



兰州大学西部环境教育部重点实验室

TC/EA-IRMS培训和操作 使用说明手册

负责人：陈亚东

联系电话：13919079542



特别声明

本材料所列出的有关仪器的操作方法和实验步骤，仅用于西部环境教育部重点实验室内部学生上机前的培训材料，不作为同类仪器操作的指导教程，任何单位或个人不得擅自转载或发表，利用本材料操作仪器发生的人身伤害和仪器损坏问题，本实验室和作者本人不承担任何责任，特此声明。



目录

- 基本介绍
- 工作原理
- 外观结构示意图
- 操作步骤



基本介绍

- 中文名称：Delta V-稳定同位素质谱仪
- 英文名称：Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer
- 所属分支实验室：地球化学实验室
- 型号：Delta V Plus
- 价值：310万
- 制造商：Thermo Fisher Scientific(Bremen)GmbH
- 仪器功能：双路进样模式可实现对气体样品C、H、N、O同位素分析，配置TC/EA高温裂解装置可实现固体有机样品H、O同位素分析
- 预约类型：提前预约
- 仪器位置：兰州大学本部西校区祁连堂209



工作原理

固体有机化合物样品包裹在银杯中，由固体自动进样器送入仪器所配置的外设装置高温裂解元素分析仪TC/EA的反应管中，有机样品在碳环境的反应管中在1400°C左右的高温下裂解成CO等气体，经GC柱分离后，通过专门的接口装置（Conflo IV）由载气（He）导入质谱仪的离子源。

气体样品在离子源中由电子轰击电离成不同质量数的分子离子



离子经离子源提取、聚焦、狭缝加速送入质量分析器分离，由不同质量数的法拉第杯接收，再经放大，模数转换等得到最终测量结果。



外观结构示意图





开启主机电源



- 仪器后面板上的Main Switch开关扳至水平位置开机。
- 仪器、TC/EA、电脑、空压机均由UPS供电。
- 只有开启主机电源才能为这些设备供电。
- 仪器通电后，主面板上的Connection LED灯黄亮。



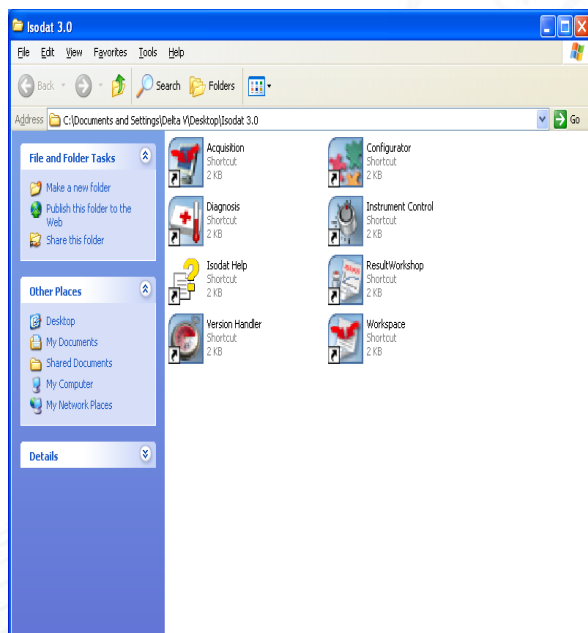
开启空压机



- 把控制器开关由O(FF)位转到I(Auto)位
- 检查压缩机头油位指示应在一半高度左右
- 当压力表I级（接罐体）达到8.0bar
II级（接调节器）达到4.0bar时
- 把图中红色气阀扳到与管道平行位置打开气阀



