défaut sur le modèle de séquence analytique du LGR. *LIMS pour Lasers 2015* ne calcule plus l'effet mémoire inter-échantillons. Que s'est-il passé ?

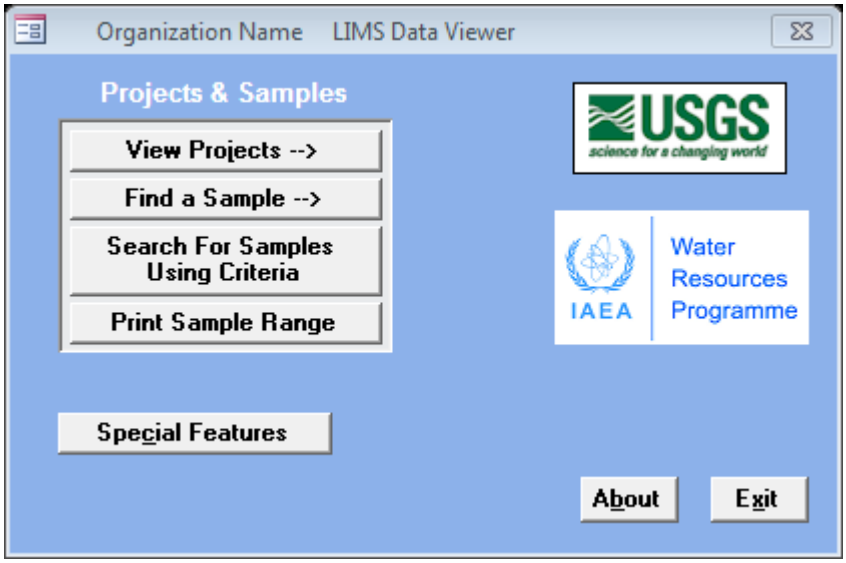
R. C'est normal. Les instruments LGR et Picarro supposent que les échantillons consécutifs avec la même position de fiole sur le plateau de l'échantillonneur automatique portent le même numéro d'analyse. Il faut donc alterner les positions des fioles pour deux ou plusieurs standards internes consécutivement identiques afin qu'ils soient traités comme des échantillons différents. Sinon, l'effet mémoire inter-échantillons ne peut pas être déterminé dans le *LIMS pour Lasers 2015*.

Q. Je suis coincé. Qui puis-je contacter pour obtenir de l'aide concernant le *LIMS pour Lasers 2015* ?

R. Si les procédures décrites dans ce manuel ont été suivies attentivement et que des difficultés subsistent, contacter les auteurs (TBC ou LIW) par courriel (tbcoplen@usgs.gov ou l.wassenaar@iaea.org). Il se peut que TBC ou LIW demandent de compresser et d'envoyer par courriel la base de données (en toute confidentialité) afin de pouvoir résoudre le problème.

16 Visualiseur de données LIMS

16.1 Visualiseur de données LIMS



Le visualiseur de données *LIMS Data Viewer* (*v.*11.02 ou version ultérieure) est un utilitaire optionnel qui peut être utilisé au sein d'un groupe d'utilisateurs de confiance, d'un département ou d'un laboratoire. Cet utilitaire permet aux clients des laboratoires connectés au réseau (par exemple, les collègues de travail, les responsables) d'accéder à la base de données du laboratoire (*LIMS pour Lasers* v.10 ou *LIMS for Light Stable Isotopes* v.9) depuis leur propre ordinateur, mais sans aucune capacité de modifier ou d'altérer les informations contenues dans la base de données.

Cet utilitaire de *visualisation* simplifié, en lecture seule, est commode et peut être utilisé par des clients pour :

- Visualiser et extraire la charge de travail actuelle du laboratoire.
- Visualiser leurs propres projets et leur état d'avancement.
- Télécharger ou exporter les données des projets vers Excel ou imprimer un rapport.
- Réduire leur besoin d'envoyer des courriels ou de téléphoner au laboratoire pour connaître l'état d'avancement du projet.

Remarque : Cet utilitaire doit être utilisé dans un environnement de confiance car il permet à l'utilisateur d'accéder à tous les projets de la base de données LIMS. Cela peut ne pas être approprié dans tous les environnements ou lorsque les projets sont considérés comme confidentiels.

16.2 Exigence en matière d'ordinateur et de logiciels

Obligatoire :

- Ordinateur fonctionnant sous Windows XP ou version ultérieure
- Microsoft Office 2007, 2010, 2013 ou 2016 Pro (avec Access) pour Windows, installé
- Accès en réseau à la base de données backend du LIMS

Logiciels :

- Le *LIMS Data Viewer v11.02,* ou version ultérieure

Le visualisateur de données du *LIMS Data Viewer* peut être téléchargé gratuitement à partir des sites web de l'AIEA ou de l'USGS :

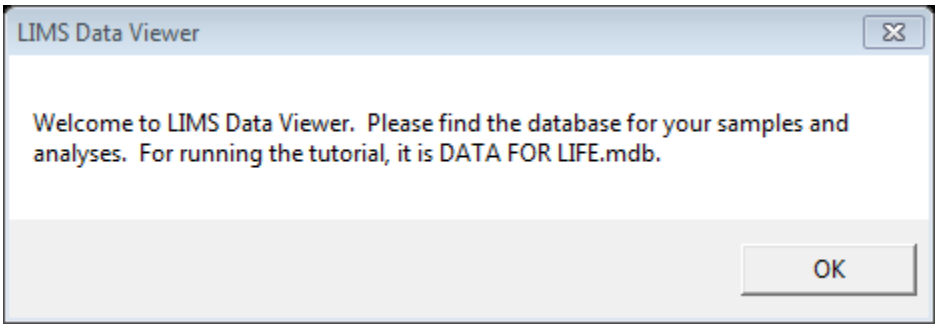
http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_sampling.html#lims
http://isotopes.usgs.gov/research/topics/lims.html

16.3 Installation

1. Télécharger et extraire *LIMS Data Viewer* sur le bureau (ou dans un dossier). S'assurer que Microsoft Office 2007 ou Office 2010–16 (32-bit) avec Microsoft Access est installé. S'assurer qu'Access a ajouté l'emplacement du fichier du visualiseur comme emplacement approuvé (voir chapitre 3.1).

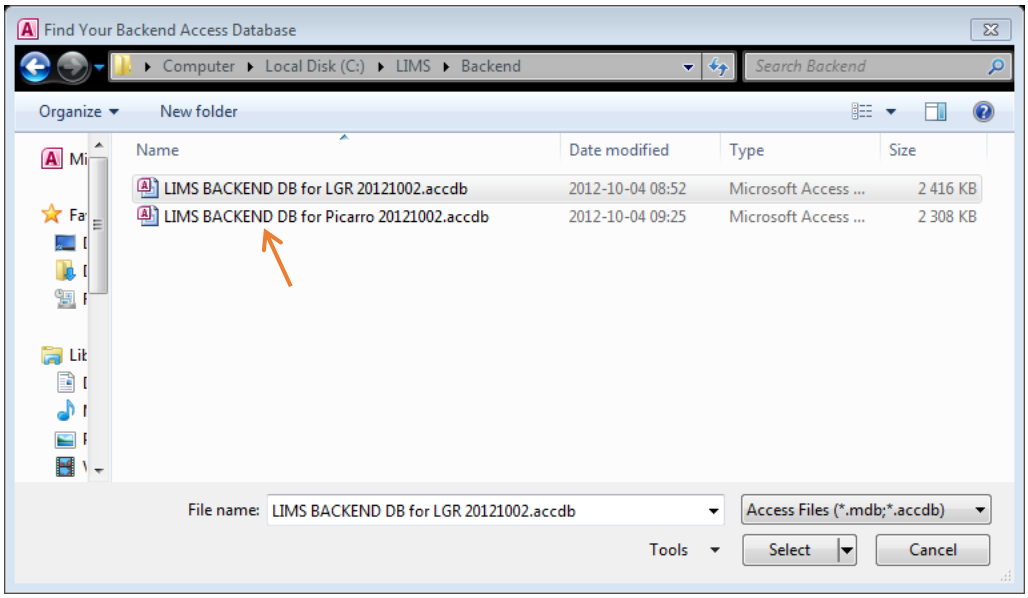
2. Double cliquer pour ouvrir le fichier "LIMS Data Viewer.accdb".

3. Le message suivant apparaîtra pour demander l'emplacement de la base de données du LIMS :

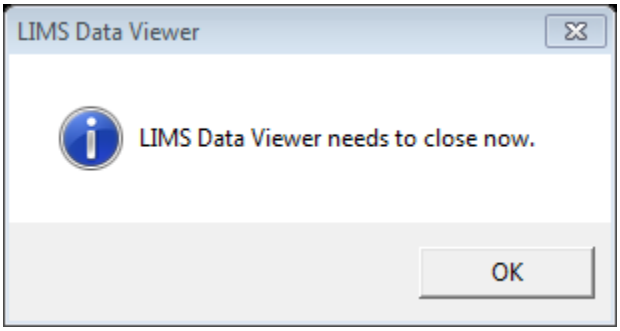


4. Cliquer sur "OK", et utiliser la boîte de dialogue pour naviguer vers l'emplacement de la base de données, *tel que fourni par le responsable ou l'administrateur du laboratoire d'isotopes*. Il peut s'agir d'un emplacement de réseau ou un lecteur réseau connecté A titre d'exemple, ci-dessous C:\LIMS\Backend.

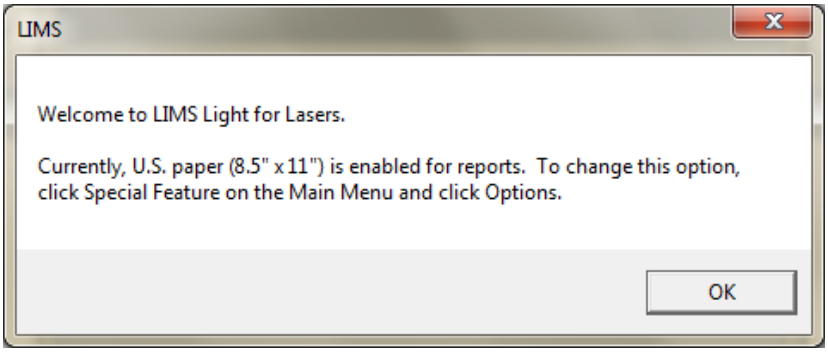
Remarque pour les responsables de laboratoire : Il est prudent de donner au client l'accès à une copie synchronisée de la base de données LIMS du laboratoire sur un lecteur réseau différent, plutôt que d'utiliser le fichier original.

