



LOS GATOS RESEARCH



液态水同位素分析仪手册（第2版）

制作：

Los Gatos Research, Inc.

www.lgrinc.com

翻译：

理加联合科技有限公司 LICA UNITED TECHNOLOGY LIMITED

www.li-ca.com

时间：

2009年9月

目 录

一、前言	3
二、安装与仪器组成	4
三、常规操作	5
四、数据获取	15
五、数据分析	16
六、高级功能:	20
七、定期维护	22
八、故障处理	29
九、分析仪与可选件	31
十、性能指标	32

一、前言

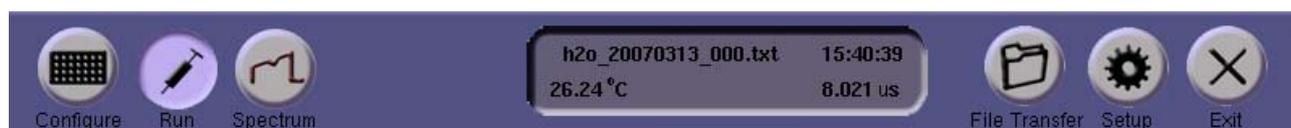
LGR 公司生产的液态水同位素分析仪包含内置计算机、大的硬盘（40G）、功能强大的软件，结合易于操作的软件和多种输出选项。您可以在几分钟内操作完软件，而不需要进行烦琐的配置与任务设置。此外，该仪器不需要任何其他设备的辅助。

该仪器可以测量液态水样品中 $18\text{O}/16\text{O}$ 与 D/H 的比值，精度极高。可选的全自动进样器可以连续进行液态水同位素的测量，而不需要人工工作。仪器可野外操作，因此适合于水文、分析、生物科学等多种淡水和海水的测量研究工作。

测量方法基于高分辨率的激光吸收光谱。作为结果，仪器提供了准确的同位素比值的测量结果。具备测量范围宽泛的优点。

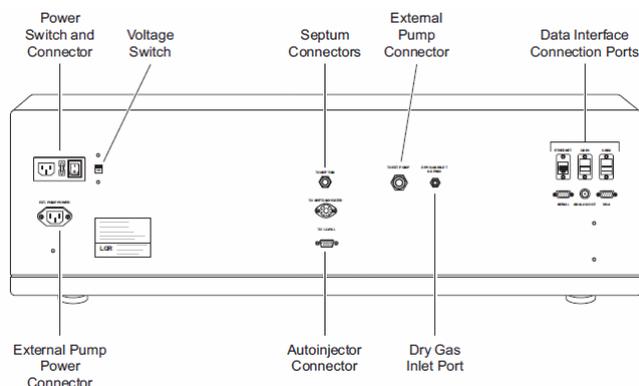
对于需要无人职守、长期操作的应用，液态水同位素分析仪的内置计算机可以控制水的注入循环并储存数据到内置硬盘用于进一步的计算分析。数据可以利用 USB 设备或网络设备下载的计算机中。

界面介绍



- ◆ **Configure Mode**—配置模式，建立用于测量的样品与标样的序列；
- ◆ **Run Mode**—运行模式，启动、停止和暂停测量进程，也可以查看正在测量的数据情况；
- ◆ **Spectrum Mode**—光谱模式，显示原始光谱扫描和拟合光谱扫描；
- ◆ **Center Panel / Screen**—面板与屏幕，显示当前文件名、时间、气体温度和光腔衰荡的时间；
- ◆ **File Transfer Mode**—文件传输模式，把数据文件复制到 USB 存储设备上，例如普通的 U 盘；
- ◆ **Setup**—设置菜单，分析仪的配置和维护菜单；
- ◆ **Exit**—退出主菜单并关闭分析仪

分析仪背板的介绍



数据接口介绍

液态书同位素分析仪在背板上包含以下数据接口：

- ◆ Ethernet port—网络接口，允许仪器连接外部计算机；
- ◆ USB ports—USB 接口，用于传输数据，也可以连接 USB 外部设备，例如键盘和鼠标；
- ◆ Serial port—本仪器不应用；
- ◆ Analog out—本仪器不应用；
- ◆ VGA port—显示端口，可以连接外部电脑显示器或投影仪。

二、安装与仪器组成

本章节用于描述分析仪的安装与设置

- ◆ Setting Up the Autoinjector: 全自动进样器的安装；
- ◆ Setting Up the Liquid-Water Isotope Analyzer: 分析仪安装；
- ◆ Starting Up the LWIA: 启动分析仪
- ◆ Shutting Down the LWIA : 关闭分析仪
- ◆ Changing Time Settings: 时间设置