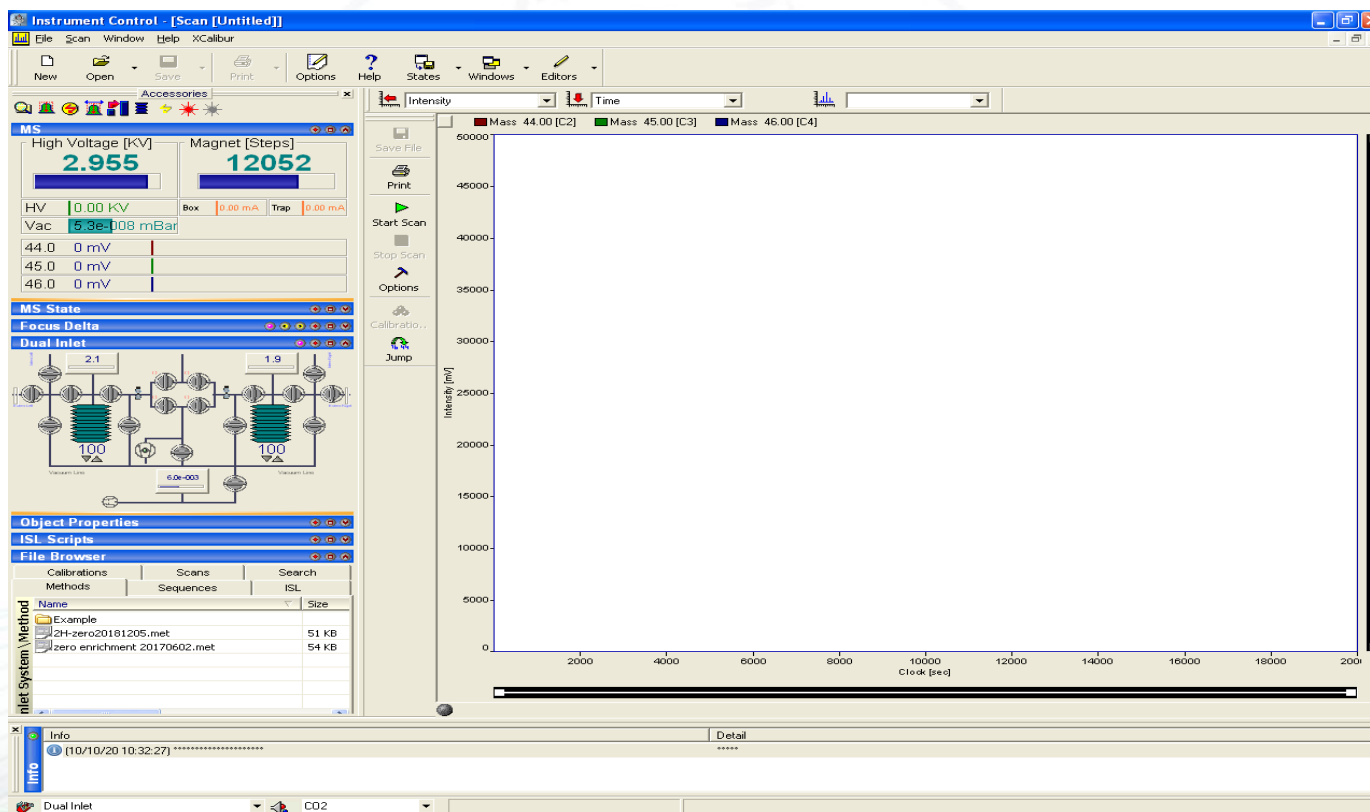
开启计算机及控制软件



- 开计算机，确认Windows工作正常
- 双击桌面上的ISODAT3.0文件夹
- 双击Instrument Control图标打开控制软件
- 仪器前面板上的Connection LED灯变绿



开启计算机及控制软件





启动主分子泵



- 压下主机前面控制板的Main Pumps电源开关,
- 按钮左侧的Main和Secondary LED灯黄亮
- 约2~3分钟后, 上两个灯变绿, Vacuum黄灯亮, 表明分子泵启动正常
- 约5分钟后, Vacuum灯变绿, 真空度达到 3.5×10^{-6} mbar, Voltage和Emission黄灯亮

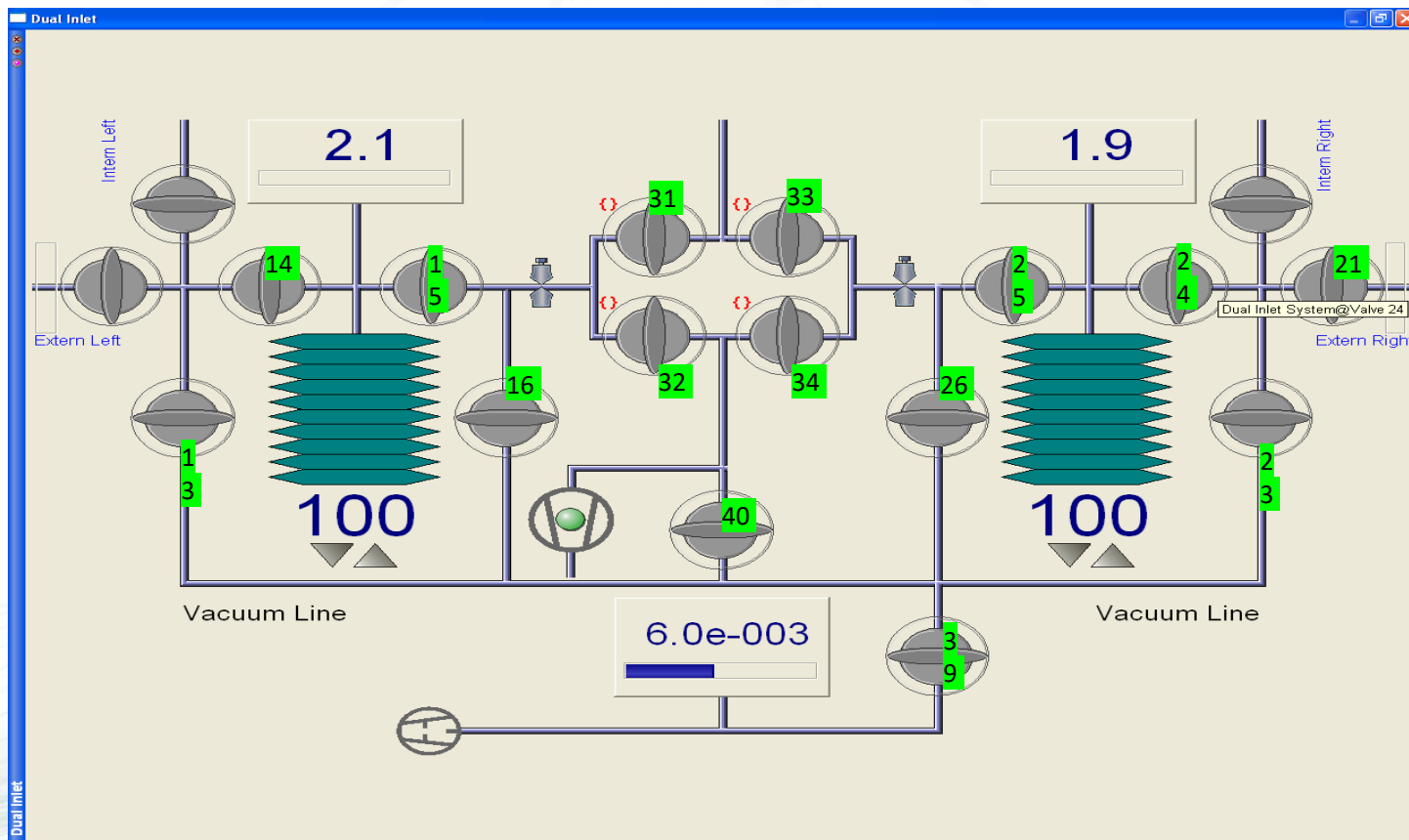


启动双路分子泵

- 压下主机前面板下排的Inlet启动，按钮左侧的Inlet黄灯亮。
- 约2~3分钟后，Inlet灯变绿，表明分子泵启动正常。
- 在Instrument Control界面的Dual Inlet窗口中，点击打开13#、14#、15#、16#和23#、24#、25#、26#阀门。
- 先打开39#阀粗抽，待两Bellow压力接近零时打开40#阀，39#阀自动关闭。
- 前级真空达到约 5×10^{-3} mbar时，关闭13#、14#、16#和23#、24#、26#阀，打开32#、34#阀持续抽真空。



