



# 兰州大学西部环境教育部重点实验室

## EA-IRMS培训和操作 使用说明手册

负责人：张平宇

联系电话13893634387



# 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：稳定同位素比质谱仪
- 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：MAT253
- 价值：443万
- 制造商：美国Thermo Fisher Scientific(Bremen)GmbH公司
- 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Kiel IV碳酸盐分析仪可实现固体无机样品C、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208



# 工作原理



固体无机碳酸盐样品放在样品瓶中，由仪器所配置的外设装置碳酸盐分析仪Kiel IV中的自动样品转盘确定测样位置， $\text{H}_3\text{PO}_4$ 滴入样品瓶中在 $70^\circ\text{C}$ 的温度下反应生成 $\text{CO}_2$ 等气体，液氮冷冻纯化分离后，通过毛细管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。



# 外观结构示意图





# 开启主机电源



- 仪器侧面板上的Main Switch开关扳至ON位置开机
- 仪器、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POWER灯绿亮



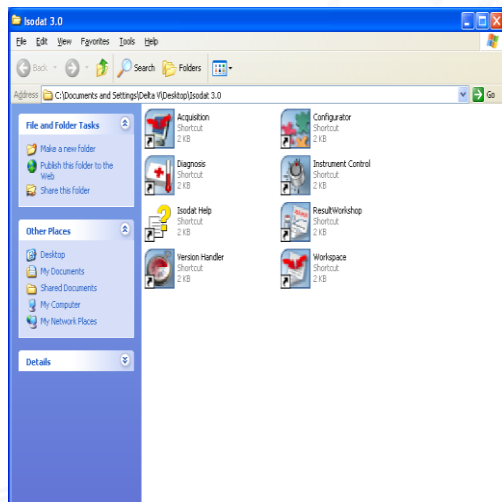
# 开启空压机



- 把控制器开关由O(OFF)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



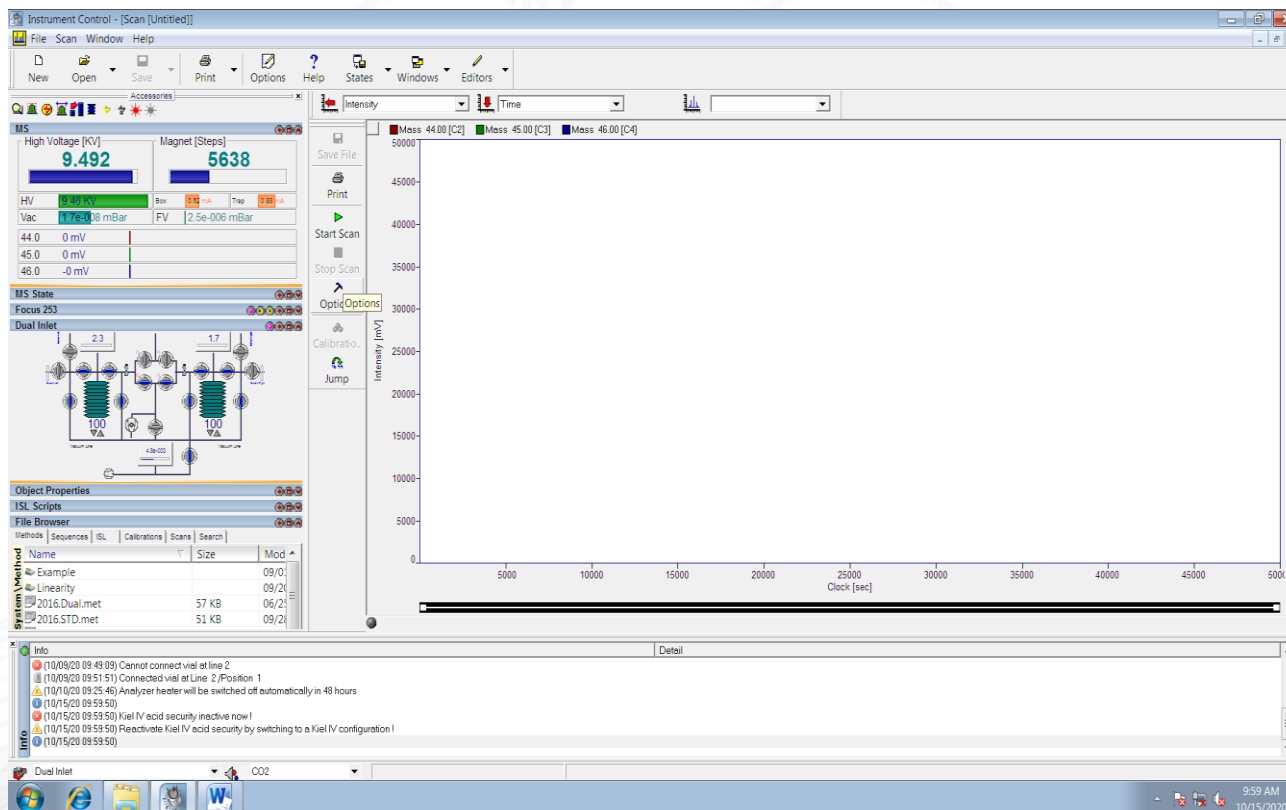
# 开启计算机及控制软件



- 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HOST CONNECTION灯  
绿亮

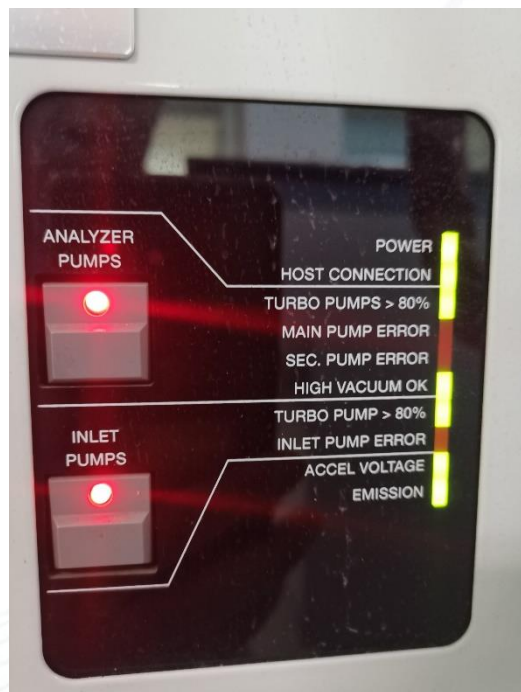


# 开启计算机及控制软件





# 启动分子泵



- 压下主机前面板上的ANALYZER PUMPS按钮启动主泵，按钮上的LED灯红亮
- 压下主机前面板上的INLET PUMPS按钮启动双路进样分子泵，按钮上的LED灯红亮
- 当两组的TURBO PUMPS>80%LED绿亮时，分子泵启动正常
- 当分析器真空度达到约 $3.5 \times 10^{-6}$ mbar后,HIGH VACUUM OK LED绿亮

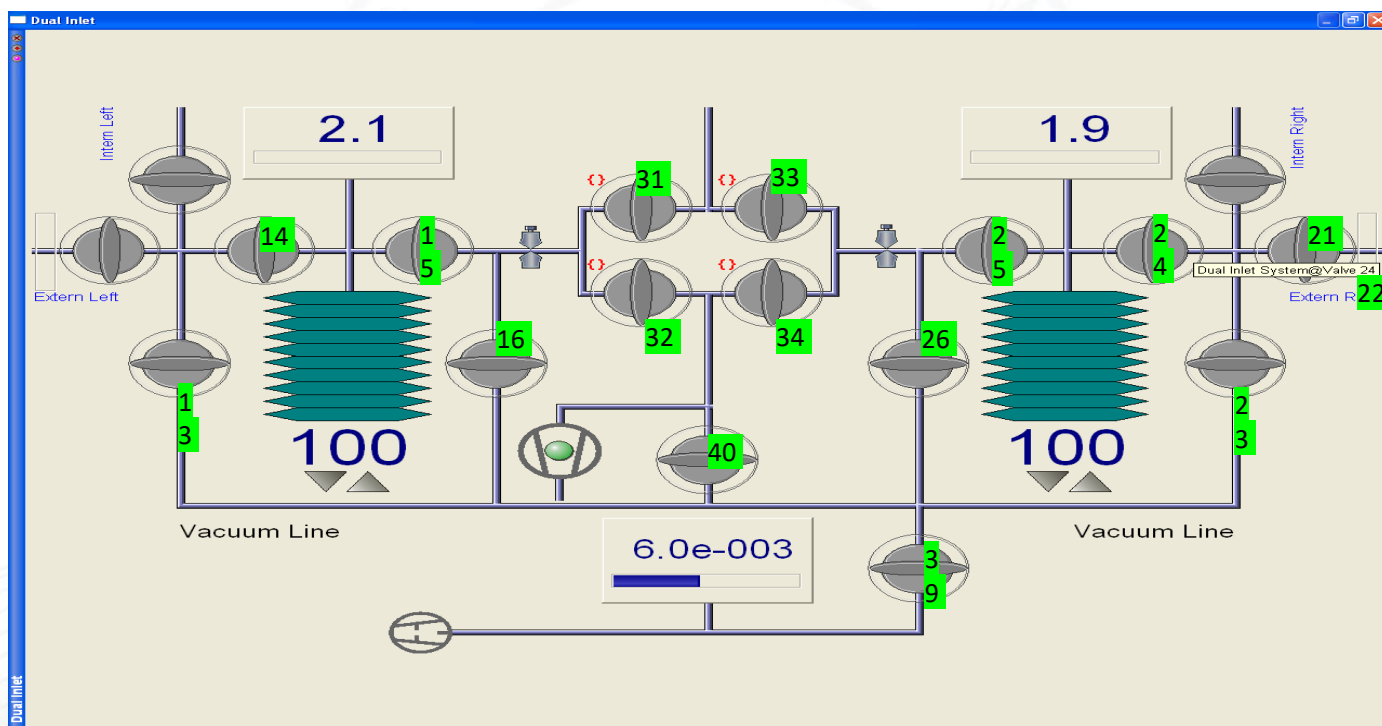


# 双路进样系统抽真空

- 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5~10分钟，待两Bellow压力接近零时打开40#阀，39#阀自动关闭
- 真空度在24小时后即应达到 $5 \times 10^{-3}$ mbar水平

