



兰州大学西部环境教育部重点实验室

Kiel IV-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， H_3PO_4 滴入样品瓶中在 70°C 的温度下反应生成 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



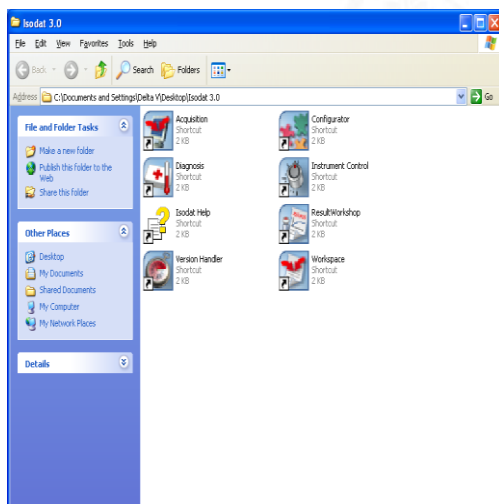
开启空压机



- 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



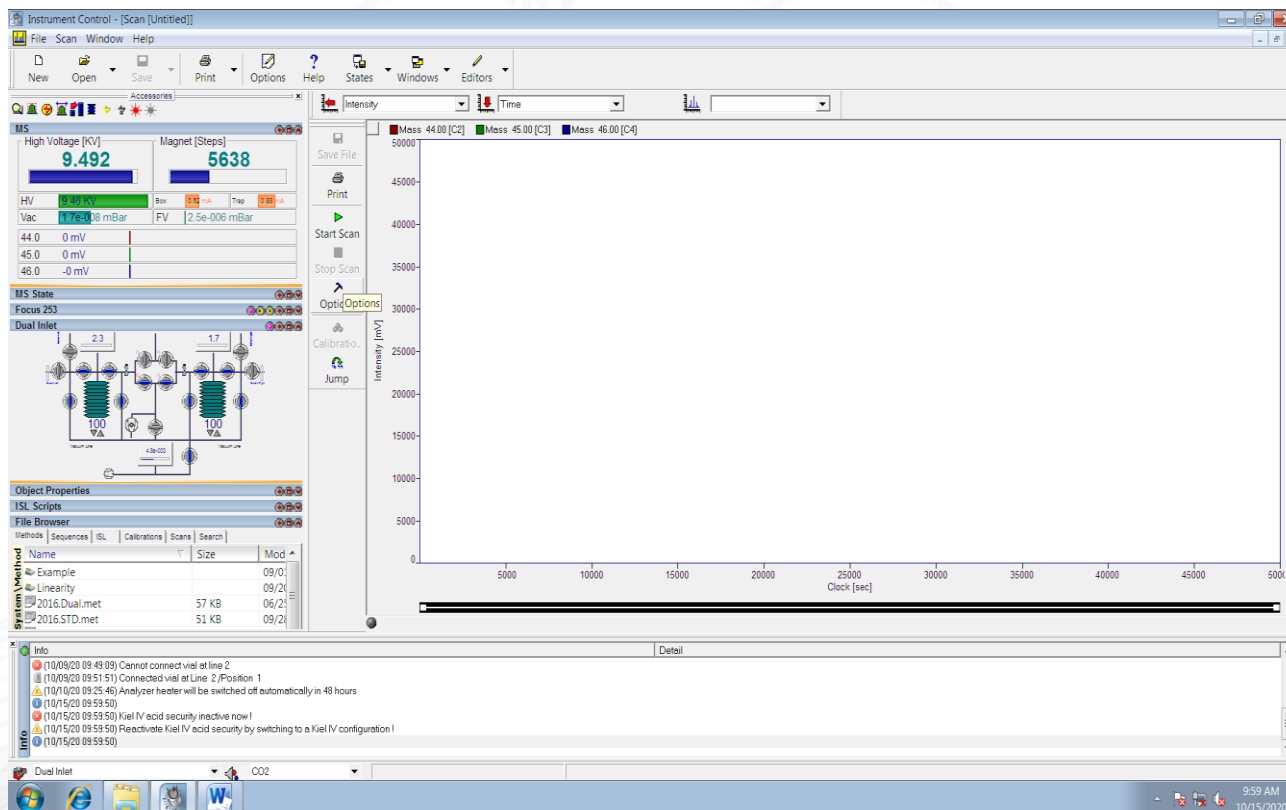
开启计算机及控制软件



- 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

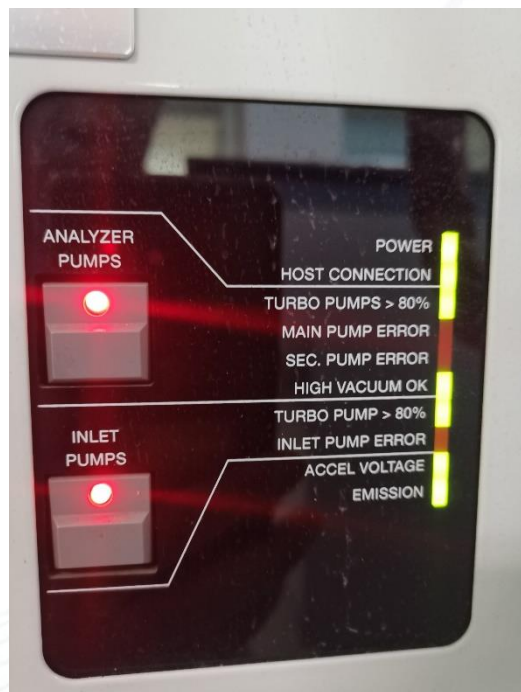


开启计算机及控制软件





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 3.5×10^{-6} mbar后,HIGH VACUUM OK LED绿亮