启动双路分子泵





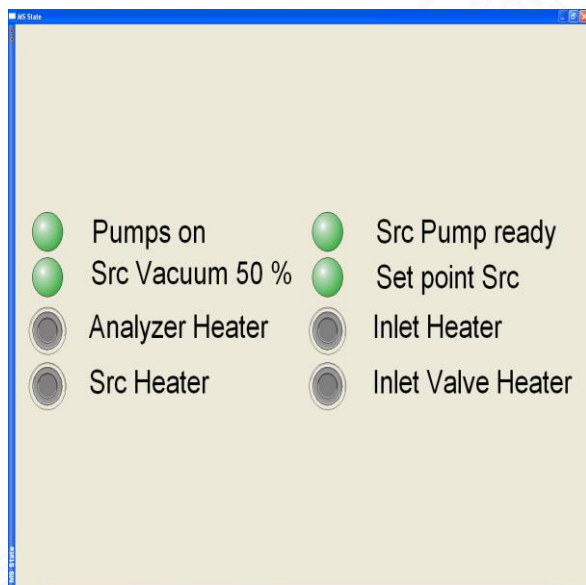
观察真空度水平

High Voltage [KV]		Magnet [Steps]	
2.955		12052	
HV	0.00 KV	Box	0.00 mA
Vac	5.4e-008 m	Trap	0.00 m
44.0	0 mV		
45.0	0 mV		
46.0	0 mV		

- 在Instrument Control界面下的Accessories栏目下的MS窗口中，查看Vac条目显示的数值
- 通常在开泵的1小时后，Vac即可达到 9.9×10^{-7} mbar
- 持续抽真空10~24小时。在Vac的值达到 $1 \sim 2 \times 10^{-7}$ 至 9.9×10^{-8} mbar时，按下条执行



分析器及离子源加热除杂



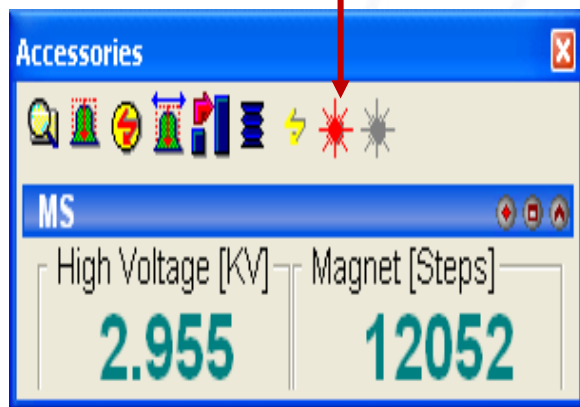
- 在Instrument Control界面下的Accessories栏目下的MS State窗口中，点亮Analyzer Heater和Src Heater开始加热。
- 分析器加热会在48小时后自动关闭。
- 完成一个小时加热除杂后，真空度达到 5×10^{-8} mbar左右48，若未达到，则再执行一个48小时加热除杂，如此反复，直至真空度达到要求。



打开灯丝



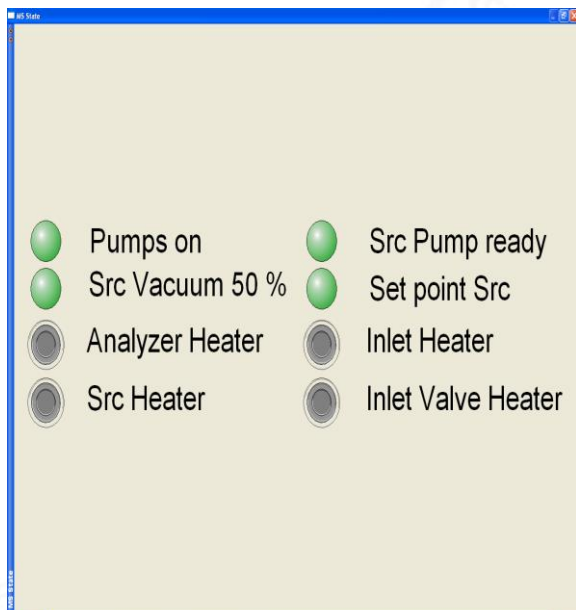
Source on



- 在Instrument Control界面下的Accessories栏目下的工具栏中点击Source on按钮
- 仪器前面板上的Voltage和Emission灯变绿
- MS窗口中，HV、Box和Trap电流显示数值
- 通常开灯丝后需预热1小时



检查仪器本底



➤ 在MS State窗口中点击Src Heater使其变灰
关闭离子源灯丝加热

➤ 稳定约2小时后，背景应达到

44	45	46	18
<10mv	<10mv	<10mv	<100mv

➤ 若水的本底没有达到要求，可再执行加热
除杂



双路进样系统充气

- 给样品瓶中充入适量CO₂气体（注意先吹扫干净）。
- 把样品瓶放到右侧进样器（注意不要拧的太紧）。
- 在Dual Inlet窗口中先关闭所有阀，打开39#阀和23#阀，然后打开21#阀，粗抽进样口管道，2分钟后转到40#阀打开（39#关闭）继续抽2~5分钟后关闭所有阀。
- 打开样品瓶上端旋钮开关（注意不要太松致大气漏入），打开21#阀紧接着关闭，打开24#阀使气体进入右Bellow（Bellow需保持未压缩状态），平衡后关闭。
- 打开15#、16#和25#、26#阀使两边Bellow平衡后关闭阀门。
- 观察Bellow压力：50mbar,如不够则按上述步骤反复进样。