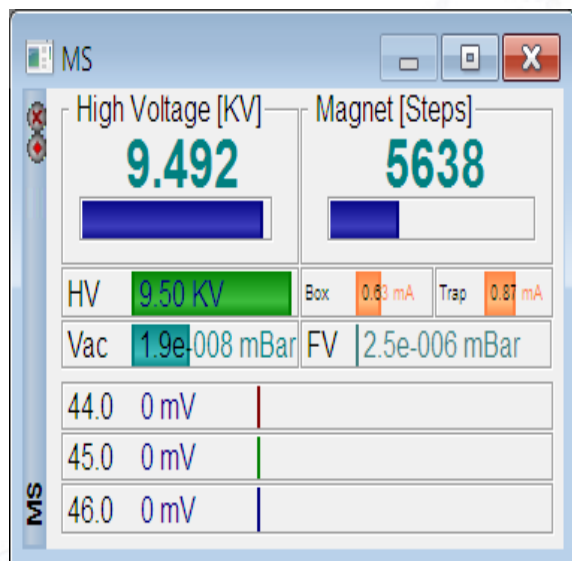


# 双路进样系统抽真空





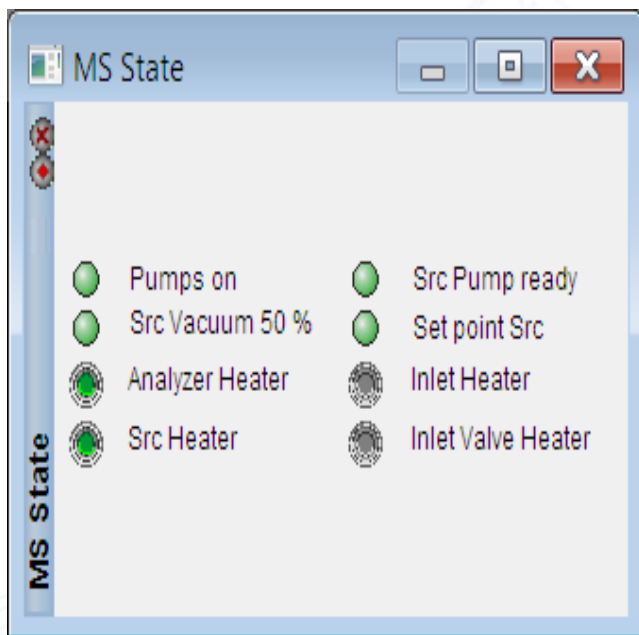
# 观察真空度水平



- 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 $9.9 \times 10^{-7}$  mbar
- 持续抽真空10~24小时。在Vac的值达到约 $9.9 \times 10^{-8}$  mbar时，按下条执行



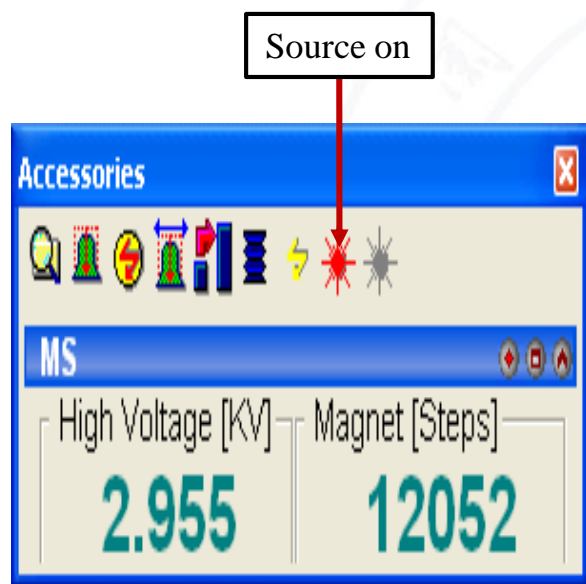
# 分析器及离子源加热除杂



- 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
- Analyzer Heater会在48小时后自动关闭
- 完成一个48小时加热除杂后，真空度达到 $5 \times 10^{-8}$ mbar左右，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



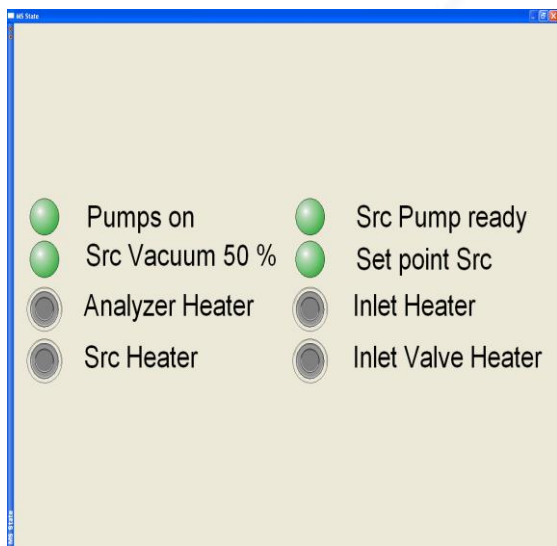
# 打开灯丝



- 在Instrument Control界面下的Accessories栏目下的工具栏中点击Source on图标
- 仪器前面板上的ACCEL VOLTAGE和EMISSION LED灯变绿
- MS窗口中，HV高压、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



- 在Dual Inlet窗口中先关闭所有阀门，然后打开39#、23#和22#阀，粗抽进样口管道及毛细管，2分钟后转到40#阀打开（39#关闭）继续抽2~5分钟
- 打开小钢瓶上端旋鈕开关，继续带气抽10分钟，关闭40#和23#阀，打开24#阀使气体进入右Bellow（Bellow 需保持未压缩状态）
- 打开15#、16#和25#、26#阀使两边Bellow压力达50mbar后关闭22#、24#、16#和26#阀



# 双路进样系统加热除杂



- 在MS State窗口中点击Inlet Valve Heater打开加热（按钮变绿）。
- 把仪器前下面毛细管加热电源的开关打开加热，加热约30~90分钟后关闭加热。
- 在仪器后内侧把标注SA/ST插座上的开关打开加热（灯亮），加热约1~2小时后关闭加热。
- 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