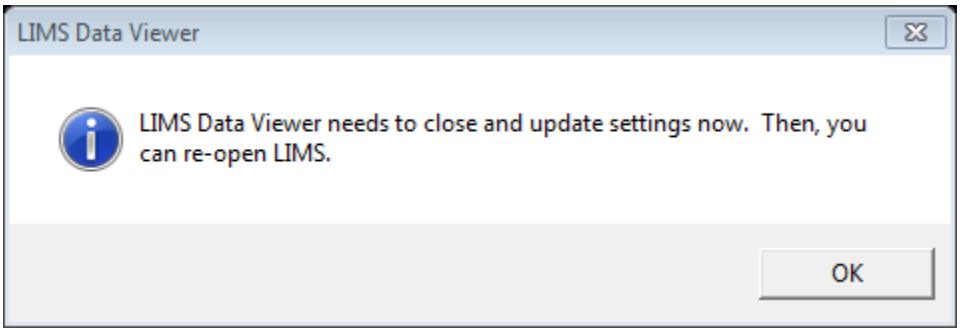


5. Puis, il est nécessaire de fermer le *LIMS Data Viewer*. Cliquer sur "OK" (un avertissement de sécurité peut apparaître si les emplacements approuvés n'ont pas été configurés) :

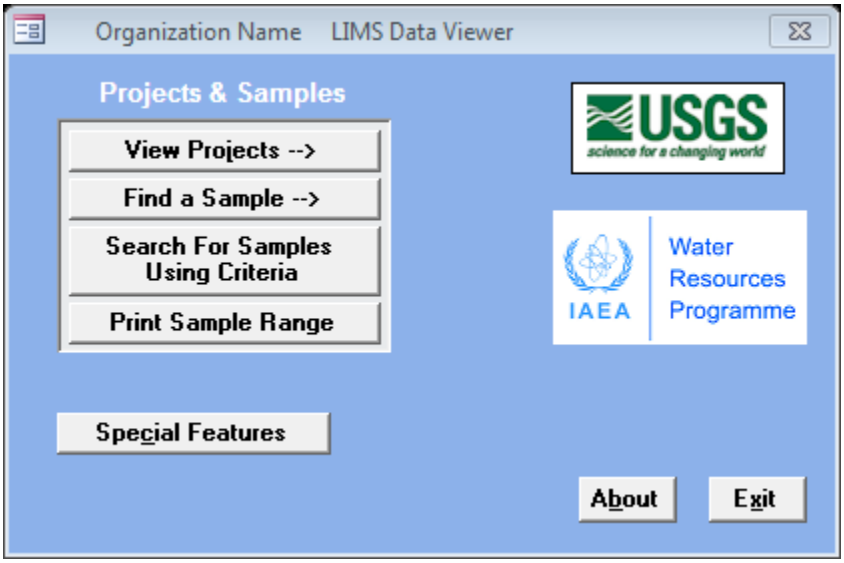


6. Double cliquer pour ouvrir à nouveau "LIMS Data Viewer.accdb". Cliquer sur "OK" pour les deux boîtes de dialogue suivantes, et ouvrir "LIMS Data Viewer.accdb" une dernière fois.





7. Le *LIMS Data Viewer* est désormais installé. Au moment du démarrage, l'écran suivant apparaît :



LIMS Data Viewer – Page d'accueil.

Pour utiliser l'utilitaire, les options visualiser les projets, trouver un échantillon, rechercher un échantillon, imprimer une série de mesures, afficher les paramètres, sont entièrement décrites dans le manuel utilisateur du *LIMS pour Lasers*, avec la restriction qu'aucun champ ne peut être

édité ou modifié. Tous les menus ne sont pas visibles et certains innaccessibles dans le *LIMS Data Viewer*.

View Projects – Pour visualiser, imprimer ou exporter des données. Consulter les sections appropriées du chapitre 13.
Find a Sample – Consulter les sections appropriées du chapitre 12.8.
Search for Samples Using Criteria – Consulter le chapitre 12.8
Print Sample Range – Consulter le chapitre 12.8
Special Features – Définir les paramètres par défaut de l'imprimante et modifier l'emplacement de la base de données backend – Consulter le chapitre 4

RÉFÉRENCES CITÉES

[1] L. I. Wassenaar, T. B. Coplen, P. K. Aggarwal. Approaches for achieving long-term accuracy and precision of $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ for waters analyzed using laser absorption spectrometers. *Environental Science and Technology* **2014**, 48, 1123.

[2] T. B. Coplen, L. I. Wassenaar, H. Qi. Laser absorption spectrometry for $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ measurements in environmental studies: Part I, Experiences and comparisons with dual-inlet isotope-ratio mass spectrometry, extended abstract, Laser Specs for Field Hydrology and Biogeochemistry: Lessons Learned and Future Prospects, 2014. A Virtual Workshop exploring the potential and pitfalls of a revolutionary technology, Organized by CUAHSI (Consortium of Universities for the Advancement of Hydrologic Sciences, Inc.) and the U.S. Geological Survey. https://profile.usgs.gov/myscience/upload_folder/ci2015Feb1315555128050Coplen%20et%20al%20LaserSpecs%20vs%20IRMS.pdf

[3] T. B. Coplen, L. I. Wassenaar. LIMS pour Lasers 2015 for achieving long-term accuracy and precision of $\delta^{2}H$, $\delta^{17}O$, and $\delta^{18}O$ of waters using laser absorption spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2015**, *29*, 2122. http://dx.doi.org/10.1002/rcm.7372

[4] T. Coplen, B. A Guide for the Laboratory Information Management System (LIMS) for Light Stable Isotopes—Versions 7 and 8. **2000**, *U. S. Geological Survey Open-File Report 00-345*, 110.

[5] BIPM. The International system of Units (SI), 8th edition brochure (in English), **2006**, 88 p, http://www.bipm.org/utils/common/pdf/si_brochure_8_en.pdf

[6] T. B. Coplen. Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2011**, *25*, 2538. http://dx.doi.org/10.1002/rcm.5129

[7] R. A. Werner, W. A. Brand. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2001**, *15*, 501.

[8] G. Lis, L. I. Wassenaar, M. J. Hendry. High-precision laser spectroscopy D/H and $^{18}O/^{16}O$ measurements of microliter natural water samples. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 287.

[9] D. Penna, B. Stenni, M. Šanda, S. Wrede, T. A. Bogaard, A. Gobbi, M. Borga, B. M. C. Fischer, M. Bonazza, Z. Chárová. On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for $\delta^{2}H$ and $\delta^{18}O$ isotopic analysis. *Hydrology and Earth System Sciences* **2010**, *14*, 1551.

[10] M. Gröning. Improved water $\delta^{2}H$ and $\delta^{18}O$ calibration and calculation of measurement uncertainty using a simple software tool. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2011**, *25*, 2711.

[11] D. Penna, B. Stenni, M. Šanda, S. Wrede, T. A. Bogaard, M. Michelini, B. M. C. Fischer, A. Gobbi, N. Mantese, G. Zuecco, M. Borga, M. Bonazza, M. Sobotková, B. Čejková, L. I. Wassenaar. Technical Note: Evaluation of between-sample memory effects in the analysis of $\delta^{2}H$ and $\delta^{18}O$ of water samples measured by laser spectroscopes. *Hydrology and Earth System Sciences* **2012**, *16*, 3925.

[12] W. A. Brand, H. Geilmann, E. R. Crosson, C. W. Rella. Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on δ^2H and δ^{18}Oof pure water samples and alcohol/water mixtures. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2009**, *23*, 1879.

[13] M. J. Hendry, B. Richman, L. I. Wassenaar. Correcting for methane interferences on δ^2H and δ^{18}O measurements in pore water using H_2O_{liquid}-H_2O_{vapor} equilibration laser spectroscopy. *Analytical Chemistry* **2011**, *83*, 5789.

[14] M. Schmidt, K. Maseyk, C. Lett, P. Biron, P. Richard, T. Bariac, U. Seibt. Reducing and correcting for contamination of ecosystem water stable isotopes measured by isotope ratio infrared spectroscopy. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2012**, *26*, 141.

[15] A. G. West, G. R. Goldsmith, I. Matimati, T. E. Dawson. Spectral analysis software improves confidence in plant and soil water stable isotope analyses performed by isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS). *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2011**, *25*, 2268.

Modifications apportées au manuel utilisateur

12 novembre 2012 à v 1.1

- Ajout d'une nouvelle section 15.1 sur les précautions contre la contamination spectrale et les références correspondantes.
- Ajout de la différence minimale requise O/H en pour mille pour les fioles de standards adjacentes afin de correctement définir l'effet mémoire inter-échantillons dans le LIMS pour Lasers (dans le chapitre. 8.2).
- Ajout dans la FAQ une question concernant la détermination de l'effet mémoire inter-échantillons sur le LGR lorsqu'une seule fiole par standard est utilisée.
- Réorganisation du chapitre 15.

13 décembre 2012 à v 1.2

- Ajout du chapitre 16 sur le LIMS Data Viewer.

3 janvier 2013 à v 1.3

- Modifications mineures et ajout de précautions à prendre page 63 et 68 lors de la duplication et de la modification des modèles de séquence analytique.

28 juin 2013 à v 1.4

- Corrections typographiques mineures, mise à jour des figures, ajout de l'annexe 1 permettant d'optimiser les modèles de séquence analytique pour l'échantillonneur automatique G2000 des instruments Picarro séries 20xx.

23 septembre 2013 à v 1.5

- Corrections typographiques mineures.
- Ajout dans la section 12.6 de la procédure pour supprimer les valeurs nulles enregistrées.
- Ajout de l'annexe 2.

10 septembre 2015 à v 2.0

- Révision intégrale du manuel utilisateur LIMS pour Lasers 2015.

21 mars 2016 à v 2.1

- Révision de l'introduction, modifications mineures de quelques figures et parties du texte.
- Ajout d'une nouvelle option pour filtrer l'importation des données.
- Ajout d'explications sur la normalisation des données.