双路进样系统加热除杂



- 在MS State窗口中点击Inlet Heater打开加热（按钮变绿）
- 打开仪器前面右下小门，把毛细管加热电源的开关打开加热，加热约30~60分钟后关闭加热
- 同上位置把标注SA/ST插座上的开关拨到上位（灯亮），打开加热，加热约1~2小时后关闭加热
- 保持15#、25#、32#、34#阀门打开状态
- 抽空放入的气体，保持15#、25#、32#、34#阀门打开状态，继续抽真空



检查双路进样系统本底



- 分别打开31#和33#阀门，观察左、右 Bellow的本底水平，应与仪器本底水平相当或略高。
- 若本底水平差，可对Changover阀加热除杂（方法同上），只是标注CO的插座上打开加热。



打开采集窗口



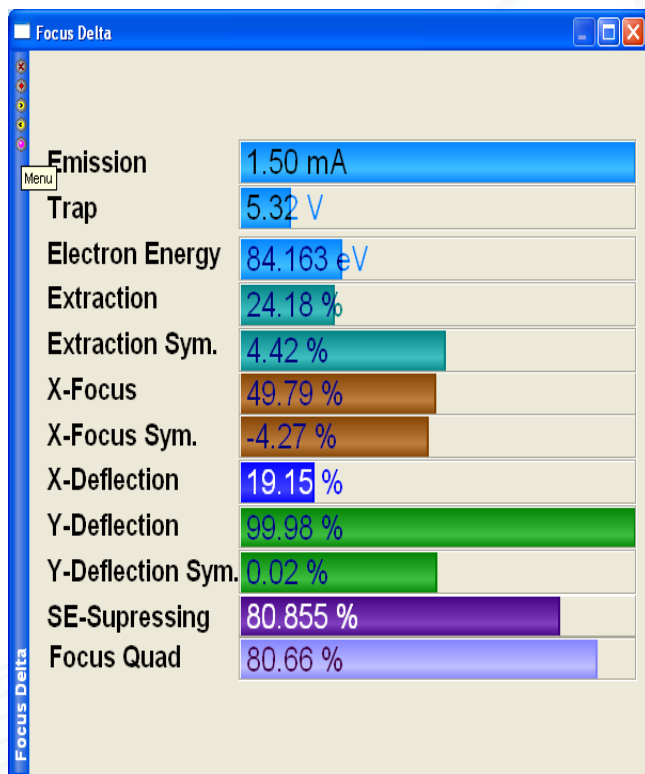
在Isodat.3.0文件夹中双击Acquisition图标，打开采集软件

The screenshot displays the Isodat Acquisition software interface. The main window, titled 'Isodat Acquisition - Sequence1', features a menu bar (File, Acquisition, Help, XCalibur) and a toolbar with icons for New, Open, Save, Print, Options, Help, States, Windows, and Editors. On the left side, there are several panels: 'MS' (Mass Spectrometer) settings showing High Voltage [kV] at 2.955 and Magnet [Steps] at 12052; 'MS State' with expandable sections for Focus Delta, Dual Inlet, Object Properties, Sequence Scheduler, ISL Scripts, and File Browser; and a 'File Browser' showing a tree view of methods under 'User\Dual Inlet\System\Method\Example'. The main area contains a table of acquisition sequences. A smaller 'Sequence1' window is overlaid on top, showing a detailed view of the first two rows of the table.

Row	Identifier 1	Identifier 2	Comment	Preparation	Method
1	1	2020.10.10	cylinder Gas	99.995	zero enrichment 20170602.met
2	2	2020.10.10	cylinder Gas	99.995	zero enrichment 20170602.met
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					



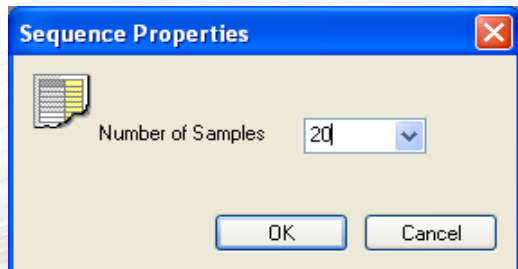
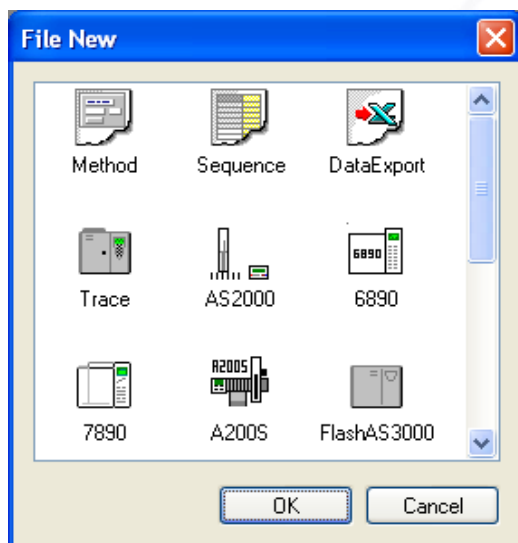
聚焦离子源



- 在两个Bellow中注入等量的CO₂气体，使44的离子数能保证在3000mv以上。
- 打开31#或33#阀，使气体注入离子源。
- 点击工具栏下的Center Scan执行峰中心扫描。
- 在Accessories下的Focus Delta窗口中点击Menu→Autofocus执行自动聚焦。
- 完成后点击Menu →Pass to Gasconfiguration。



编辑双路进样on/off试验的序列



- 在工具栏中点击New按钮，在弹出的File New中点击Sequence OK
- 在弹出的Sequence Properties框中输入所测样品个数
例：Number of Samples: 20 点击OK确认
- 在弹出的Sequence表中输入相应的识别样品的内容
- 点击Method下的按钮，在下拉菜单中选择方法
例：Zero enrichment 20170602.met



编辑标准on/off试验的序列

The screenshot displays the Isodat Acquisition software interface. The main window is titled "Isodat Acquisition - Sequence1". On the left, there are several panels: "MS" showing High Voltage [kV] at 2.955 and Magnet [Steps] at 12052; "MS State" with various parameters like Focus Delta, Dual Inlet, Object Properties, Sequence Scheduler, and ISL Scripts; and a "File Browser" showing a list of methods under "User: Dual Inlet System \Method\Example".