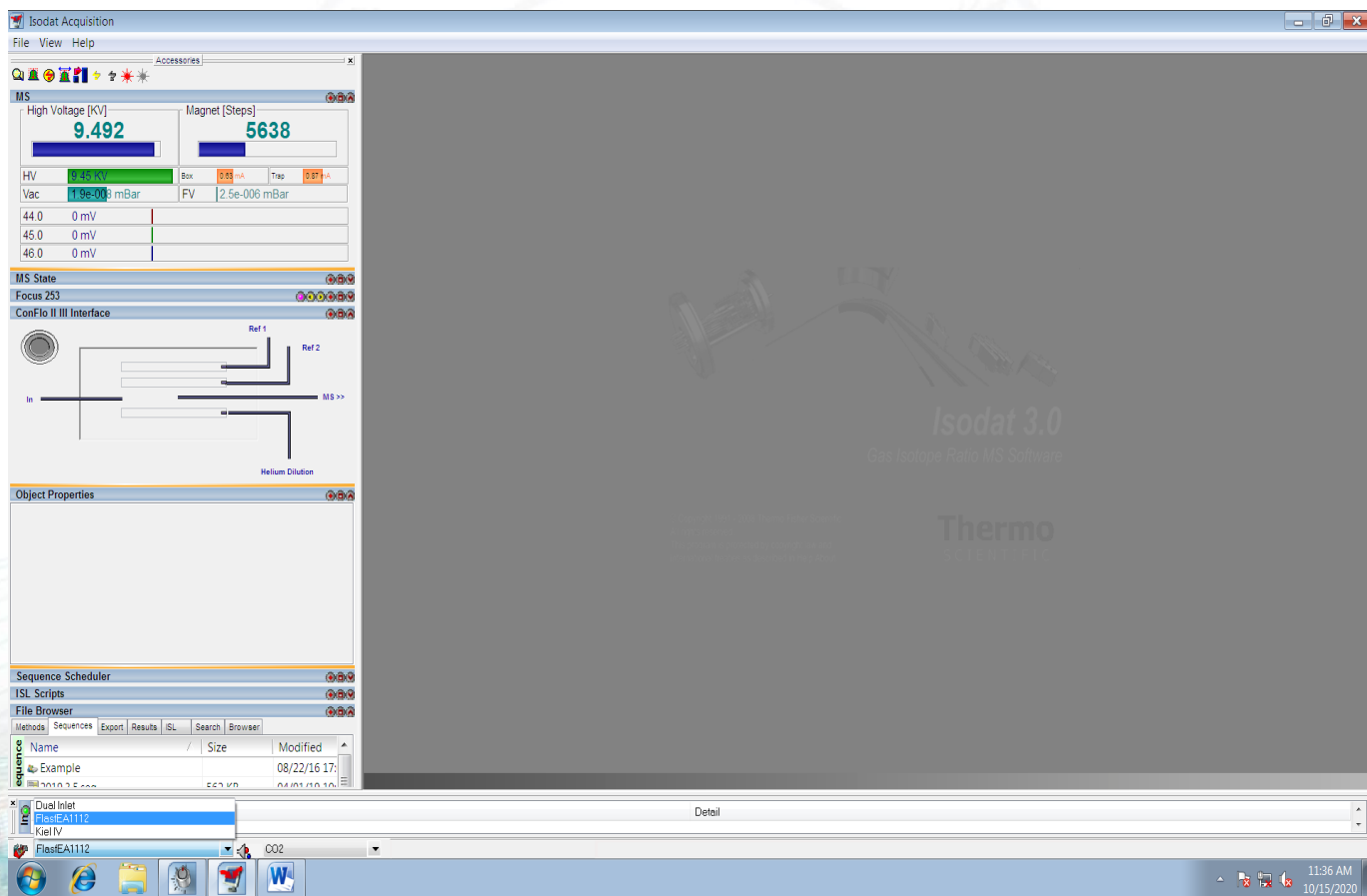
- 分别打开31#和33#阀门，观察左、右Bellow的本底水平，应与仪器本底水平相当或略高
- 若本底水平差，可对Changover阀加热除杂（方法同上），只是标注COV的插座上打开加热



# 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





# 聚焦离子源



- 在两个Bellow中注入等量的CO<sub>2</sub>气体，使44的离子数能保证在6000mv左右。
- 打开31#或33#阀，使气体注入离子源。
- 点击Accessories下的工具栏上的Center Scan图标执行峰中心扫描。
- 在Focus 253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



# 编辑双路进样on/off试验的序列

The screenshot displays the 'Isodat Acquisition - Sequence3' software window. The interface includes a menu bar (File, Acquisition, Help, XCalibur), a toolbar with icons for New, Open, Save, Print, Options, Help, States, Windows, and Editors, and an 'Accessories' panel with various tool icons.

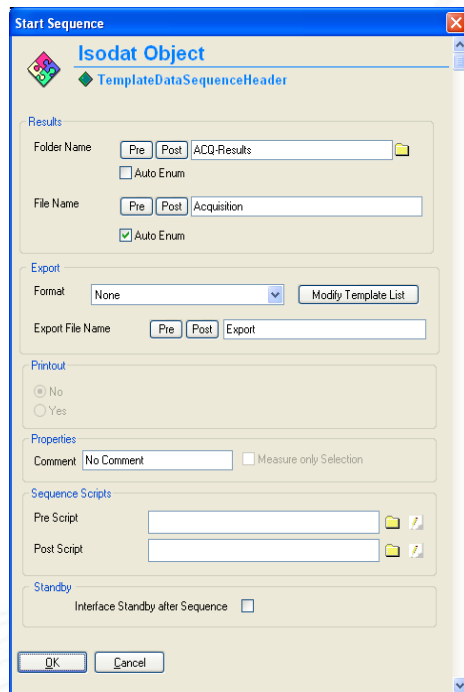
The main workspace is divided into several sections:

- MS Parameters:** High Voltage [kV] is set to 2.955, Magnet [Steps] is 12052. Other parameters include HV (0.00 kV), Box (0.00 mA), Trap (0.00 mV), Vac (3.66 008 mB), and three 44.0 0 mV channels.
- MS State:** Focus Delta and Dual Inlet sections with control icons.
- Dual Inlet Diagram:** A schematic diagram showing two inlet paths with valves and flow rates (2.0 and 1.0).
- Object Properties:** Sequence Scheduler, ISL Scripts, and File Browser.
- Sequence Editor:** A table with columns for Row, Start, Stop, Identifier, Identifier.2, Comment, Preparation, and Method. The table contains three rows of data.
- Method Browser:** A list of methods including CO2\_dual\_inlet\_zero.met, CO2\_EQ.met, CO2\_EQ0.met, CO2\_EQ\_rapid.met, CO2\_Multi.met, and CO2\_zero.met.
- Info Panel:** Shows acquisition warnings and messages, such as 'Terminate Sequence!' and 'Sequence finished!'.

Row	Start	Stop	Identifier	Identifier.2	Comment	Preparation	Method
1	✓	✓	1	20201010			zero enrichment 20170602.met
2	✓	✓	2	20201010			zero enrichment 20170602.met
3	✓	✓	3	20201010			zero enrichment 20170602.met
4	✓	✓					
5	✓	✓					
6	✓	✓					
7	✓	✓					
8	✓	✓					
9	✓	✓					
10	✓	✓					
11	✓	✓					
12	✓	✓					
13	✓	✓					
14	✓	✓					
15	✓	✓					
16	✓	✓					
17	✓	✓					
18	✓	✓					
19	✓	✓					
20	✓	✓					



# 开始双路进样on/off试验



- 序列表中确信没有拉蓝选择的行
- 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，取消Auto Enum的勾选，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

The screenshot displays the Isodat 3.0 software interface. The main window is titled "Isodat Workspace - [D-12\_2019\_4\_28\_190429\_171041.did]". The interface includes a menu bar (File, Window, Help), a toolbar with icons for New, Open, Save, Print, Options, Help, States, Windows, and Editors, and a toolbar with "Show Metho...", "Recalc", and "Stop" buttons.

The central area is dominated by a data table with the following columns: Raw <CO2>, Evaluated <CO2>, Grid - Errors, Grid - Infos, Sequence Line, 44 Sample [mV], 45 Sample [mV], 46 Sample [mV], 44 Reference [mV], 45 Reference [mV], 46 Reference [mV], rR 45CO2/44C, rR 46CO2/44C, R 45CO2/44C, R 46CO2/44C, rd 45CO2/44C [per mil] vs. Haus2, rd 46CO2/44C [per mil] vs. Haus2, d 45CO2/44C [per mil] vs. VPDB, and d 46CO2/44C [per mil] vs. VPDB. The table contains 10 rows of data, with the first row (Sample 1) showing values such as 5846.185 for the 44 Sample and 1.1815582 for rR 45CO2/44C.

Below the table is a "Raw Sample" section with a legend for Mass 44 (red), Mass 45 (green), and Mass 46 (blue). A chromatogram plot is visible, showing signal intensity versus time (0 to 30 minutes). The y-axis ranges from 6000 to 8000. The plot shows a baseline around 6500 with a significant peak at approximately 10 minutes reaching a value of about 8000.

On the left side, there are panels for "Object Properties", "ISL Scripts" (containing a "Scriptname" field and a "Started at" timestamp), and a "File Browser" showing a list of files with columns for Name, Size, Modified, Created, and Attributes. The file browser lists various acquisition files (e.g., Acquisition-5038.did) and result files (e.g., D-10\_2019\_4\_28\_190429\_13412...). The Windows taskbar at the bottom shows the system time as 10:10 AM on 10/15/2020.



# 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<CO<sub>2</sub>>,查看给出的Std.Devi标准偏差值。
- 标准偏差应优于仪器指标： $\delta^{13}\text{C}$  0.008‰  
 $\delta^{18}\text{O}$  0.015‰



# 测量模式转换到连续流模式

- 在Isodat Acquisition界面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：FlashEA1112
- 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<sub>2</sub>
- 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

Isodat Acquisition

File View Help

Accessories

MS

High Voltage [kV] **9.492** Magnet [Steps] **5638**

HV **8.48 kV** Box **0.82 mA** Trap **0.97 mA**

Vac **1.3e-006 mBar** FV **2.5e-006 mBar**

44.0 -0 mV  
45.0 0 mV  
46.0 0 mV

MS State  
Focus 253

ConFlo II/III Interface

In Ref 1 Ref 2 MS >>

Helium Dilution

Object Properties

Sequence Scheduler  
ISL Scripts  
File Browser

Info  
(10/21/20 09:08:34)  
(10/21/20 09:08:34) Kiel IV acid security inactive now!  
(10/21/20 09:08:35) Reactivate Kiel IV acid security by switching to a Kiel IV configuration!  
(10/21/20 09:08:35)

Files\EA1112

CO2

9:10 AM  
10/21/2020



# 打开钢瓶气



- 载气He: 调节压力至: 一级压力 $>1\text{MPa}$   
二级压力  $0.4\text{MPa}$
- 参考气 $\text{CO}_2$ : 调节压力至: 一级压力 $>1\text{MPa}$   
二级压力  $0.4\text{MPa}$
- 参考气 $\text{N}_2$ : 调节压力至: 一级压力 $>1\text{MPa}$   
二级压力  $0.4\text{MPa}$
- 助燃气 $\text{O}_2$ : 调节压力至: 一级压力 $>1\text{MPa}$   
二级压力  $0.4\text{MPa}$
- 若一级压力低于 $1\text{MPa}$ , 应当更换气瓶