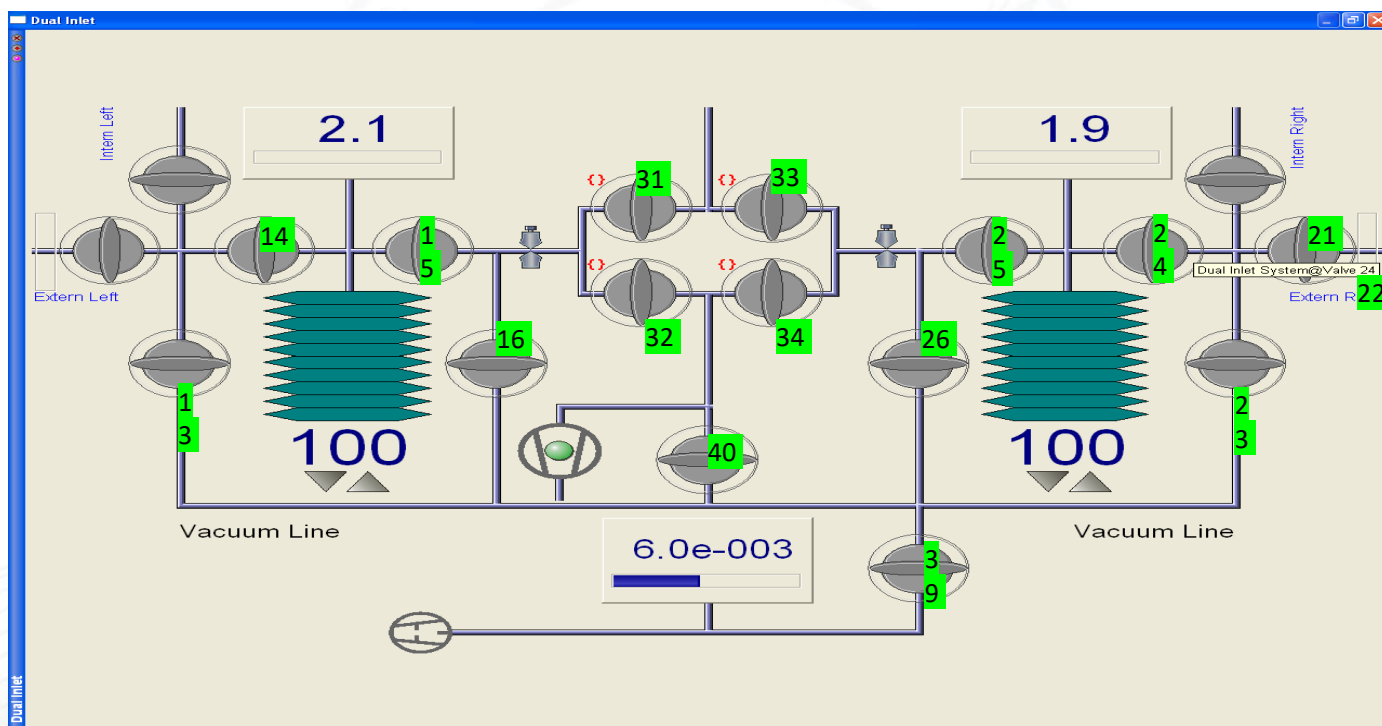


双路进样系统抽真空

- 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 5×10^{-3} mbar水平

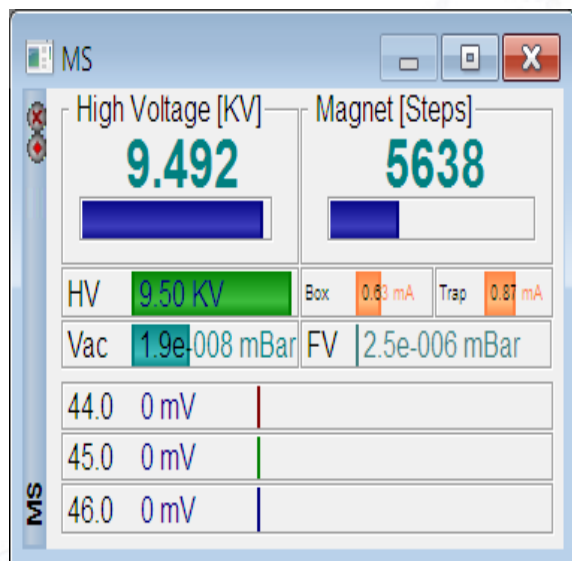


双路进样系统抽真空





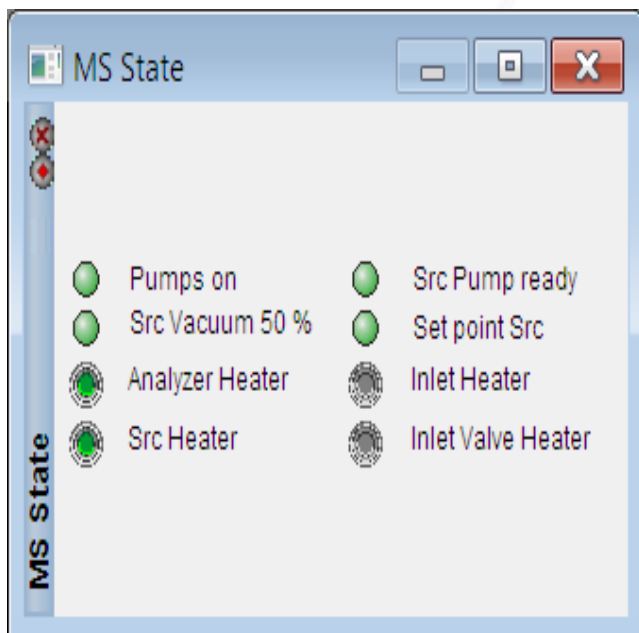
观察真空度水平



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