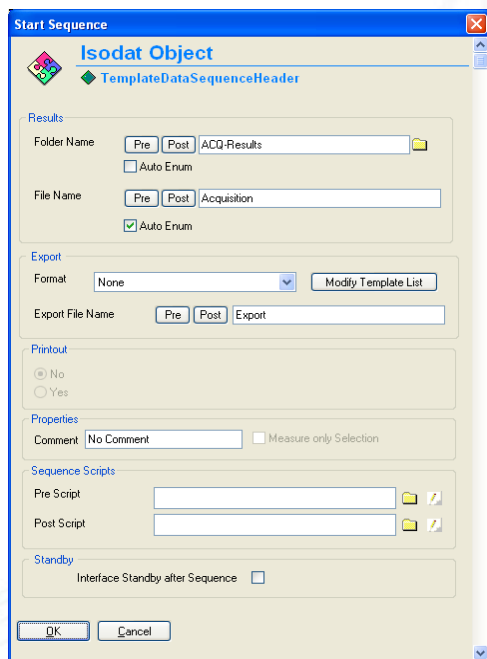
The central "Sequence1" window is a table editor with the following data:

Row	Start	Stop	Insert	Delete	Options	Auto Sort	Reset Error..	Identifier 1	Identifier 2	Comment	Preparation	Method
1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	1	20201010	cylinder Gas	00.005	zero enrichment 20170602.met
2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	2	20201010	cylinder Gas	00.005	zero enrichment 20170602.met
3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
6	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
7	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
8	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
9	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
10	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
11	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
12	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
13	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
14	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
16	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
17	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
18	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
19	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
20	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					

At the bottom, there is an "Info" panel showing the date and time: (10/13/20 16:50:42).



开始on/off试验

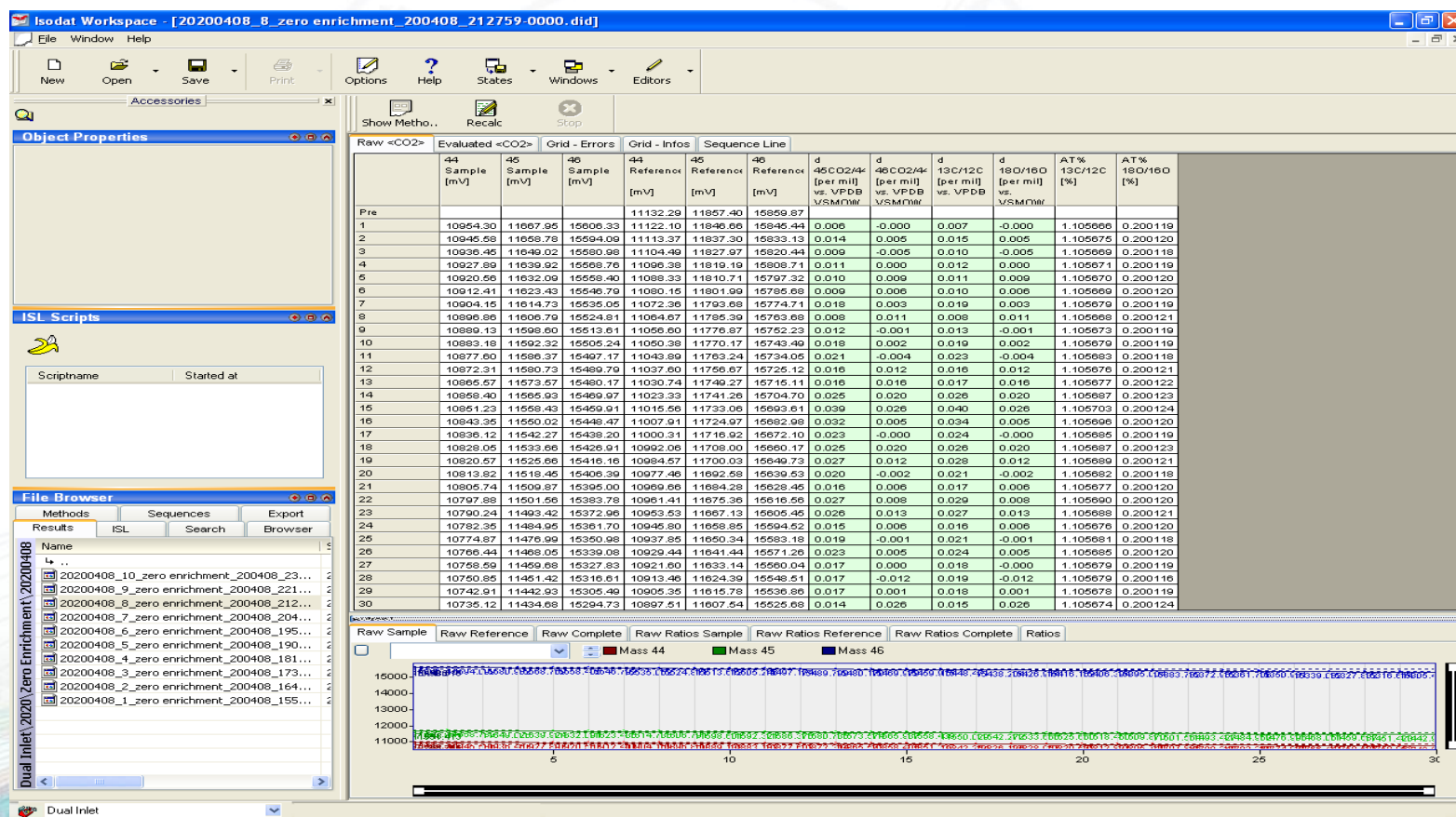


- 序列表中确信没有拉兰选择的行。
- 确认双路进样系统15#、25#阀处于打开状态。
- 点击Start按钮，弹出Save As，保存序列则点击Save，不保存则点击Cancel。
- 弹出Start Sequence，输入文件名、文件夹，点击OK
- 仪器会自动完成所有样品。