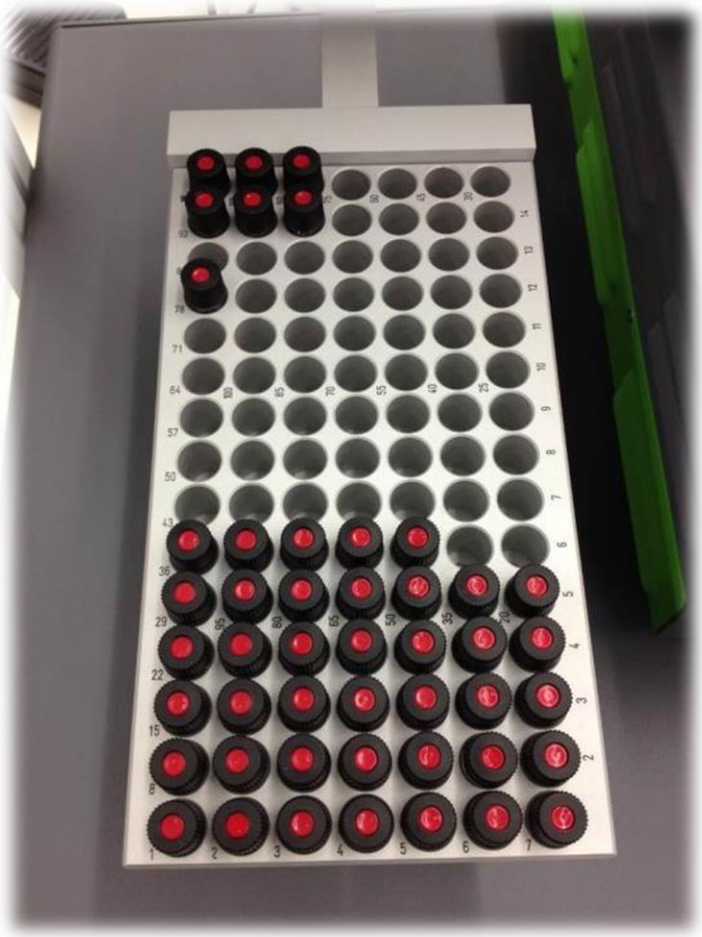
20 décembre 2016 à v 2.1.1

- Modifications mineures pour la version 10.092.

Annexe 1 modèle de séquence analytique pour échantillonneur automatique Picarro G2000

L'introduction de l'échantillonneur automatique G2000 sur les instruments Picarro en 2012 a permis d'ajouter un logiciel de contrôle et plus de flexibilité qu'avec l'unité CTC PAL. Les figures ci-dessous présentent la disposition des fioles sur le plateau. Les échantillons inconnus sont séquentiellement disposés à l'avant du plateau, et les standards internes et de contrôle (ou de rinçage) à l'arrière. Cette disposition est plus pratique que d'avoir à intercaler les fioles de standard parmi les fioles d'échantillons, et facilite les corrections de dérive temporelle et d'effet mémoire inter-échantillons dans le *LIMS pour Lasers 2015*.

Disposition de 40 échantillons (Position sur le plateau)



Hi, Lo, Lo Standards (99,100, 101)
Lo, Hi, Hi Standards (92, 93, 94)

Standard de contrôle (facultatif, ou après la fiole de rinçage) (78)

|
|
|
|
|
Echantillons (position 1 à …40)
|
|
|
|

La configuration du logiciel de l'échantillonneur automatique G-2000 correspondant à la disposition de 40 échantillons comme présentés dans la figure ci-dessus est donnée ci-dessous avec 7 injections par échantillons.

La principale contrainte logiciel est la limitation de la séquence à 10 lignes, et chacune de ces lignes doit contenir les fioles séquentiellement disposées. Ainsi, les triplets de standards (par exemple, Hi/Low/Low) doivent être disposés par ligne (voir tableau A1).

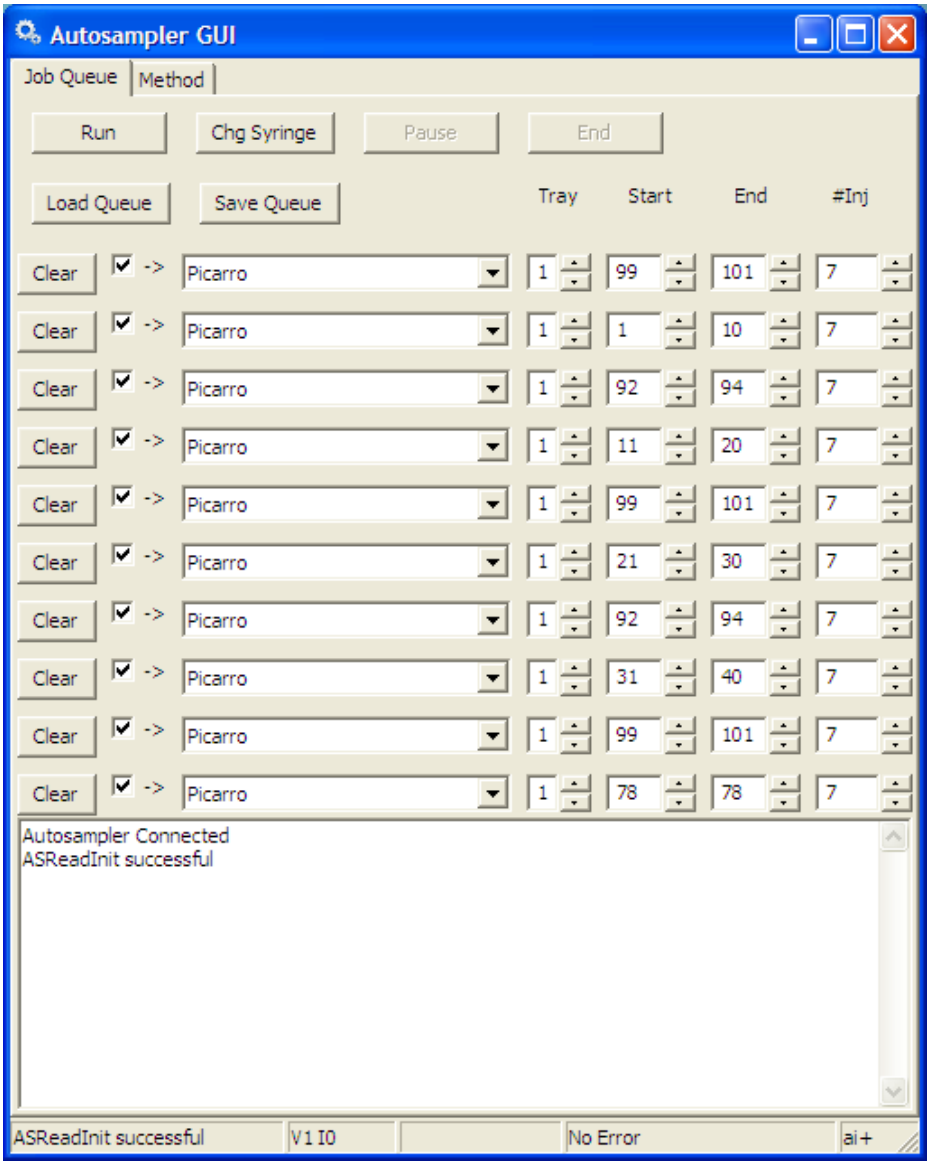


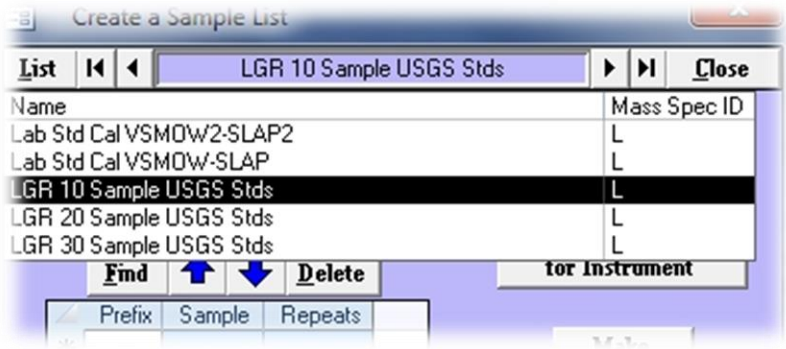
Tableau A1. Le modèle de séquence analytique pour 40 échantillons recommandé dans le *LIMS pour Lasers 2015* un Picarro G-2000 autosampler est présenté ci-dessous (voir les chapitres précédents pour la construction du modèle). La durée totale de l'exécution de la série de mesures est d'environ 38 heures.

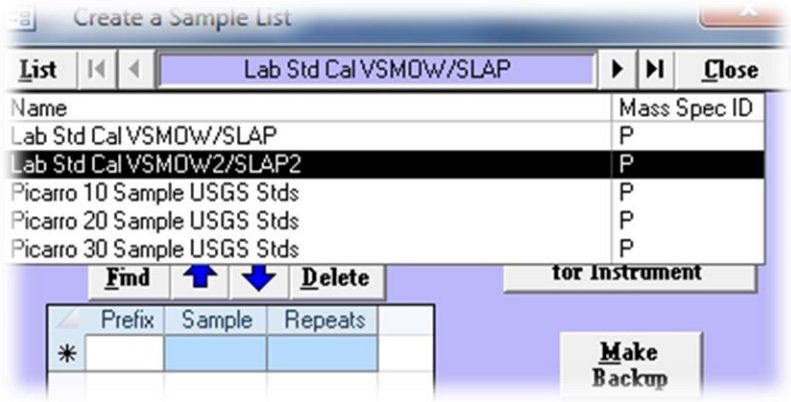
Sample	Vial Pos	List #	LIMS pour Lasers 2015 Function
Hi Std	1-99	1	Between-Sample Memory
Lo Std	1-100	2	Between-Sample Memory
Lo Std	1-101	3	VSMOW-SLAP Normalization
Sample 1	1-01	4	Sample
Sample 2	1-02	5	Sample
Sample 3	1-03	6	Sample
Sample 4	1-04	7	Sample
Sample 5	1-05	8	Sample
Sample 6	1-06	9	Sample
Sample 7	1-07	10	Sample
Sample 8	1-08	11	Sample
Sample 9	1-09	12	Sample
Sample 10	1-10	13	Sample
Lo Std	1-92	14	Between-Sample Memory
Lo Std	1-93	15	Between-Sample Memory
Hi Std	1-94	16	VSMOW-SLAP Normalization
Sample 11	1-11	17	Sample
Sample 12	1-12	18	Sample
Sample 13	1-13	19	Sample
Sample 14	1-14	20	Sample
Sample 15	1-15	21	Sample
Sample 16	1-16	22	Sample
Sample 17	1-17	23	Sample
Sample 18	1-18	24	Sample
Sample 19	1-19	25	Sample
Sample 20	1-20	26	Sample
Control Standard	1-78	27	Control Standard
Hi Std	1-99	28	Between-Sample Memory
Lo Std	1-100	29	Between-Sample Memory
Lo Std	1-101	30	VSMOW-SLAP Normalization
Sample 21	1-21	31	Sample
Sample 22	1-22	32	Sample
Sample 23	1-23	33	Sample
Sample 24	1-24	34	Sample
Sample 25	1-25	35	Sample

Sample 26	1-26	36	Sample
Sample 27	1-27	37	Sample
Sample 28	1-28	38	Sample
Sample 29	1-29	39	Sample
Sample 30	1-30	40	Sample
Lo Std	1-92	41	Between-Sample Memory
Lo Std	1-93	42	Between-Sample Memory
Hi Std	1-94	43	VSMOW-SLAP Normalization
Sample 31	1-31	44	Sample
Sample 32	1-32	45	Sample
Sample 33	1-33	46	Sample
Sample 34	1-34	47	Sample
Sample 35	1-35	48	Sample
Sample 36	1-36	49	Sample
Sample 37	1-37	50	Sample
Sample 38	1-38	51	Sample
Sample 39	1-39	52	Sample
Sample 40	1-40	53	Sample
Hi Std	1-99	54	Between-Sample Memory
Lo Std	1-100	55	Between-Sample Memory
Lo Std	1-101	56	VSMOW-SLAP Normalization