# EA开机



➤ 把仪器背面的电源开关拨到“I”位  
开机

➤ Conflo III的 He气压力调到1.0bar

➤ Ref1和Ref2的压力调到1.0bar

➤ EA右侧板内的He调至100KPa

➤ EA右侧板内的O<sub>2</sub>调至200KPa

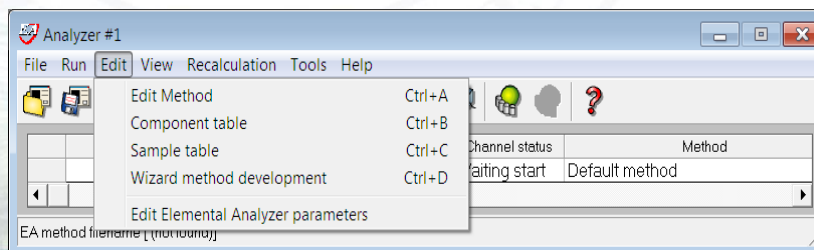
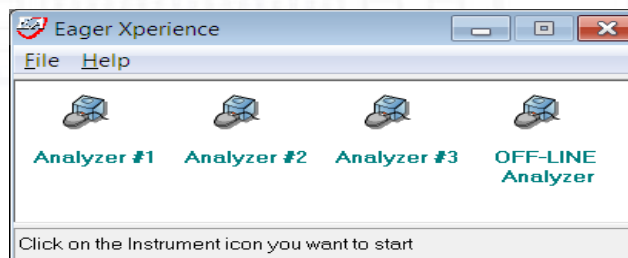
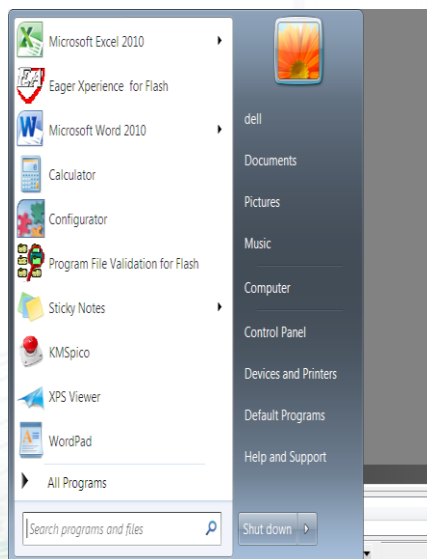




# EA软件启动



- 启动元素分析仪软件Eager Xperience for Flash，右下角  
**Start→Eager Xperience for Flash→Eager Xperience**
- 双击**Analyzer#1**，在Edit下点击**Edit Elemental Analyzer Parameters**，  
编辑**Flash 2000 Method**