设置全自动进样器

1. 安装全自动进样器

- A. 连接电源线；
 - B. 连接进样器的连线：黑色的电源线连接到 POWER (另一端连接到电源上)。白色的线连接到自动进样器的 SER3 接口，另一端连接到显示屏上。D-sub 线连接到 SER1 接口，另一端连接到分析仪的后部；
 - C. 安装注入系统(垂直臂)，详见 LC PAL 进样器手册中章节 6.2；
 - D. 根据 LC PAL 进样器手册中章节 6.2 来固定显示控制器和安全框。请注意较长的螺丝应该固定在安装显示控制器的一侧。
 - E. 固定显示器连线；
 - F. 安装针管固定器。
 - G. 打开自动进样器，将显示 LC Pal 并继续启动程度；
 - H. 仔细保存包装盒。盒子对于我们未来运输非常必要；
- #### 2. 检查 Tray holder 参比位置，使用相关菜单。本步骤不要安装进样针。(有破坏针的可能)
- a. 移开 tray #4 (4 号盘)；

b. 顺序选择以下命令，使用显示器上的转轮和按钮来选择；

F1 (Menu): 菜单

Setup – Enter: 选择设置菜单，回车；

Objects – Enter: 选择目标菜单，回车；

Tray Holders – Enter: 选择位置控制点检查菜单，回车；

THldr1 – Enter: 选择后回车；

F1 (Check Pos): 检查位置，进样针的固定器应该正好位于 Tray Holder 的孔的正中心，并且处于底部(见 LC PAL 手册图 19)；

c. 必要的情况下，调整 x, y 和 z。

d. 按 F4 (回到主菜单)

3. 检查 4 个样品盘的位置。此时不要安装针；

a. 把 3 个微量瓶放在位置 1 号盘的 1, 9 和 54 位置上；

b. 选择以下命令来进行；

F1 (Menu)

Setup – Enter

Objects – Enter

Trays – Enter

Tray 01 – Enter

F1 (Check Pos)

c. 针头固定器应该位于 1 号瓶的正中央；

d. 有必要的話，调整 x, y 和 z；

e. 按 F1 (移动到 9 号位置)并检查位置；

f. 按 F1 (移动到 54 号位置)并检查位置；

注意：位置的调整只能在 1 号瓶的位置改动，事实上，我们不可能保证 3 个瓶的位置都是非常完美的，因此我们能做的是尽可能地保证 3 个瓶都尽可能地接近正中心

g. 按 ESC.

h. 重复以上程序：trays 2-4

i. 按 F4 (Home).

4. 安装隔膜 Septum。见以下其他章节对这个问题的详细描述；

5. 检查隔膜注入口（进样口）的位置。不要安装针。

a. 按以下顺序选择命令；

- F1 (Menu)
- Setup – Enter
- Objects – Enter
- Injectors – Enter
- LC Vlv1 – Enter
- F1 (Check Pos)

b. 有必要的话调整 x, y 和 z；

c. 按 F1 (Check Pos)并确保针管固定器正好位于进样口的正中心(x 和 y 方向上)并略微高一点 (<1mm) ；

d. 按 F4 (Home).

6.根据 LC PAL 手册 8.3 章安装针管；

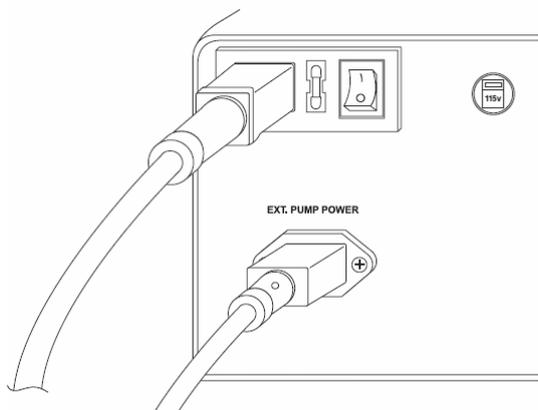
1.2 uL Hamilton 针管不需要手动安装，手动激活的时候需要确保针有一些阻力。如果没有阻力，把针的螺丝旋的更紧一些。在安装到进样器的时候，注意避免针的扭曲和破坏。

设置液态水同位素分析仪

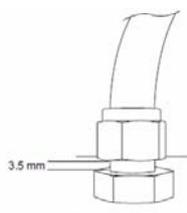
连接与设置

1.连接分析仪和泵电源线；

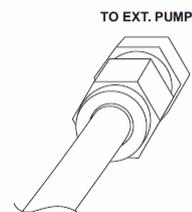
2.选择 (115 VAC 或 230 VAC)，注意中国是 230VAC，错误的选择将导致仪器的损坏；