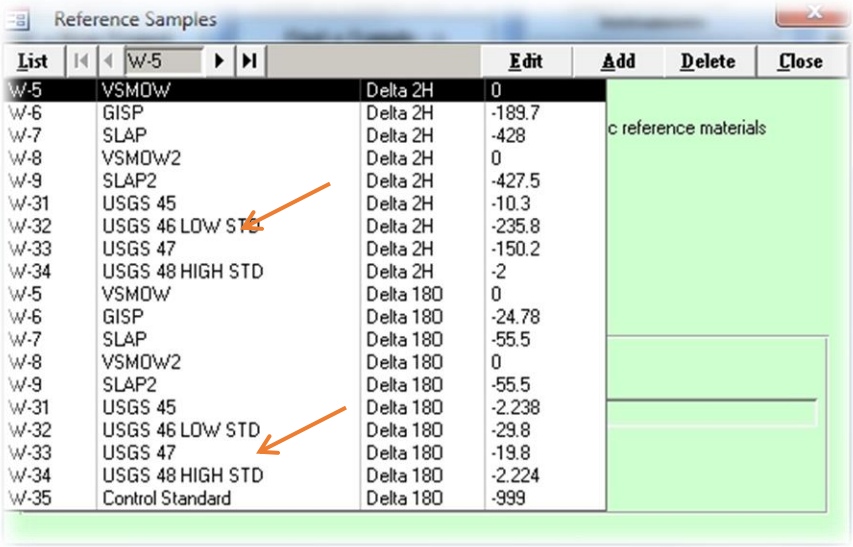
Annexe 2 Base de données backend et conception de modèles de séquence analytique

Les bases de données backend fournissent des modèles pratiques et prêts à l'emploi de séquence analytique pour 10, 20 et 30 échantillons pour les instruments laser Picarro et Los Gatos Research. Ces fichiers sont téléchargeables sur les sites web de l'AIEA et de l'USGS, comme décrit au chapitre 3.1.





Ces modèles ont été pré-remplis pour utiliser les standards USGS 46 et USGS 48 comme standard internes High et Low (les standards USGS sont enregistrés dans la table de références avec l'ID W-31 à W-34, et l'ID W-35 pour le standard de contrôle). Ces modèles sont facilement "duplicables" (voir les chapitres 8.4 et 8.5) et les standards USGS remplaçables par les standards internes High et Low du laboratoire.



Reference Samples

List | W-5 | Edit | Add | Delete | Close

W-5	VSMOW	Delta 2H	0
W-6	GISP	Delta 2H	-189.7
W-7	SLAP	Delta 2H	-428
W-8	VSMOW2	Delta 2H	0
W-9	SLAP2	Delta 2H	-427.5
W-31	USGS 45	Delta 2H	-10.3
W-32	USGS 46 LOW STD	Delta 2H	-235.8
W-33	USGS 47	Delta 2H	-150.2
W-34	USGS 48 HIGH STD	Delta 2H	-2
W-5	VSMOW	Delta 180	0
W-6	GISP	Delta 180	-24.78
W-7	SLAP	Delta 180	-55.5
W-8	VSMOW2	Delta 180	0
W-9	SLAP2	Delta 180	-55.5
W-31	USGS 45	Delta 180	-2.238
W-32	USGS 46 LOW STD	Delta 180	-29.8
W-33	USGS 47	Delta 180	-19.8
W-34	USGS 48 HIGH STD	Delta 180	-2.224
W-35	Control Standard	Delta 180	-999

c reference materials

Afin de faciliter la conception de nouveaux modèles, des feuilles de calcul Excel pour Los Gatos et Picarro sont fournies pour aider à guider visuellement la mise en œuvre. Ces feuilles de calcul sont utilisées pour faciliter l'édition des numéros de position des fioles sur les plateaux de l'échantillonneur automatique lors de la conception manuelle des modèles (par exemple, la figure de la page 62). Un modèle de séquence analytique pour l'instrument Los Gatos pour 10 échantillons est présenté ci-dessous.

	A	B	C	D	E
1		**LIMS for Lasers Template Name**			
2		**LGR 10 Sample**			
3		**Sample**	**LIMS List #**	**Tray Position / Port**	**LIMS Function**
4		Dummy (W-3)	1	3-28	DI Wash
5		High Std	2	3-10	Normalization + Drift + Memory
6		Low Std	3	3-1	Normalization + Drift + Memory
7		Low Std	4	3-2	Normalization + Drift + Memory
8		Sample 1	5	1-1	
9		Sample 2	6	1-2	
10		Sample 3	7	1-3	
11		Sample 4	8	1-4	
12		Sample 5	9	1-5	
13		Low Std	10	3-3	Normalization + Drift + Memory
14		High Std	11	3-11	Normalization + Drift + Memory
15		High Std	12	3-12	Normalization + Drift + Memory
16		Sample 6	13	1-6	
17		Sample 7	14	1-7	
18		Sample 8	15	1-8	
19		Sample 9	16	1-9	
20		Sample 10	17	1-10	
21		Control	18	3-19	Control Standard
22		High Std	19	3-10	Normalization + Drift + Memory
23		Low Std	20	3-1	Normalization + Drift + Memory
24		Low Std	21	3-2	Normalization + Drift + Memory
25		Dummy (W-3)	22	3-28	DI Wash
26					
27		**Front Tray 1**			
28		Samples	Postitions 1-1 to 1-10		
29					
30		**Rear Tray 3**			
31		Low Std	Positions 3-1 to 3-3		
32		High Std	Positions 3-10 to 3-12		
33		Control	Position 3-19		
34		DI Wash	Position 3-28		
35					

Annexe 3 Correction de la dépendance de la valeur *δ* à la concentration relative en H_2O

Il est bien connu que les valeurs *δ* d'un ou plusieurs isotopes de H_2O peuvent répondre positivement ou négativement (et linéairement ou non linéairement) à de très petites modifications de la quantité d'eau relative vaporisée dans la cavité laser. Les variations de la quantité de H_2O injectée (et la variance correspondante des résultats de *δ*) au cours d'une série de mesures peuvent être plus ou moins importantes, selon la qualité et l'état de la seringue. Les variations significatives de H_2O et les variations aléatoires de la concentration proviennent généralement de seringues peu performantes ou de septa qui fuient.

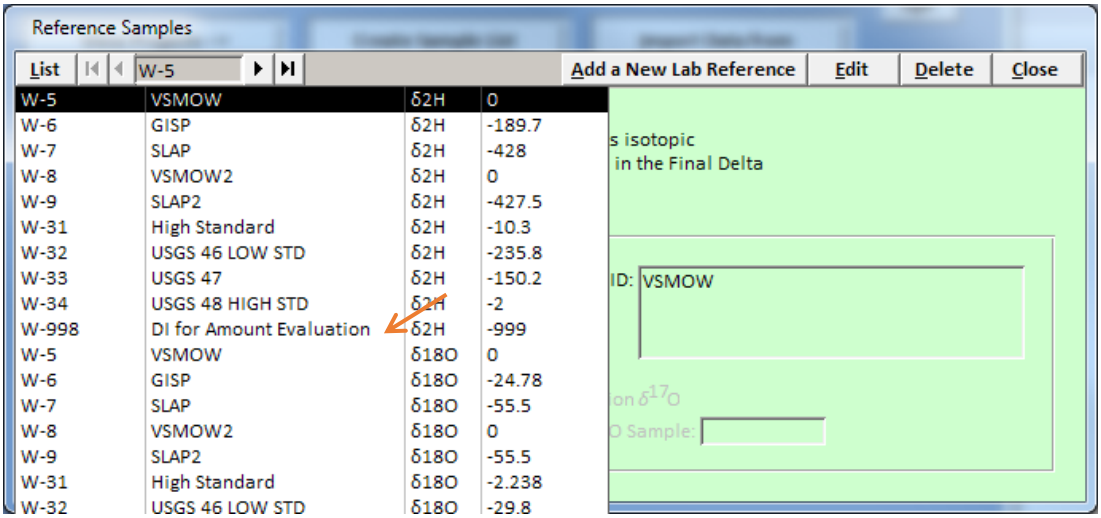
Appliquer un algorithme de correction de dépendance de la valeur *δ* à la concentration relative d'H_2O permet d'améliorer les résultats en normalisant la quantité d'H_2O à l'aide d'un standard de contrôle quantité ("Amount standard") (par exemple en utilisant des triplets de 800, 1000 et 1200 µL) placés au début ou au sein d'une série de mesures. Cette mise en œuvre permet au *LIMS pour Lasers 2015* de déterminer et d'appliquer automatiquement un algorithme de correction de la concentration en H_2O pour chaque *δ*.

La correction de dépendance du LIMS pour Lasers 2015 permet d'aider à corriger les effets de la variation de performances d'injection pour toutes les valeurs δ de chaque isotope. Elle ne doit pas être utilisée comme substitut d'une bonne seringue – les seringues défaillantes doivent toujours être remplacées !

La correction relative H_2O – *δ* dans le *LIMS pour Lasers 2015* est déterminée en correlant les valeurs brutes de *δ* du standard de contrôle quantité ("Amount standard"ou autre standard) mesurées à différentes concentrations en H_2O, puis en appliquant le meilleur modèle de régression (par exemple linéaire, quadratique, logarithmique, exponentiel). Si le modèle de régression est robuste (par exemple R^2 >0.6), l'équation peut être appliquée à tous les échantillons pour normaliser leur valeur *δ* mesurée à une quantité de vapeur d'eau constante. Les corrections de dépendance de la mesure à la concentration entraînent souvent une nette amélioration des résultats de *δ* pour un ou plusieurs isotopes, en particulier si la performance de la seringue est variable ou si l'instrument est très sensible à la quantité de H_2O.

Lorsque l'on utilise les bases de données backend Picarro ou Los Gatos fournies par défaut, le standard de contrôle quantité ("Amount standard") pré-assigné pour les corrections de concentration en H_2O est W-998. Si un standard de contrôle quantité pour $\delta^{17}O$ est requis, un projet complémentaire $\delta^{17}O$ doit être créé (généralement W 999). Dans le cas où aucun standard de contrôle quantité pré-assigné pour les corrections de quantité d'H_2O n'a été créé, il peut être ajouté comme décrit au chapitre 6.