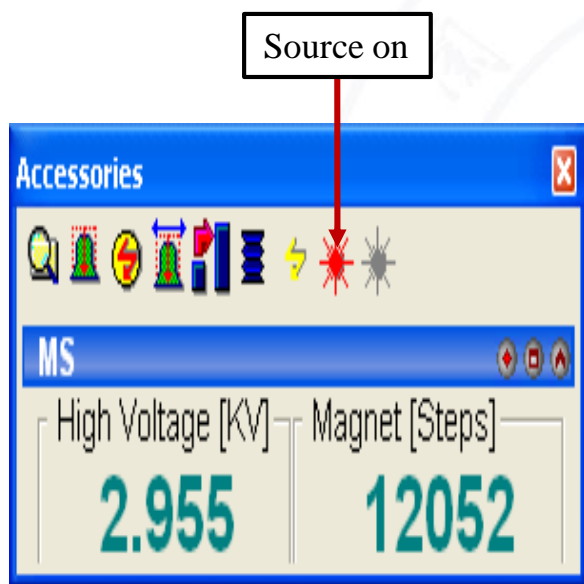
分析器及离子源加热除杂



- 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
- 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 5×10^{-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



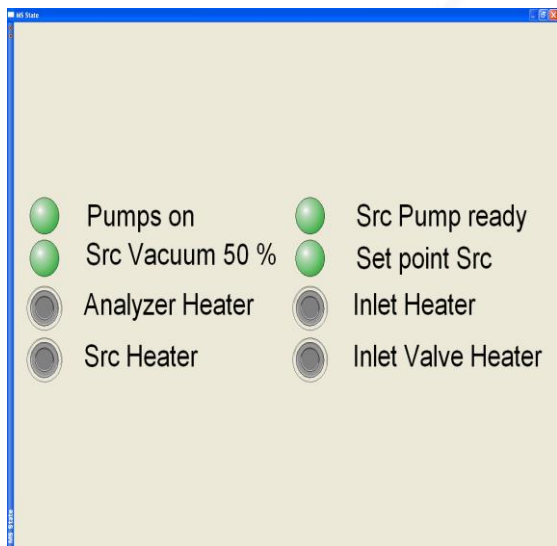
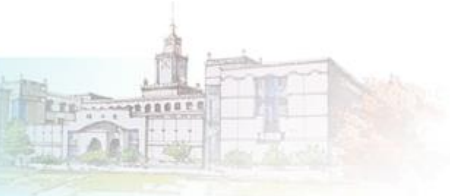
打开灯丝