打开数据处理软件

在Isodat 3.0文件夹中双击Workspace图标打开Isodat Workspace





双路进样on/off结果分析

- 在Isodat Workspace界面下的File Browser窗口中，选择Results标签，在目录中找到要打开的文件，双击打开
- 点击Evaluated<CO2>,查看给出的Std.Devi标准偏差值
- 标准偏差应优于仪器指标： $\delta^{13}\text{C}$ 0.015‰
 $\delta^{18}\text{O}$ 0.030‰



测量模式转换到连续流模式

- 在Isodat Acquisition界面下最下边点击左角框的▼下拉钮，在弹出的目录中选择配置好的模式 例：TC/EA Solid AS。
- 在上条相同位置点击右框的▼下拉钮，在弹出的目录中选择CO。
- 当前采集窗口界面已发生了变化。



测量模式转换到连续流模式

The screenshot displays the Isodat Acquisition software interface, which is used for controlling and monitoring analytical instruments. The interface is divided into several panels:

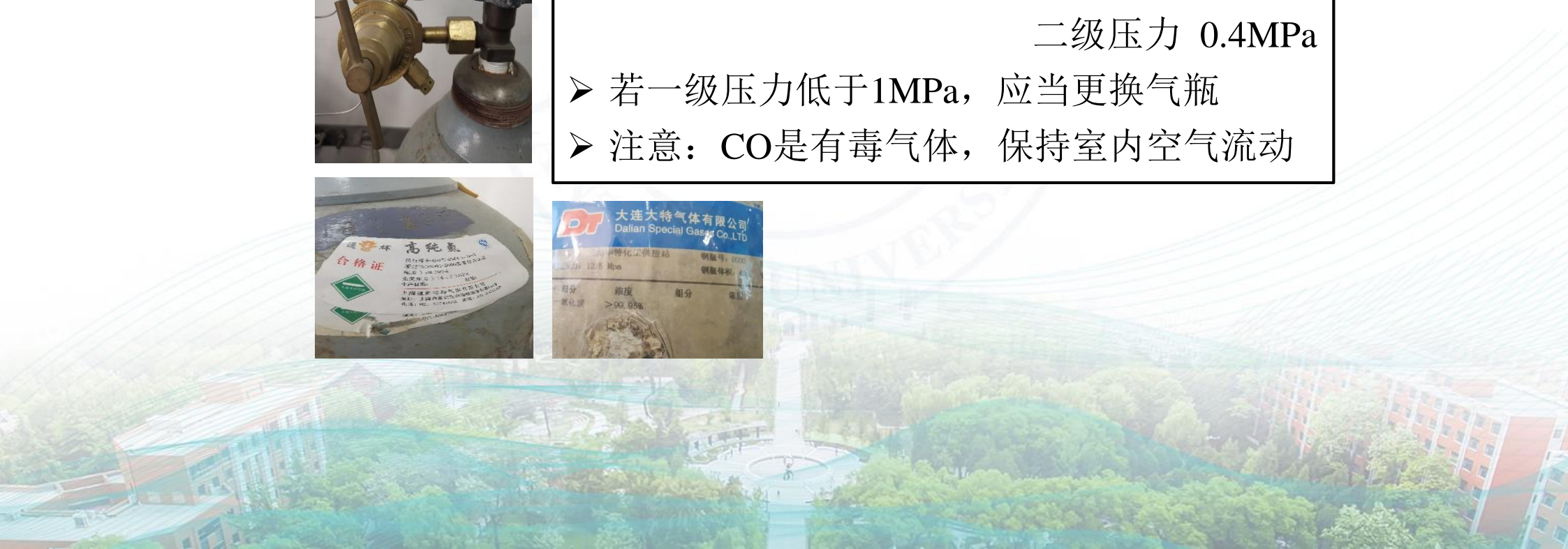
- MS (Mass Spectrometry) Panel:** Shows parameters such as High Voltage [kV] (2.969), Magnet [Steps] (9300), HV (0.00 kV), Vac (4.6e+008 mBar), and various detector voltages (28.0, 29.0, 30.0 mV).
- MS State Panel:** Displays the status of various components, including Pumps, Sro Vacuum, Analyzer Heater, Sro Heater, Sro Pump, Set point Sro, Inlet Heater, and Inlet Valve Heater.
- Focus Delta and TC EA Node Panels:** Provide additional system status and control options.
- Start Sampler Button:** A large circular button labeled "Start Sampler" is prominently displayed.
- Object Properties, Sequence Scheduler, ISL Scripts, and File Browser Panels:** Offer advanced configuration and file management capabilities.
- ConFlo IV Diagnosis Panel:** A detailed diagnostic interface showing the status of various components, including Sample (MS Cap., HF Cap., Split), Reference Capillary (Ref I, Ref II), Sample Ports (LF, HF I, HF II), Reference Inlet (Ref-I 1, Ref-I 2, Ref-I 3, Ref-II 1, Ref-II 2), Sample Dilution (1, 2, 3), Reference Dilution (1, 2, 3, 4, 5), and Trigger (Start Sampler).
- ConFlo IV Interface Panel:** Provides control for dilution and gas flow, with fields for Sample Dilution (0%) and Reference Dilution (0%), and buttons for Ref I Status (H2, NO-N2O, SO2 SO) and Ref II Status (CO, CO2).
- Info Panel:** Displays system messages, including an acquisition warning and a sequencer completion message.