Le standrard de contrôle pour la quantité de H_2O (“Amount standard”) doit être ajouté à la table de références, comme décrit dans le chapitre 7.2. Remarque : La valeur attribuée à ce standard est fixée à 999 ‰ pour tous les *δ*.

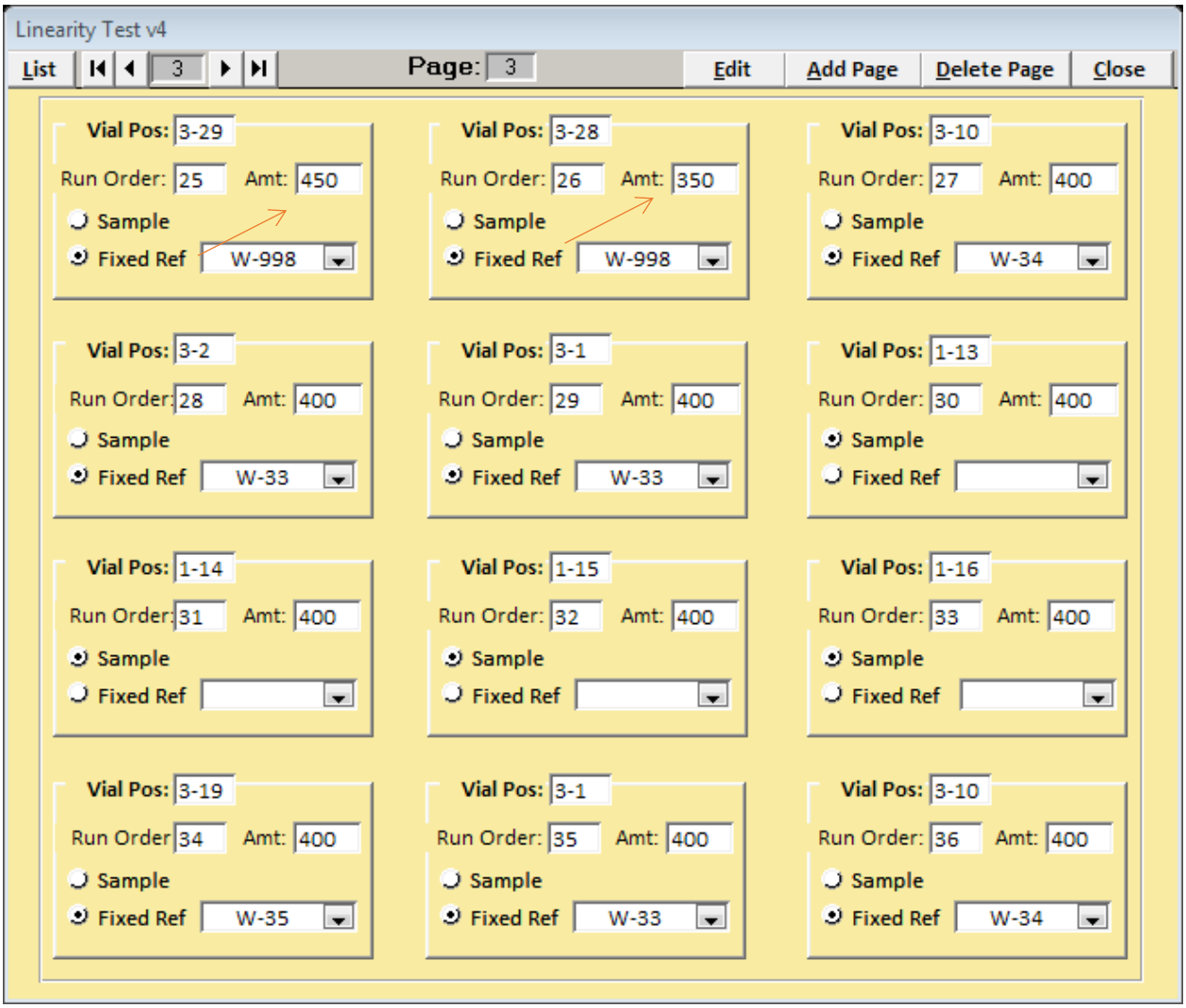


Mise en place du contrôle de quantité sur les instruments lasers Los Gatos Research

(Remarque : Uniquement pour les instruments IWA-35EP ou TIWA 45-EP)

1. Créer ou modifier un modèle de séquence analytique.
2. Au début ou au milieu du modèle de séquence analytique, ajouter 3 fioles ou plus de standard de contrôle quantité (“Amount standard”) avec des quantités d’eau différentes. Dans l’exemple ci-dessous, la quantité cible d’injection utilisant une seringue SGE 5-µL était 400 nL (elle aurait été de 900–1200 nL pour une seringue Hamilton). La quantité de standard W-998 a été délibéremment échelonnées à 350-, 400- et 450-nL. Dans l’exemple ci-dessous, le standard a été placé au milieu de la série de mesures sur le plateau 3 aux positions 3-28 et 3-29 (“Run order” 24 (non illustré), 25, 26).
3. Le nombre minimum de fioles de standard de contrôle quantité (“Amount standard”) requis pour la correction de dépendance de la mesure à la concentration est deux (pour l’ajustement linéaire), et le nombre maximal illimité (pour l’ajustement linéaire, quadratique, logarithmique, exponentiel), mais 3 ou 4 fioles couvrant la gamme anticipée de variations de H_2O sont suffisantes.
4. En général, une mauvaise performance de la seringue se traduit par un rendement en H_2O *inférieur* à la quantité ciblée dans la cavité laser. Les volumes du standard de contrôle quantité devraient donc s'étendre juste au-dessus de la quantité normale de H_2O cible et couvrir plusieurs concentrations de H_2O inférieures.

Remarque : Veiller à ce que les volumes d'injections variables se situent dans la plage opérationnelle de l'instrument !



Exemples de modèles de séquence analytique (ci-dessus et ci-dessous) pour un instrument Los Gatos de nouvelle génération, montrant le standard de contrôle quantité.

Clipboard Font Alignment

A2 f_x 1

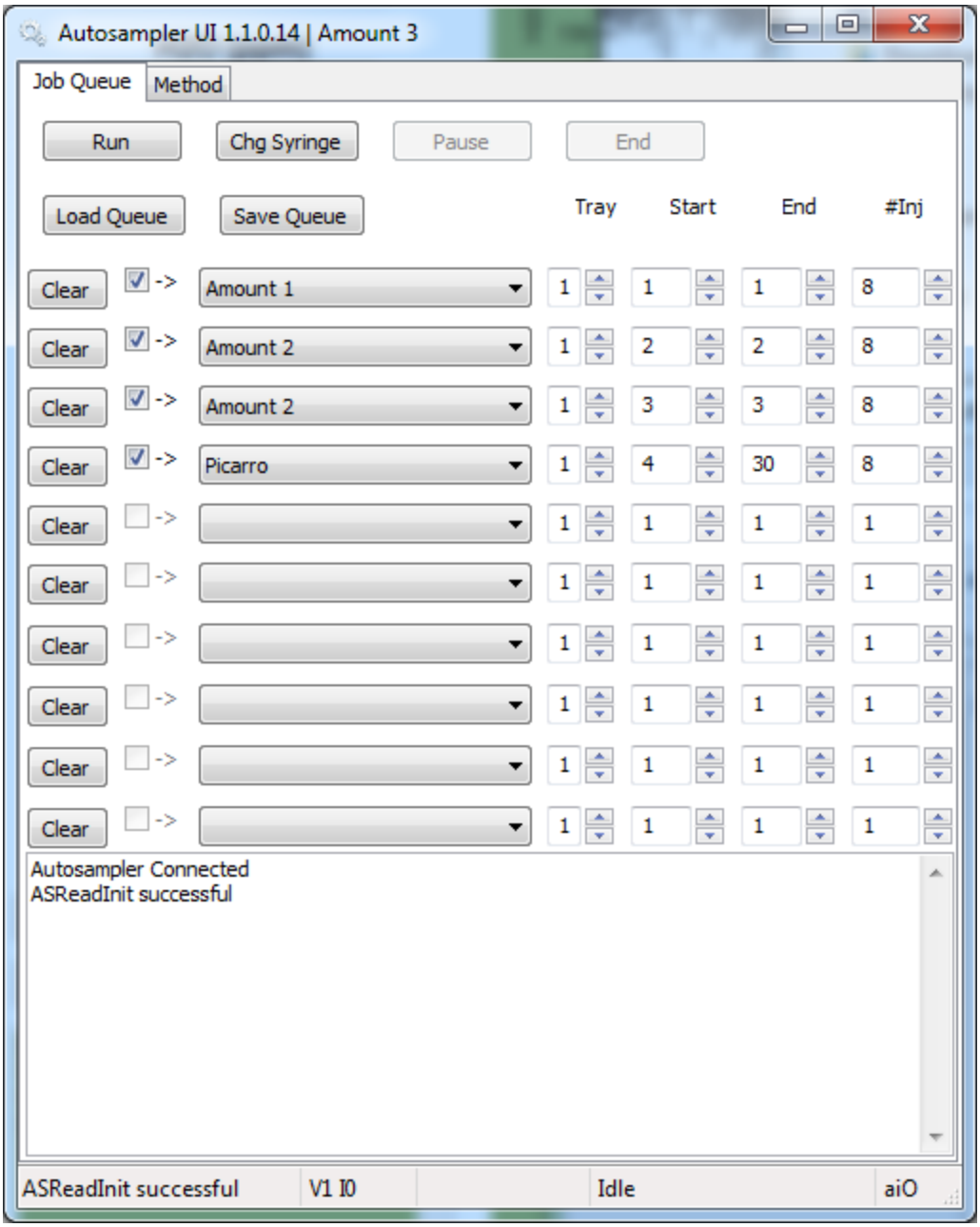
	A	B	C	D	E	F
	LIMS_List_No	Tray_Position	Ref_OurLabID	Page	Page_Position	Amount
3	22	1-11		2	10	400
4	23	1-12		2	11	400
5	24	3-28	W-998	2	12	400
6	25	3-29	W-998	3	1	450
7	26	3-28	W-998	3	2	350
8	27	3-10	W-34	3	3	400
9	28	3-2	W-33	3	4	400
0	29	3-1	W-33	3	5	400
1	30	1-13		3	6	400
2	31	1-14		3	7	400
3	32	1-15		3	8	400

Mise en place du contrôle de quantité sur les instruments Picarro

Pour tous les instruments Picarro, le contrôle de quantité de H_2O injectée est réalisé en créant différentes méthodes (“Methods”) sur le panneau de commande de l’échantillonneur automatique PAL-CTC ou G2000. Chaque méthode pour un volume ciblé doît être ajoutée à la série de mesures de l’échantillonneur automatique.