- 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



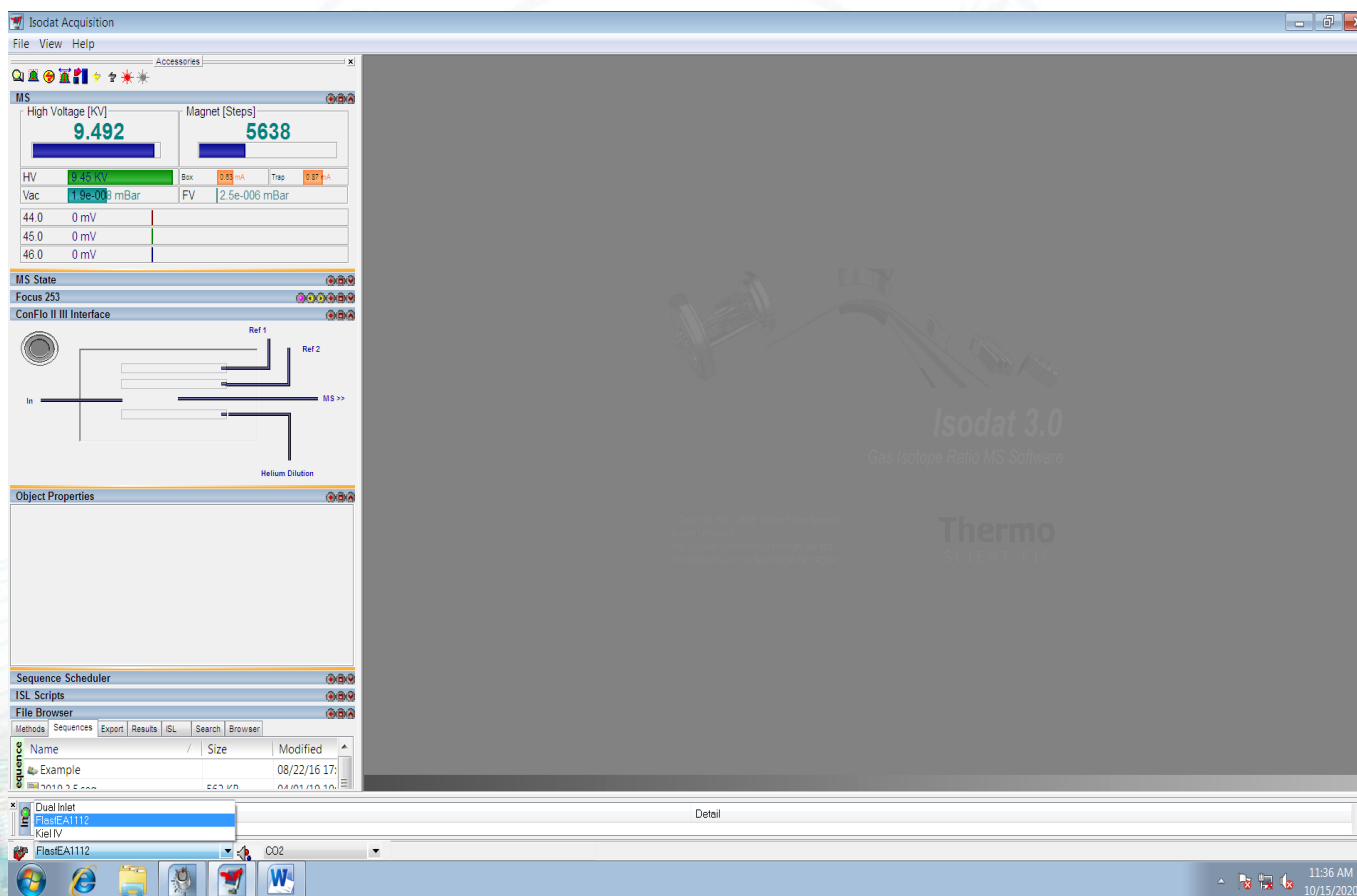
- 分别打开31#和33#阀门，观察左、右Bellow的本底水平，应与仪器本底水平相当或略高
- 若本底水平差，可对Changover阀加热除杂（方法同上），只是标注COV的插座上打开加热



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CO₂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.

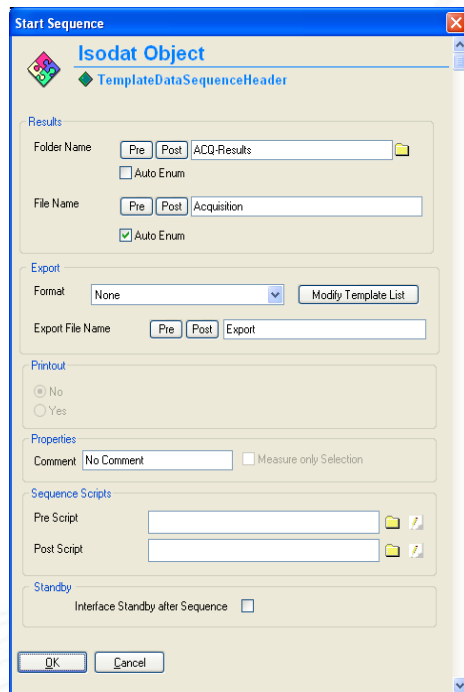
The main window is divided into several sections:

- 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 channels (44.0, 45.0, 46.0) all at 0 mV.
- MS State:** Focus Delta and Dual Inlet are visible.
- Diagram:** A schematic diagram of the dual inlet system with two columns and various valves and detectors.
- Object Properties:** Sequence Scheduler, ISL Scripts, and File Browser are listed.
- 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 'Acquisition Warning!', 'Sequencer', 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", and "Sequence Line". The table contains 10 rows of data, with columns for Sample [mV], Reference [mV], and various ratios (rR, R, rd, d) for CO2 and VPDB.