打开钢瓶气



- 载气He 调节压力至：一级压力 $>1\text{MPa}$
二级压力 0.4MPa
- 参考气CO：调节压力至：一级压力 $>1\text{MPa}$
二级压力 0.4MPa
- 若一级压力低于 1MPa ，应当更换气瓶
- 注意：CO是有毒气体，保持室内空气流动





TC/EA开机



- 把仪器背面的电源开关拨到“**I**”位开机
- 两个温度控制器显示室温
- 旋转Carrier使载气压力调到1.0bar，听到“噙”声表示加热回路接通，若未听到则继续调大气压，之后回调压力即可
- 旋转Purge使吹扫气压力达到1.0bar



TC/EA升温除杂，GC300°C下过夜

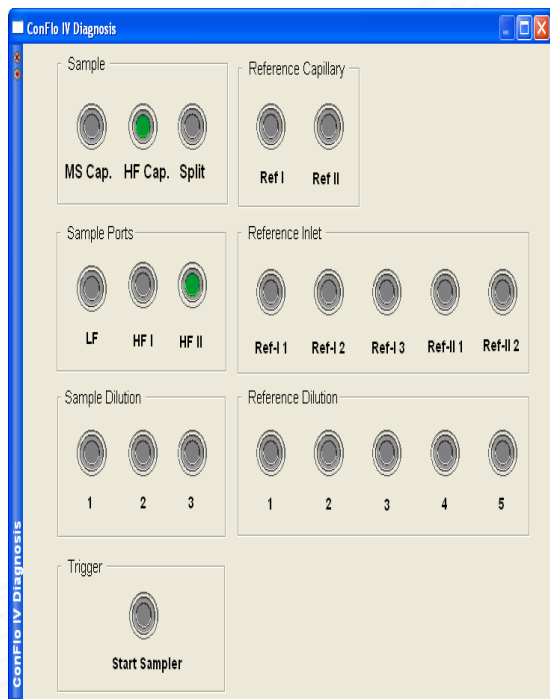


- 温度控制器上压两下P键，指示SP时压△键调节其温度，调好温度后再压两下P键确认
- 按下列顺序对反应管和色谱柱分别升温，温度平衡一会儿（300°C/小时）再进行下一步升温

	GC	Reactor
初始值	20	20
第一次	50	100
第二次	150	300
第三次	300	600



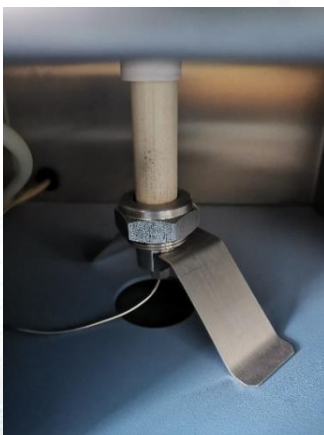
Open Split除杂



- 点开并确认HF Cap绿亮，TC/EA进入Conflo的毛细管打开。
- 点开并确认HF II绿亮，样品端进入Open Split毛细管打开。
- 点开并确认Ref-II绿亮，参考端进入Open Split毛细管打开。
- 通过气体流动达到毛细管及Open Split除杂的目的。



TC/EA检漏



- 执行简单检漏以判断反应管是否漏气。
- 在TC/EA前面板调节Carrier旋钮，观察压力表的压力也应相应上升。
- 若感觉有漏，则用手紧固（已升温600°C，要格外小心）反应管上、下两端螺母。
- 若仍感觉有漏，则考虑更换密封O圈。



检查并调节Conflo IV气体压力



- 载气He气压力：1.0bar
- 参考器CO气压力：1.2bar（参考气的压力可按离子流需求适当调低或调高）
- 目的是开针阀前确保大气不会进入仪器



开针阀及其加热除水



- 提升Reactor温度到900°C，降低GC温度到150°C，平衡1小时。
- 关闭离子源灯丝。
- 缓缓打开针阀，拧到头再回调半圈。
- 开针阀的同时密切关注仪器主真空Vac的值应很快达到 1.3×10^{-6} mbar。
- 在MS State窗口点击Inlet Valve Heater使其绿亮，对针阀加热除水至少12小时以上（针阀由于其结构特点容易堆积冷凝水）。



观察除水情况



- 确认Src加热一直是打开的。
- 打开离子源灯丝确认无误后稳定1小时。
- 在中心杯把质量调为18，执行峰中心。
- 观察水的背景在针阀加热打开的状态下应低于5000mv。
- 若未达到则可对GC柱再次升温到300°C过夜。



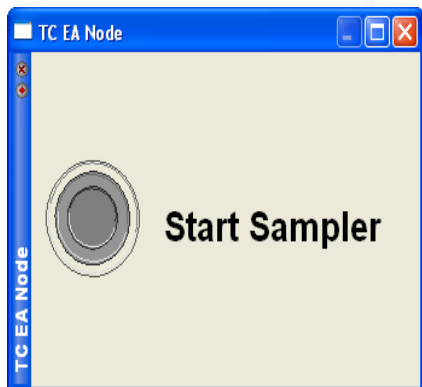
TC/EA升温到工作温度并观察仪器背景

- 把Reactor升温到1380°C，GC降温到70°C。
- 关闭针阀加热，等待其彻底冷却（4小时以上）。
- 提升Purge压力到大于1.5bar。
- 预期的仪器背景值应满足：