Par exemple, une série de mesures peut comprendre les 4 méthodes suivantes dans une seule séquence analytique, où 1.6 µL est la quantité de H_2O ciblée pour tous les échantillons (par exemple, “Method Picarro ”) :

1. 1.2 µL Amount Std. (Quantité 1 Method)	Job 1 (échantillon 1 à 1)
2. 1.6 µL Amount Std. (Quantité 2 Method)	Job 2 (échantillon 2à 2)
3. 1.8 µL Amount Std. (Quantité 3 Method)	Job 3 (échantillon 3 à 3)
4. 1.6 µL Low Std (Picarro Method)	Job 4 (échantillon 4 à 20)
5. 1.6 µL High Std (Picarro Method)	…..
6. 1.6 µL High Std (Picarro Method)	
7. 1.6 µL échantillon (Picarro Method)	
8. 1.6 µL échantillon (Picarro Method)	
9. … et ainsi de suite…	



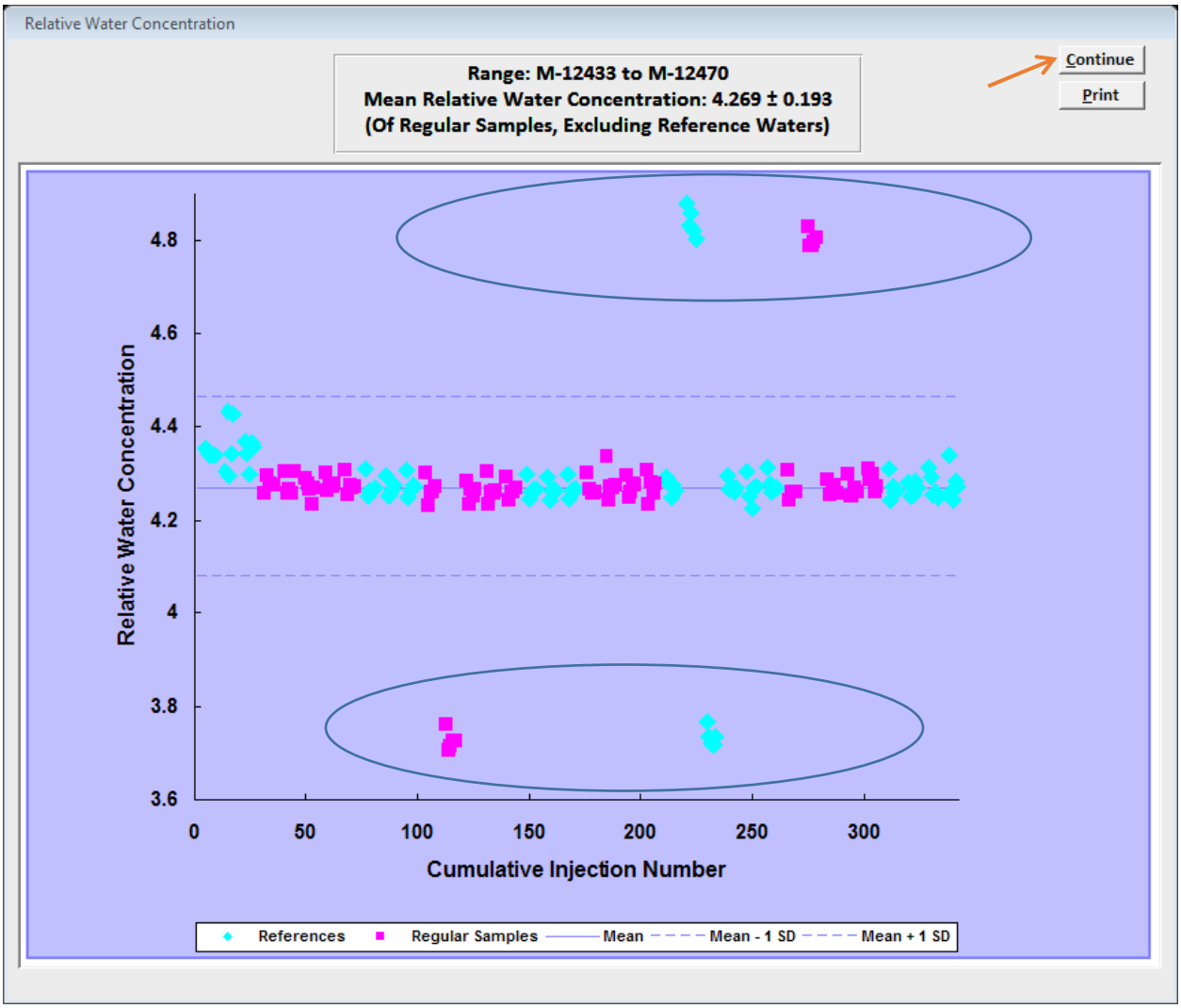
Exemple d'ajout de trois volumes d'eau différents (par exemple pour W-998) à la série de mesures sur l'instrument Picarro G2000. Chaque "method" ne modifie que la quantité d'eau injectée.

Pour importer des données à partir d'un Picarro avec des fioles de standard de contrôle quantité, suivre la même procédure que pour l'instrument Los Gatos Research, comme indiqué aux étapes ci-dessus.

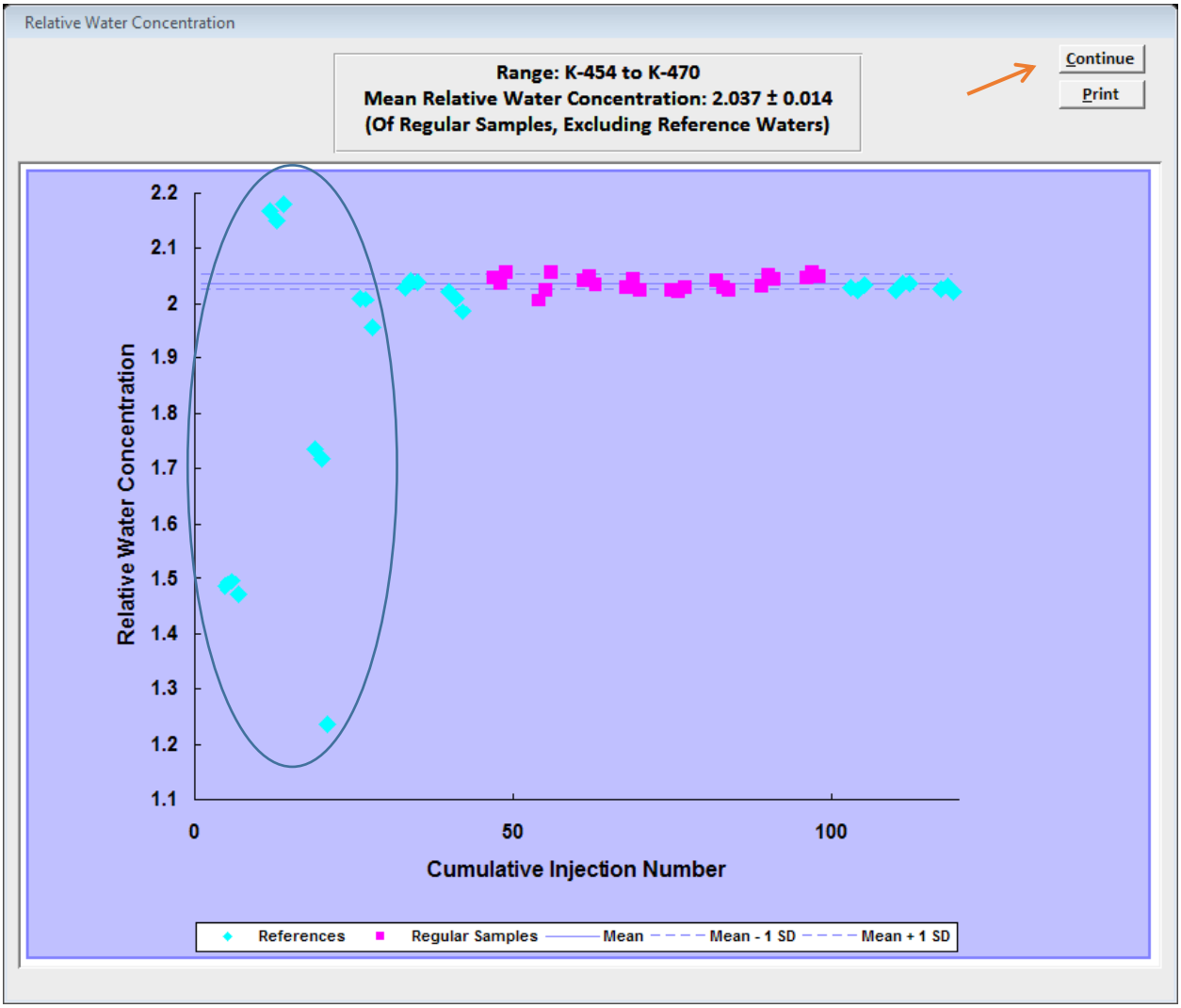
Ajustement des variations de valeur *δ* en fonction de la concentration en H_2O

La figure ci-dessous présente graphiquement le résumé des performances d'injection, avec des différences notables par rapport aux valeurs attendues. Les concentrations en H_2O du standard de contrôle sont représentées en bleu et celles des échantillons en magenta, en fonction du numéro d'injection de la série de mesures. La concentration en H_2O (pour un instrument Los Gatos Resarch) varie d'environ 3,7 à 4,8 × 10^{16} molécules de H_2O, avec une concentration cible de 4,3 × 10^{16} molécules de H_2O. Les quantités relatives d'eau dans la cavité laser indiquées sur l'axe Y seront différentes pour un instrument Picarro.

Normalement, seul le standard de contrôle quantité (par exemple W-998, en bleu) est utilisé pour les corrections de concentration. Dans l'exemple, les quantités d'injection de deux échantillons (magenta) ont également été modifiées afin de tester la qualité de la correction.



Exemple de standard contrôle quantité et d'échantillons injectés à volume variable sur un analyseur Los Gatos Research.