Below the table is a "File Browser" panel showing a list of files and folders, including "D-10_2019_4_28_190429_13412...", "D-11_2019_4_28_190429_16182...", "D-12_2019_4_28_190429_17104...", "M-1_2019_4_29_190429_180206...", "M-1_2019_4_29_190429_202030...", "M-1_2019_4_30_190430_104955...", "M-2_2019_4_30_190430_110942...", "M-3_2019_4_30_190430_114246...", "Acquisition-5038.did", "Acquisition-5039.did", "Acquisition-5040.did", "Acquisition-5041.did", "Acquisition-5042.did", "Acquisition-5043.did", "Acquisition-5044.did", and "Acquisition-5045.did".

At the bottom right, a chromatogram plot is visible, showing "Raw Sample", "Raw Reference", "Raw Complete", "Raw Ratios Sample", "Raw Ratios Reference", "Raw Ratios Complete", and "Ratios". The plot displays three traces: "Mass 44" (red), "Mass 45" (green), and "Mass 46" (blue). The y-axis ranges from 6000 to 8000, and the x-axis ranges from 5 to 30.

The Windows taskbar at the bottom shows the system tray with the time "10:10 AM" and date "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<CO₂>,查看给出的Std.Devi标准偏差值。
- 标准偏差应优于仪器指标： $\delta^{13}\text{C}$ 0.008‰
 $\delta^{18}\text{O}$ 0.015‰



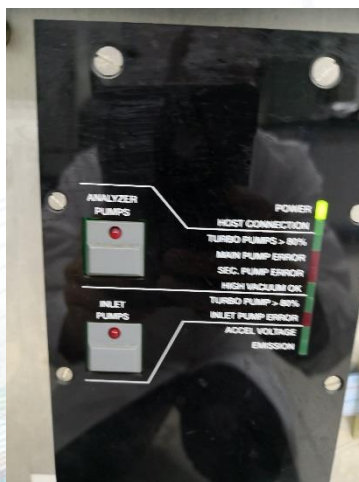
打开钢瓶气



- 取下样品瓶 N_2 ：调节压力至：一级压力 $>1\text{MPa}$
二级压力 0.25MPa
- 若一级压力低于 1MPa ，应当更换气瓶



Kiel IV开机



- 把仪器背面的电源开关拨到垂直位开机
- 通电后主面板上的Power LED灯绿亮
- 压下主面板上的INLET PUMPS按钮启动分子泵，按钮上的LED灯红亮
- 当泵的TURBO PUMPS>80%LED灯绿亮时，分子泵启动正常
- 确认Host Connection 绿亮