3. 使用 1/2" Teflon 管, 连接 1/2" 直径螺丝(泵)与 1/2" 的 Swagelok 接头(Ext. Pum, 仪器背部)；



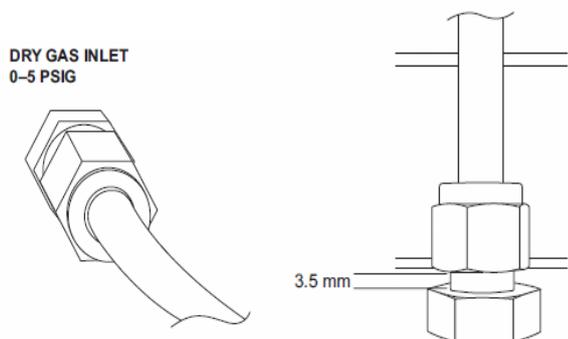
4. 在用手旋转固定螺丝后, 使用 7/8" 扳手来固定 1/4 - 1/2 圈, 保留 <3.5 mm 的缝隙即可；



5.把 Drierite Laboratory Gas Drying unit （实验室干燥器）连接到 1/4” Swagelok 接口，标记为 Dry Gas Inlet;

6.在用手旋转固定螺丝后，使用 9/16”扳手来固定 1/4 - 1/2 圈，保留<3.5 mm 的缝隙即可；

7. 除去 Drierite Laboratory Gas Drying unit 底部进气口的插头，以便空气可以进入；



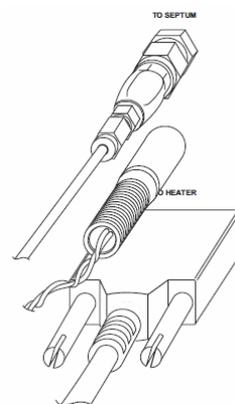
注意：

如果使用来自气瓶或家庭气体干燥系统的话，确保压力位于 0 – 5 psig 之间；

8. 连接隔膜加热接口，在用手旋转固定螺丝后，使用 9/16”扳手来固定 1/4 - 1/2 圈，保留<3.5 mm 的缝隙即可；

9. 连接自动进样器数字通讯线到液态水同位素的数字端口上，标记为 LC-PAL；

10. 如果需要的话，可以连接仪器与您当地的网络



启动液态水同位素分析仪

在完成电、气体和数据连接后，仪器可以启动，按开仪器后部的开关按钮。

1. 开机：内部计算机将启动并自动装载和启动仪器控制软件。启动程序约花 1 分钟时间。每月一次，仪器会在开机的时候自动执行文件系统整理。图 5 显示了这一过程，这需要额外的 1-2 分钟时间；在维护期间不要关闭计算机；



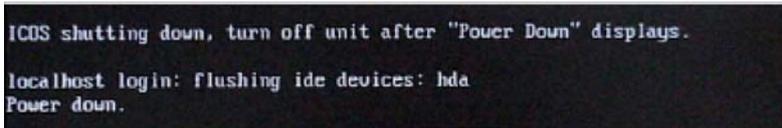
2. 测量之前需要预热最少 3 个小时，这将保证进样口加热装置的温度上升到合适的温度，同时也保证测量室温度达到稳定；

关闭液态水同位素分析仪 Shutting Down the LWIA

注意：如果长时间不使用仪器的话，推荐您关闭仪器。但是如果是在短期内还要使用的话，，请保持

其处于开机状态，以避免以后使用仍然需要预热的时间。

1. 在运行菜单点击运行菜单：
2. 点击 **OK** 以停止数据的获取、关闭当前数据文件，并把系统压力释放到正常大气压，显示 **shutdown** 屏幕。完成后，仪器切换到文本输出的显示；
3. 图 7 所示的菜单后，可以按开关按钮关闭机器。