# EA三级升温除杂，GC120°C下过夜

- 在Flash 2000 Method下点击Flow/Timing, 设定Gas flow及Oxygen injection end

Carrier	300ml/min
Oxygen	175ml/min
Reference	100ml/min
Oxygen injection end	3sec

点Send→OK

- 在Flash 2000 Method下点击Temperature, 进行三级升温

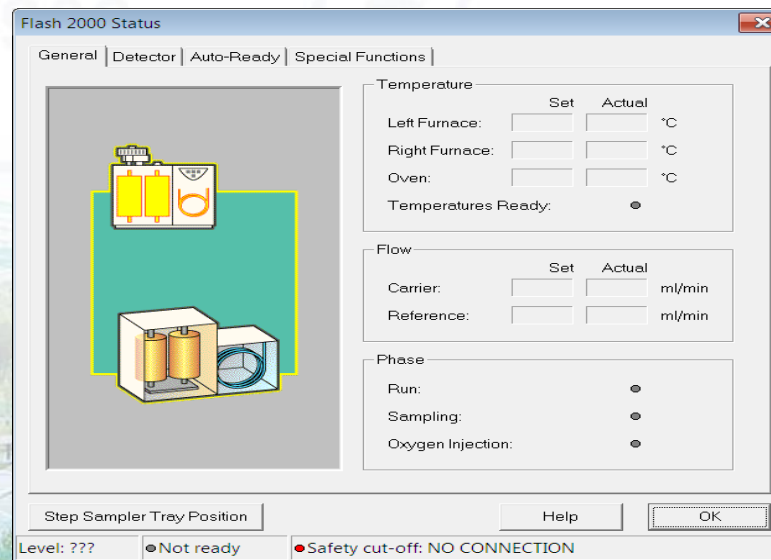
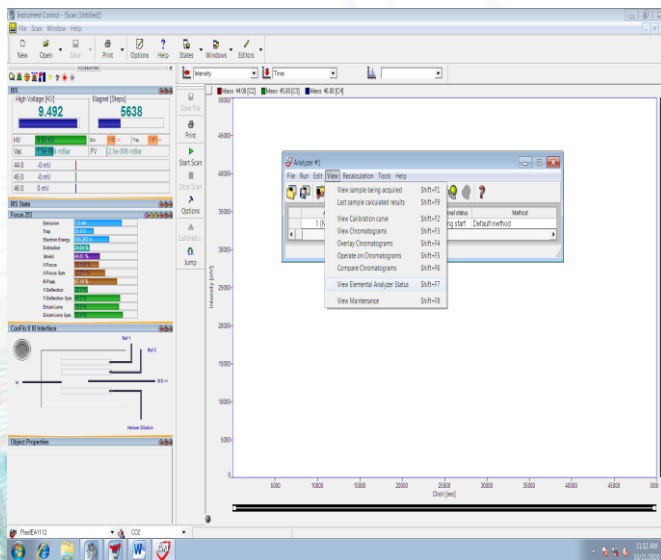
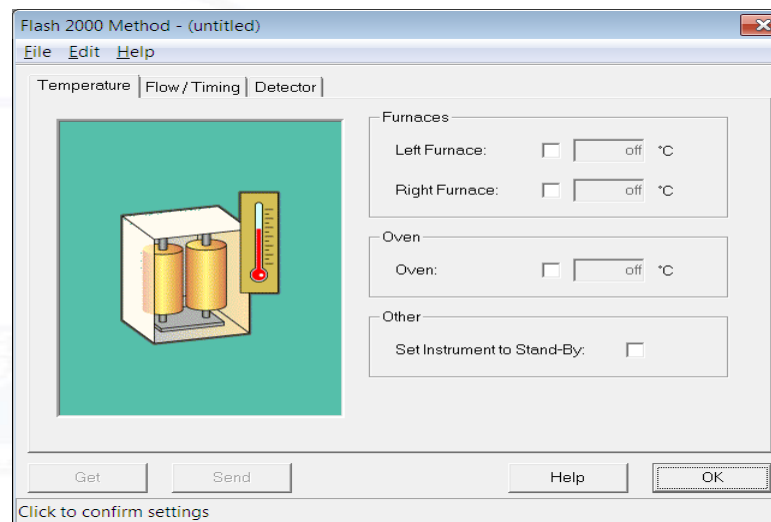
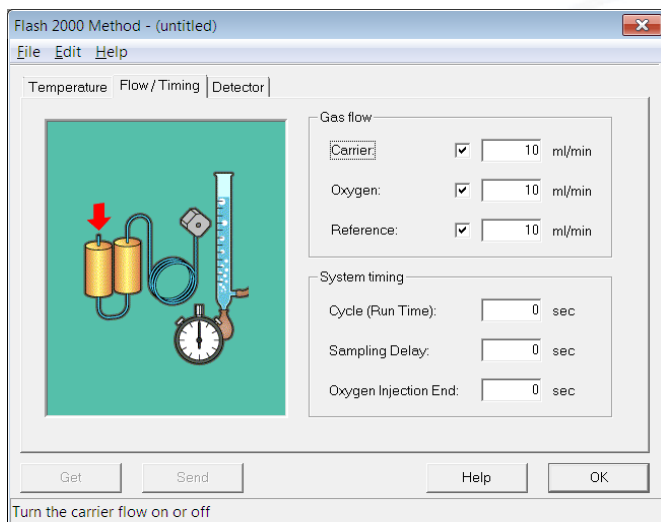
	step1	step2	step3
Left Furnace(oxidation furnace)	400°C	750°C	1020°C
Right Furnace(reduction furnace)	400°C	500°C	650°C
Oven(column)	40°C	75°C	120°C

每一级温度设定后，点Send→OK

- 每次设定Gas flow和Oxygen injection end及Temperature后，在View下点击View Elemental Analyzer Status, 查看Flash 2000 Status
- 在EA升温前的常温状态下和每一级温度达到后，EA都要检漏，检漏正常后等待1小时再进行下一级升温
- 保持最后状态过夜，
- 过夜后GC柱温度降至40°C，准备测量



# EA的Flash 2000 Method和Flash 2000 Status图





# EA的检漏

- 在Flash 2000 Status下点击Special Functions
- 点击Command→Leak Test
- 点击Start开始检漏
- 在300s-360s检漏时间内，载气和参考气必须小于3ml/min，高于此流速值则提示EA系统有漏

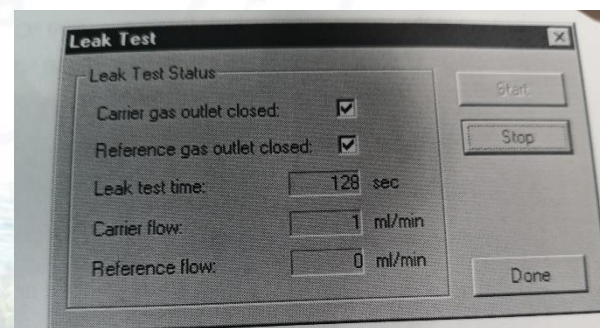
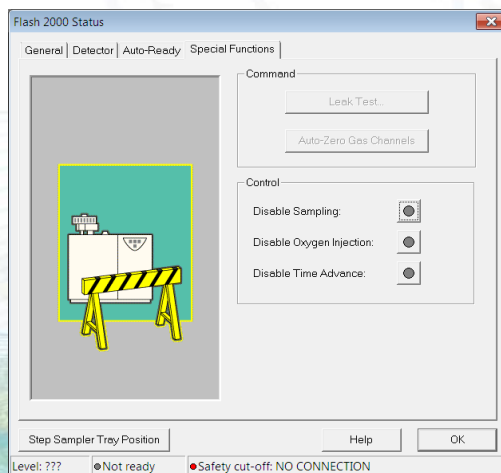