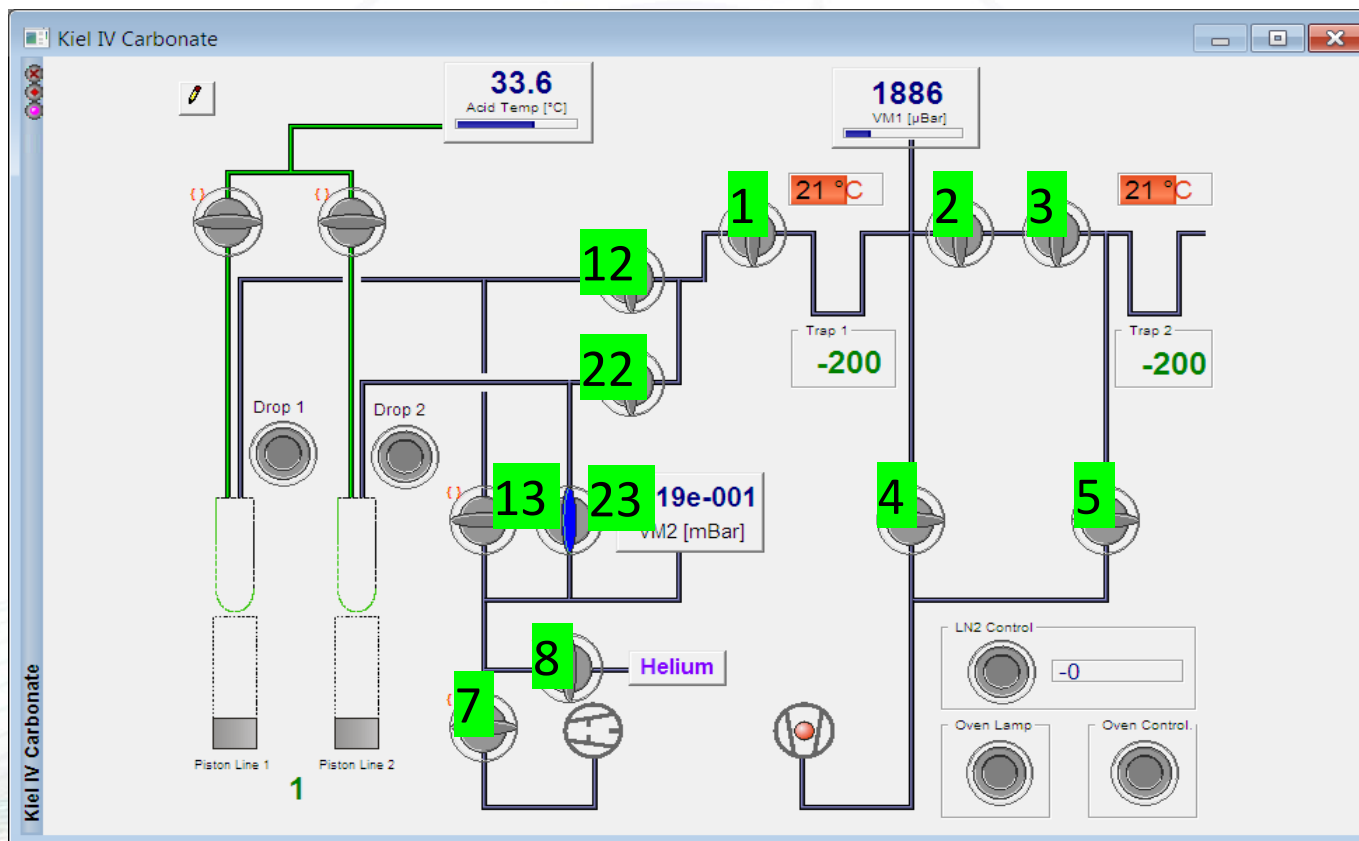


Kiel IV抽真空

- 在Kiel IV Contronate窗口中打开1#、2#、3#、4#、5# 阀抽真空
- 在Dual Inlet窗口中确认只有32#、34# 阀是打开的
- 预期VM1的压力应该在10uBar以下
- 必要时可对Trap1和Trap2升温到140°C加热5-10分钟



Kiel IV 抽真空





样品瓶O圈检查



- 点击Bottle Line 1,弹出Connect Line1?点击Yes, 活塞会将1线的瓶子推上
- 确认13# 阀已打开
- 查看VM2显示的压力很快能达到 9×10^{-3} mbar水平
- 如果抽的很慢（5-10分钟）则清洗O圈
- 如果达不到预期的真空水平，则更换O圈
- 以同样的方法检查2线O圈



滴酸检查



- 点击右下角的Oven Control 按钮使其绿亮，开始升温
- 查看Acid Temp达到70°C，温度达到后最好再等30分钟使瓶中酸液的温度达到平衡
- 打开Acid Value Line1和Acid Value Line2的酸阀，检查酸滴情况（位置和速度），每滴下一滴酸时Drop1和Drop2的灯绿亮一下
- 完成后关闭两个酸阀并取下瓶子



低温状态检查



- 安装并确认液氮桶位置合适且稳固
- 点击LN₂ Control 按钮使其绿亮，开始加液氮，完成后会自动结束
- 点击Trap1数字显示框，输入-160°C温度值，Trap1的温度很快降至-190 °C左右
- 如果降不到或降温太慢，则需清理传导部件或更换传感口