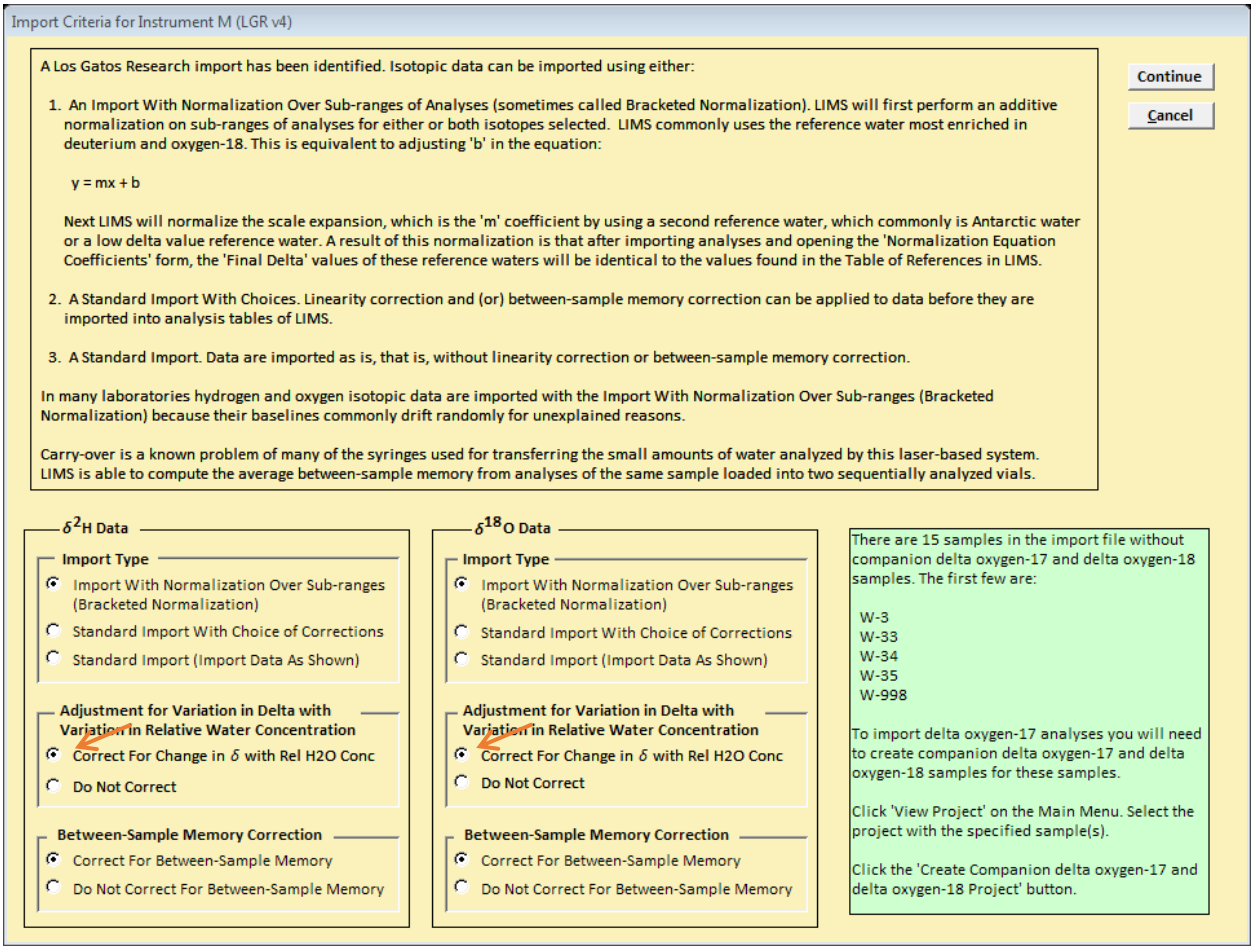


Exemple montrant les résultats de l'analyse du standard contrôle quantité placé au début de la série de mesures sur l'instrument Picarro, avec des fractions volumiques de H_2O allant d'environ 12 000 à 22 000 ppm.

Cliquer sur " Continue"...

Dans la figure ci-dessous sont affichées des options pour importer toutes les valeurs δ mesurées (δ^2H, δ^{18}O, δ^{17}O). Si δ^{17}O a été mesuré, il sera affiché dans le volet de droite. Les différentes options d'importation ont été décrites précédemment au chapitre 11.

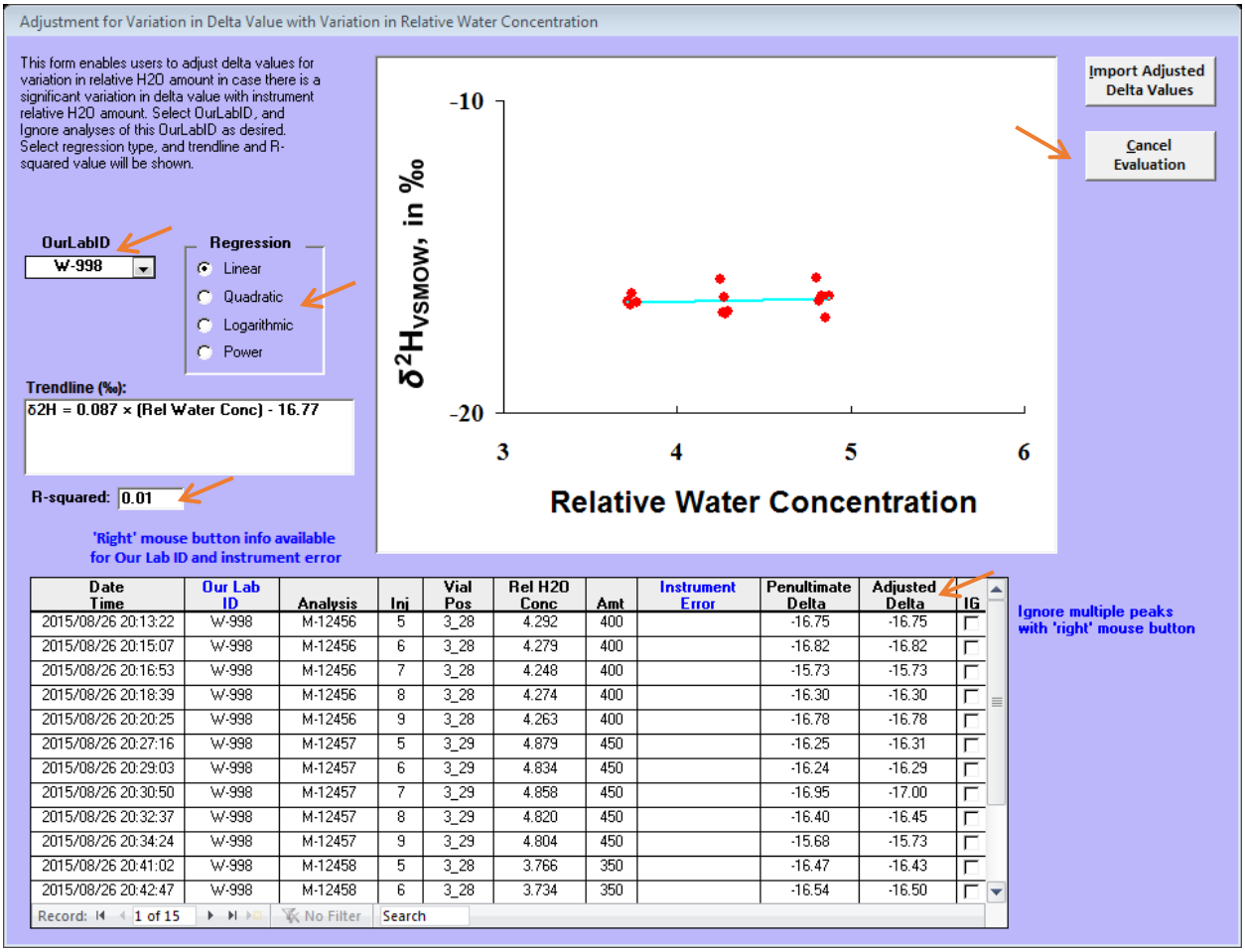
Pour activer la correction des valeurs δ en fonction de la concentration en H_2O (désactivée par défaut), cocher l'option "Correct for Change in δ with Rel H2O Conc" pour chaque δ :



Cliquer sur “ Continue”...

Ensuite, des options de modèles sélectionnables par l’utilisateur de dépendance de la valeur δ à la concentration en H_2O sont affichées, successivement pour chaque δ.

Dans la fenêtre “ Adjustment for Variation in Delta Value with Variation in Relative Water Concentration” présentée dans la figure ci-dessous, veiller à sélectionner le standard de contrôle quantité dans le champ “ Our Lab ID”. Dans cet exemple, l’ID du standard de contrôle quantité était W-998.



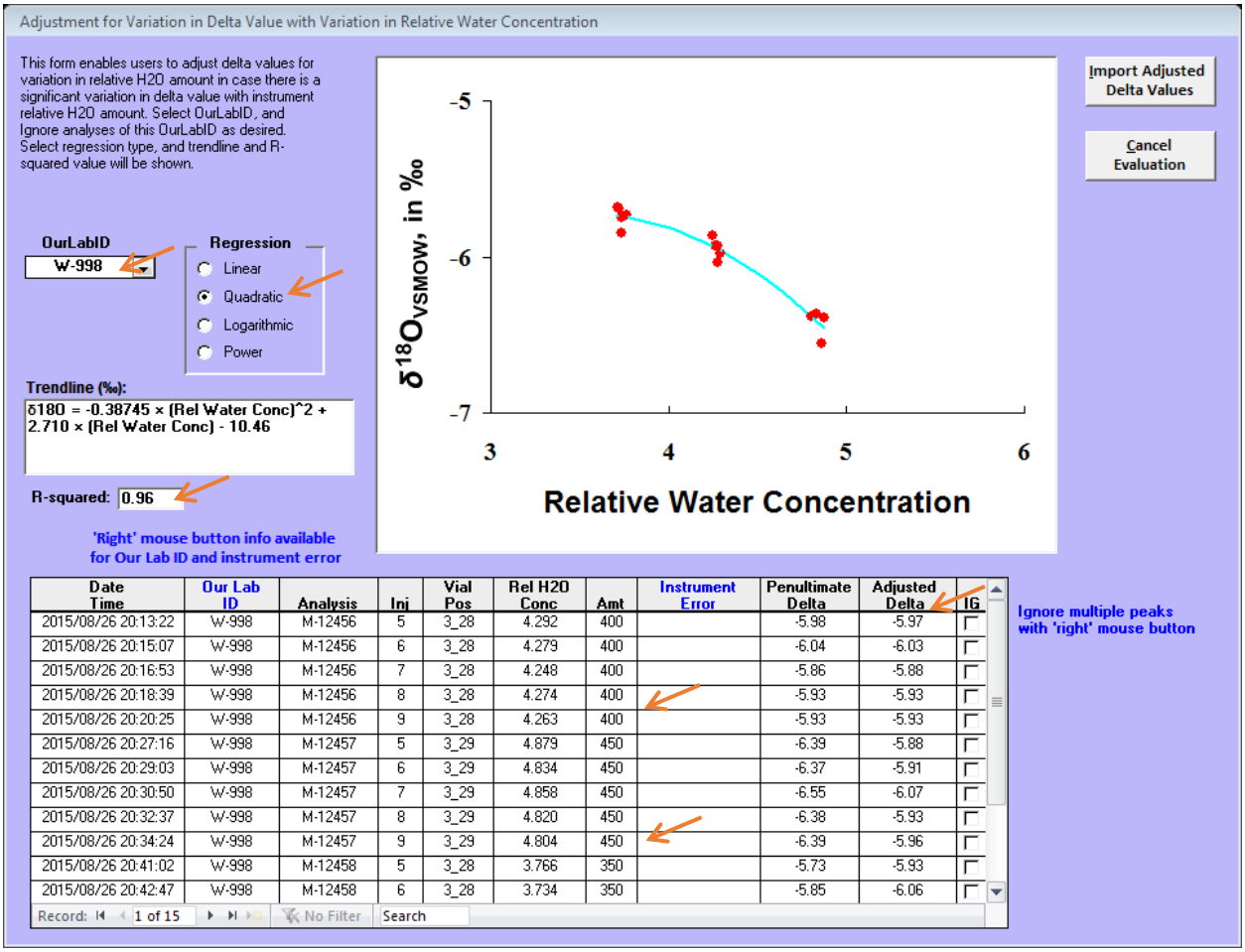
Date Time	Our Lab ID	Analysis	Inj	Vial Pos	Rel H2O Conc	Amt	Instrument Error	Penultimate Delta	Adjusted Delta	IG
2015/08/26 20:13:22	W-998	M-12456	5	3_28	4.292	400		-16.75	-16.75	☐
2015/08/26 20:15:07	W-998	M-12456	6	3_28	4.279	400		-16.82	-16.82	☐
2015/08/26 20:16:53	W-998	M-12456	7	3_28	4.248	400		-15.73	-15.73	☐
2015/08/26 20:18:39	W-998	M-12456	8	3_28	4.274	400		-16.30	-16.30	☐
2015/08/26 20:20:25	W-998	M-12456	9	3_28	4.263	400		-16.78	-16.78	☐
2015/08/26 20:27:16	W-998	M-12457	5	3_29	4.879	450		-16.25	-16.31	☐
2015/08/26 20:29:03	W-998	M-12457	6	3_29	4.834	450		-16.24	-16.29	☐
2015/08/26 20:30:50	W-998	M-12457	7	3_29	4.858	450		-16.95	-17.00	☐
2015/08/26 20:32:37	W-998	M-12457	8	3_29	4.820	450		-16.40	-16.45	☐
2015/08/26 20:34:24	W-998	M-12457	9	3_29	4.804	450		-15.68	-15.73	☐
2015/08/26 20:41:02	W-998	M-12458	5	3_28	3.766	350		-16.47	-16.43	☐
2015/08/26 20:42:47	W-998	M-12458	6	3_28	3.734	350		-16.54	-16.50	☐