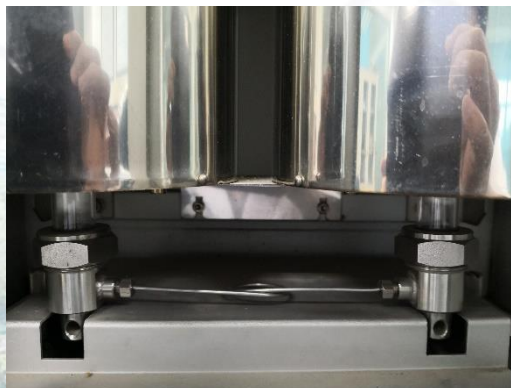
Figure 4-23. Leak Test Window

4. Press the **Start** button to begin the operation. A wit... the AutoZERO



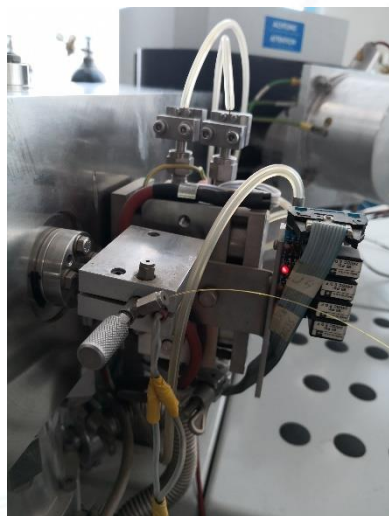
# EA系统漏的处理

- 在常温状态下，紧固EA中氧化管和还原管及水阱（如下图）的上下接头
- 在升温后，须将温度降至常温，紧固接头
- 若紧固后，漏率仍高，更换上下接头的O圈，
- 若更换后，漏率仍高，更换自动进样器推样杆的密封O圈及自动进样器上部的视窗圈





# 开针阀及其加热除水



- 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 $2.0 \times 10^{-6}$  mbar
- 在MS State窗口点击Inlet 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）



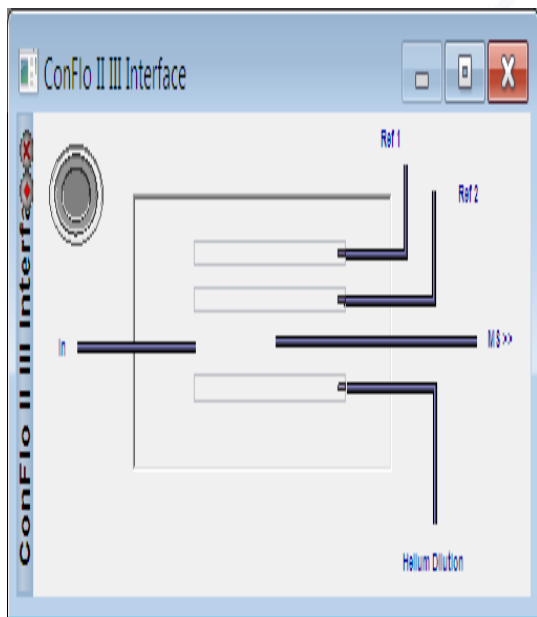
# 观察除水情况及仪器背景

- 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120°C过夜
- 关闭针阀加热，等待其彻底冷却（4小时以上）
- 预期的仪器背景值应满足：

18	28	29	40
<2000mv	<20mv	<20mv	<10mv



# 聚焦离子源



- 在ConFlo III Interface窗口中点击Ref 1，使其进入仪器
- 观察44、45、46的离子数，执行峰中心
- 在Focus 253窗口中点击Menu → Autofocus 执行自动聚焦
- 可根据要求的离子数范围适当调节Ref 1的压力
- 完成后再次点击Ref 1，关闭进气



# 执行连续流模式下的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<sub>2</sub>-zero20170705
- 确认仪器状态无误后点击Start开始测试

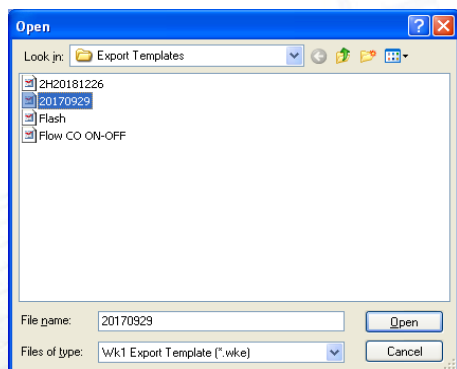
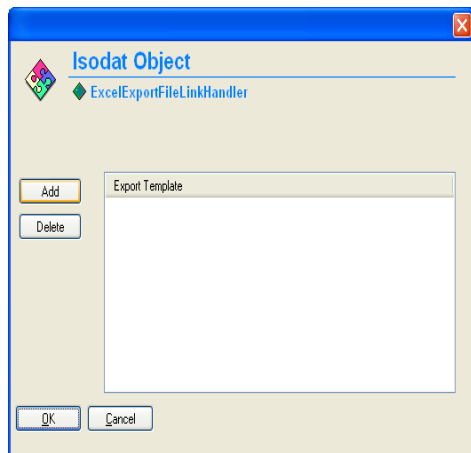


# 连续流模式下的on/off结果分析

- 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1.0mg）标准样品（Soil）20个，包裹在锡杯中（注意不要漏了）
- 参考气压力调节至与样品CO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>-18
- 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表中查看所测标准值
- 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： $\delta^{18}\text{C} < 0.15\%$



# 分析样品要求及称取

- 样品要求有机碳含量在1%以上，例：土壤、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，若不知样品中的碳和氮含量，要先测试样品中有机碳和氮的百分含量
- 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
- 对EA二级降温 I 在Flash 2000 Method下Other→Set Instrument Stand-By打√,2小时后Left Furnace $1020^{\circ}\text{C}$ → $510^{\circ}\text{C}$ ,Right Furnace $650^{\circ}\text{C}$ → $325^{\circ}\text{C}$ ， II Left Furnace和Right Furnace关（off）,约4小时后， $510^{\circ}\text{C}$ →室温,Right Furnace $325^{\circ}\text{C}$ →室温，
- 关闭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