液氮罐检查

- 液氮温度低到 -192°C ，操作时要注意防止冻伤
- 压住容量表头下方的黑色按钮，待稳定后读取容量值应满足要求
- 如果过夜测试容量低于40%，应提前加满液氮
- 查看压力表压力值应在5-20psi之间
- 若压力低于5psi时，打开增压阀一点，待压力上升后即刻关闭
- 若压力高于20psi时，手试放气口应能感觉到出气，若没有则应立刻打开放气阀放气



液氮罐检查





Kiel IV系统充CO₂气体

- 仪器背面N₂接口处换为CO₂气体
- 给1线上个瓶子，确保真空低至 5×10^{-3} mbar
- 关闭7#、13#，打开8#随即关闭，反复2-3次清洗管道
- 确保真空达到最低，7#、13#关闭，打开8#放入CO₂气体即关阀
- 打开13#、12#、1#把CO₂放入Trap1，VM1压力显示1000ubar关闭所有阀
- 设置Trap1温度至-160°C，待CO₂冻住后打开4#阀除杂，待VM1显示10时关闭4#阀
- 设置Trap2温度至-160°C，打开2#、3# 设置Trap1温度至-90°C，CO₂从Trap1转移至Trap2，完成后关闭所有阀



执行Kiel IV进样on/off测试

- 按前述方法编辑序列
- 设置Trap2温度25°C，打开31#阀查看离子数
- 按前述方法给右Bellow注入相近离子数的CO₂参考气体
- 按前述方法编辑序列，注意方法与双路相同
- 确认15# 阀是关闭，而25# 阀是打开的，其他无误差后，点击Start开始测试

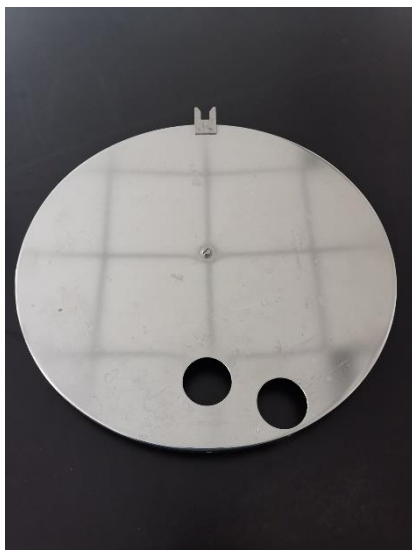


Kiel IV进样on/off结果分析

- 确认测试稳定后的数值进行分析
- 在workspace中打开相应的文件并计算标准偏差
- 结果优于 $\delta^{13}\text{C} < 0.03\text{‰}$
 $\delta^{18}\text{O} < 0.05\text{‰}$
- 此数值为仪器使用经验值，并非性能指标



外精度测试



- 称取适量（例0.15mg）标准样品（例NBS19）40个放入瓶中，注意防尘
- 称好的样品按顺序放入样品盘中，外圈对应2线，内圈对应1线，1、2号线的1号放空瓶
- 放好样品瓶的托盘对准豁口放入固定位置，注意一定要到位
- 检查参考气小钢瓶的阀门是打开的
- 按前述方法编辑序列，一定要搞清样品属于哪条线（1线还是2线）
- 点击开始，注意选择方法和模板选取，点击OK开始测样，测试将从1线2号位开始。



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： $\delta^{13}\text{C} < 0.03\%$
 $\delta^{18}\text{O} < 0.06\%$



分析样品要求及称取

- 要求样品最好是纯碳酸盐样品，或碳酸盐含量不低于10%的固态样品
- 要求样品是120目或更细的粉末样品，且充分干燥不含水
- 为保证测试精度，要求所测样品的离子数接近，若不知样品中的碳氧含量，可做两个试样确定
- 称取时前6个标样，以后每隔10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



- 确认Kiel IV Carborate Trap1和Trap2都为室温，放下1、2号线的空瓶
- 关闭 Kiel IV 分子泵，听到放气声确认关闭正常
- 关闭 Kiel IV电源
- 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
- 不要关主机电源，空压机仍需供电工作，由于关机状态默认所有仪器内的阀门是关闭状态