Dans l'exemple ci-dessus, aucun effet significatif de dépendance de δ^2H à la quantité d'H_2O n'est observé. Le coefficient de régression R^2 est mauvais pour toutes les options d'ajustement, telles que quadratique, logarithmique ou puissance.

En règle générale, si la valeur de R^2 est < ~0,6, il ne faut pas appliquer de correction. Cette décision doit être prise par l'utilisateur. Noter que les valeurs aberrantes (par exemple, une injection affectant gravement un ajustement par ailleurs excellent) peuvent être ignorées ici en cochant les cases "IG" appropriées dans le volet inférieur.

Dans le cas de δ^2H ci-dessus, comme aucun des types d'ajustement n'est adapté, aucune correction de la dépendance de la mesure δ à la concentration en H_2O n'est appliquée. Cliquer sur "Cancel Evaluation" pour δ^2H.

Ensuite, le *LIMS pour Lasers 2015* procédera à l'affichage des résultats de l'ajustement de la dépendance de la valeur δ à la concentration en H_2O pour δ^{18}O (et ensuite δ^{17}O, le cas échéant).



Date Time	Our Lab ID	Analysis	Inj	Vial Pos	Rel H2O Conc	Amt	Instrument Error	Penultimate Delta	Adjusted Delta	IG
2015/08/26 20:13:22	W-998	M-12456	5	3_28	4.292	400		-5.98	-5.97	
2015/08/26 20:15:07	W-998	M-12456	6	3_28	4.279	400		-6.04	-6.03	
2015/08/26 20:16:53	W-998	M-12456	7	3_28	4.248	400		-5.86	-5.88	
2015/08/26 20:18:39	W-998	M-12456	8	3_28	4.274	400		-5.93	-5.93	
2015/08/26 20:20:25	W-998	M-12456	9	3_28	4.263	400		-5.93	-5.93	
2015/08/26 20:27:16	W-998	M-12457	5	3_29	4.879	450		-6.39	-5.88	
2015/08/26 20:29:03	W-998	M-12457	6	3_29	4.834	450		-6.37	-5.91	
2015/08/26 20:30:50	W-998	M-12457	7	3_29	4.858	450		-6.55	-6.07	
2015/08/26 20:32:37	W-998	M-12457	8	3_29	4.820	450		-6.38	-5.93	
2015/08/26 20:34:24	W-998	M-12457	9	3_29	4.804	450		-6.39	-5.96	
2015/08/26 20:41:02	W-998	M-12458	5	3_28	3.766	350		-5.73	-5.93	
2015/08/26 20:42:47	W-998	M-12458	6	3_28	3.734	350		-5.85	-6.06	

Pour δ^{18}O, sur l'exemple ci-dessus, une très forte dépendance de la valeur de δ à la quantité d'eau dans la cavité laser est observée. Là encore, en sélectionnant le standard de contrôle quantité approprié (W-998), il est possible de tester les options d'ajustement pour obtenir le modèle de correction de la concentration en H_2O le plus adapté.

- Régression linéaire ("Linear") : R^2 = 0.92
- **Régression quadratique ("Quadratic") : R^2 = 0.96** (meilleur ajustement, montré ci-dessus)
- Régression logarithmique ("Logarithmic") : R^2 = 0.91
- Régression puissance ("Power") : R^2 = 0.91

En choisissant le meilleur ajustement, la régression quadratique, l'équation proposée s'affiche dans le champ "Trendline"et la valeur du R^2 (0,96) dans le champ "R-squared". Le volet inférieur présente également les valeurs comparatives non corrigées δ^{18}O du standard de contrôle quantité avec des volumes injectés de 350 nL (-5,7 ‰) et 450 nL (-6,4 ‰), et les valeurs ajustées à la quantité d'H_2O normalisée (-5,9 ‰) par l'ajustement choisi par l'utilisateur.

Pour accepter le modèle de correction quadratique proposé pour $\delta^{18}O$, cliquer sur "Import Adjusted Delta Values". Cette action va maintenant importer les valeurs delta mesurées ajustées pour un traitement ultérieur.

La figure ci-dessous présente les données δ^2H et δ^{18}O. Les valeurs delta mesurées présentées ont été normalisées à une quantité constante de H_2O (seulement pour δ^{18}O dans ce cas) ; aucune autre correction, telle que l'effet mémoire inter-échantillons ou la dérive instrumentale linéaire, n'a encore été déterminée ou appliquée.

Toutefois, pour illustrer l'efficacité de la correction quantitative, il convient d'examiner les résultats suivants :

Import Criteria for Instrument M (LGR v4)

Ignore relative water concentrations and delta values as appropriate. Ignore multiple peaks with 'right' mouse button

Continue

Cancel

Analysis	Inj	OurLabID	Vial Position	Rel H2O Conc	IG Conc	δ2H	IG δ2H	δ18O	IG δ18O
12456	1	W-998	3_28		☑		☑		☑
12456	2	W-998	3_28		☑		☑		☑
12456	3	W-998	3_28		☑		☑		☑
12456	4	W-998	3_28		☑		☑		☑
12456	5	W-998	3_28	4.29	☐	-16.75	☐	-5.97	☐
12456	6	W-998	3_28	4.28	☐	-16.82	☐	-6.03	☐
12456	7	W-998	3_28	4.25	☐	-15.73	☐	-5.88	☐
12456	8	W-998	3_28	4.27	☐	-16.30	☐	-5.93	☐
12456	9	W-998	3_28	4.26	☐	-16.78	☐	-5.93	☐
12456			Means	4.27 ± 0.02	▩	-16.48 ± 0.47	☐	-5.95 ± 0.06	☐
12457	1	W-998	3_29		☑		☑		☑
12457	2	W-998	3_29		☑		☑		☑
12457	3	W-998	3_29		☑		☑		☑
12457	4	W-998	3_29		☑		☑		☑
12457	5	W-998	3_29	4.88	☐	-16.25	☐	-5.88	☐
12457	6	W-998	3_29	4.83	☐	-16.24	☐	-5.91	☐
12457	7	W-998	3_29	4.86	☐	-16.95	☐	-6.07	☐
12457	8	W-998	3_29	4.82	☐	-16.40	☐	-5.93	☐
12457	9	W-998	3_29	4.80	☐	-15.68	☐	-5.96	☐
12457			Means	4.84 ± 0.03	▩	-16.30 ± 0.45	☐	-5.95 ± 0.07	☐
12458	1	W-998	3_28		☑		☑		☑
12458	2	W-998	3_28		☑		☑		☑
12458	3	W-998	3_28		☑		☑		☑
12458	4	W-998	3_28		☑		☑		☑
12458	5	W-998	3_28	3.77	☐	-16.47	☐	-5.93	☐
12458	6	W-998	3_28	3.73	☐	-16.54	☐	-6.06	☐
12458	7	W-998	3_28	3.72	☐	-16.41	☐	-5.91	☐
12458	8	W-998	3_28	3.72	☐	-16.48	☐	-5.89	☐
12458	9	W-998	3_28	3.74	☐	-16.19	☐	-5.96	☐
12458			Means	3.74 ± 0.02	▩	-16.42 ± 0.14	☐	-5.95 ± 0.07	☐
12459	1	W-34	3_10		☑		☑		☑

δ^2H and δ^{18}O

Ref for Additive Normalization: W-34

Reference for Scale Expansion: W-33

Malgré la large gamme de volumes d'injection utilisés, qui se traduit par une fourchette de 3,7-4,8 en concentrations relatives en H_2O, les résultats des mesures normalisées pour la quantité de H_2O pour le standard de contrôle quantité (W-998) ont donné la même valeur δ de -5,95 ‰, alors que les valeurs non corrigées pour la quantité de H_2O différaient de manière inacceptable de plus de 0,5 ‰.

Cliquer sur " Continue"...

Toutes les corrections d'effet mémoire inter-échantillons, et de normalisation des données du *LIMS pour Lasers 2015* peuvent désormais être appliquées. Voir le chapitre 11.

Attention : Faire varier les quantités d'H_2O injectées entraînera des avertissements à l'importation sur le manque de régularité du rendement en eau (par exemple, le LIMS ne peut pas distinguer des variations liées à une défaillance de la seringue de celles faites délibérément), et signalera des valeurs de variance élevées dans le tableau récapitulatif des importations. Ces avertissements peuvent être ignorés.