18	28	29	30
<2000mv	<200mv	<200mv	<200mv



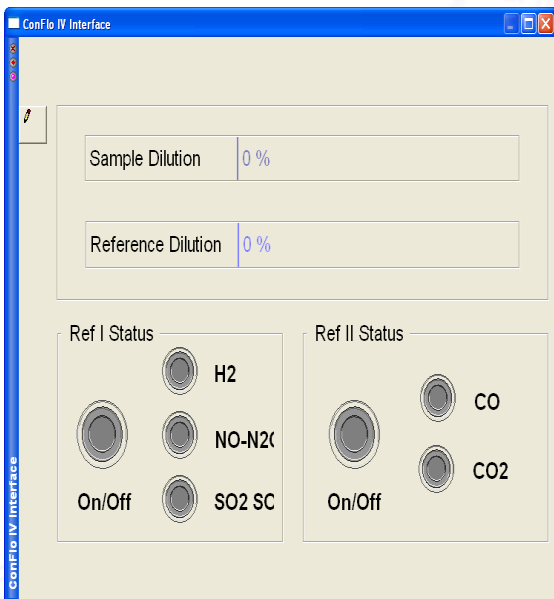
固体自动进样器检漏



- 若仪器背景未能达到预期的数值，可考虑对固体自动进样器检漏。
- 在TC EA Mode窗口点击Start Sampler按钮使其变绿，固体自动进样器会前进一位，再次点击按钮使其变灰。
- 观察质量28的背景变化不应超过20mv。
- 若背景值超过预期值的1.5倍，增加Purge压力重复测试。
- 若提高Purge压力无效，则可用Ar气吹扫检漏。
- 必要时更换自动进样器推样杆的密封O圈。



聚焦离子源



- 在Conflo IV Interface窗口中点击RefIIStatus中的on/off按钮，使其变绿。
- 观察28、29、30的离子数，执行峰中心。
- 在Focus Delta窗口下执行离子源自动聚焦。
- 可根据要求的离子数范围适当调节参考气的压力。
- 完成后再次点击on/off按钮使其变灰，关闭进气。



执行on/off测试



- 按前述方法编辑序列。
- 注意：测试个数可延长到1~2天的数量，此过程可使工作温度下的仪器充分平衡。
- 方法选择各有不同：例：CO-zero20170705。
- 确认仪器状态无误后点击Start开始测试。

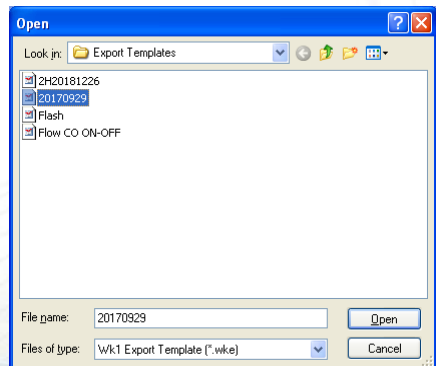
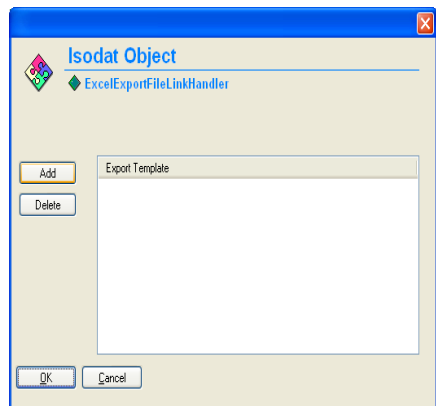


连续流模式下的on/off结果分析

- 确认测试稳定后的数值进行分析。
- 在Workspace打开相应的文件计算标准偏差。
- 结果应满足性能指标： $\delta^{13}\text{C} < 0.06\text{‰}$
 $\delta^{18}\text{O} < 0.08\text{‰}$



外精度测试



- 称取适量（例0.35mg）标准品（IAEA-601）20个，包裹在银杯中（注意不要漏了）。
- 参考气压力调节至与样品CO₂离子数相近的水平。
- 按前述方法编辑序列，注意要输入样品重量，方法各存不同，例：CO-18O₂。
- 按编辑好的序列对应的把样品放入自动进样器中。
- 点击开始，注意还要选择输出模板，使结果同时输出于 Excel表，点击Modify Template List→Add，选择编辑的模板，例：20170929→Open，点击OK。



外精度结果分析

- 在Excel表中查看所有标准值
- 在Formulas标签下点击fx，选择STDEV→OK
- 拉选要计算的数值，点击OK
- 标准偏差应优于性能指标： $\delta_{18O} < 0.4\%$



分析样品要求及称取

- 因TC/EA 是碳环境下把有机化合物样品高温裂解成CO 实现氧同位素测量。
- 所以样品要求纯有机化合物，例：纤维素、骨胶原等。
- 为保证测试精度，要求所测样品的离子数接近，若不知样品中的氧含量，可做两个试样确定。
- 称取时前10个标样，以后每隔8个测试样跟随2个标样。



样品测试



- 按前述方法编辑序列。
- 按照编辑的序列把样品对应放于样品盘内，切勿放错了。
- 重要的是方法不要选错了，记得选择模板。
- 测试完成后利用标准值对所测样品数据校准。



仪器关机步骤



- 关闭离子源灯丝，关闭针阀，降低Purge气体到0.2bar。
- 分段对TC/EA降温 Reactor: 1380→900→600→300→20
GC:70→50→20。
- 降低载气到0.2bar，关闭TC/EA电源，关钢瓶气。
- 关闭主分析器和双路进样分子泵，听到放气声后确认正常。
- 退出所有打开的Isodat 3.0工作软件，关闭计算机。
- 即使仪器关机了，也不要停空压机，由于关机状态默认所有仪器内的阀门是关闭状态，所以也不要关闭主机电源。