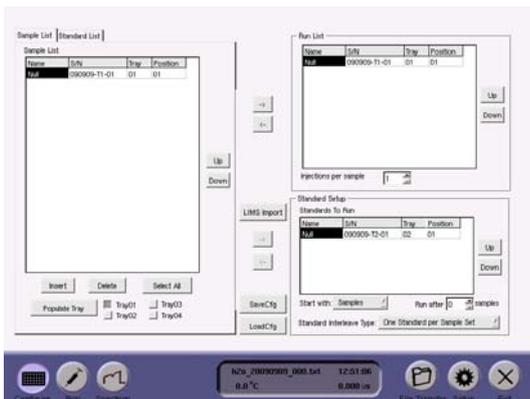


注意：

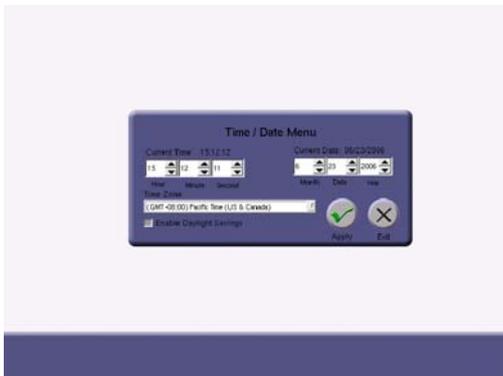
如果在以上提示出现之前关机有可能导致仪器文件系统的不稳定性。

改变时间设置

1. 当您启动仪器的时候，菜单显示如下：



2. 点击 **SETUP** 以进入设置模式；
3. 点击 **Time** 来改变时间设置；



4. 调整当前时间、日期和时区，并点击 **Apply**；
5. 点击 **Return** 以回到 **Run Configuration** 屏幕；

三、操作

本章描述了样品准备、运行配置、查看数据结果、分析结果以及高级功能等。

样品准备 Sample Preparation

注意：液态水仅应用于清洁水样（盐度范围 0-4mg/l）。其他样品的使用(例如盐水和浑浊的水)可能会破坏针头并残留在进样口，从而影响以后的测量，进而需要更频繁地清洁。如果测量含盐高的样品，我们必须交替使用淡水样品或标样以阻止过量的盐分累积。

1. 如果样品包含可见的颗粒，使用精细过滤纸来过滤样品（例如 Advantec MFS Grade No. 235 等），来去除任何可以污染仪器的颗粒；注意：许多天然样品都需要过滤，而实验室标准样品应该是清洁的。此外，包含高浓度污染物的样品需要更为仔细地处理(例如挥发性有机物或蛋白)。
2. 使用 2 mL 微量瓶(12 x 32 mm, 2 mL vial)放入 0.5 – 1.5 mL 水样品或标样（使用一次性移液管，塑料或玻璃）；每个管仅用于一个样品，以避免交叉污染。不要过量填充，避免样品进样体积的不正常。如果使用 vial inserts（微量瓶插入物），可以调整针插入深度以避免针的损坏。
3. 之后立即盖上带有隔膜的盖子以避免分馏，并延长针的使用寿命。
4. 更换移液管；
5. 重复步骤 1 – 4，用于所有样品和标样；

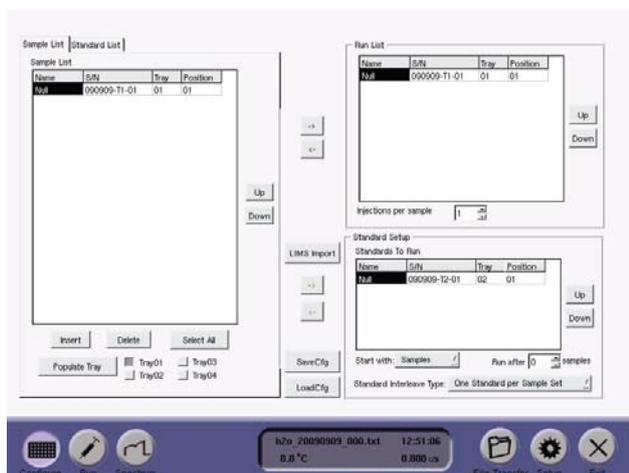
运行配置 Run Configuration

本章描述了运行配置屏幕，并介绍了两种测量方法的设置方式：高精度与高输出。

注意：标样应该放在每次运行的开始以阻止由于蒸发导致的同位素比例的变化。

运行配置控制 Run Configuration Controls

本章描述了运行设置。



1. **Sample List Tab**—样品列表，本处输入样品列表，包含序列号和样品盘位置名字；
 - a. **Up/Down**—按上下按钮，用于改变样品在列表中的顺序；
 - b. **Insert**—插入按钮用于增加样品设置；
 - c. **Delete**—用于删除该样品设置；
 - d. **Select All**—这个按钮用于选择整个样品列表；
 - e. **Radio buttons to select active trays**—这个按钮显示即将插入样品所在的盘。同时可以选择多个盘。如果选择盘超过 1 个，盘号最小的先被加入样品。
 - f. **Populate Tray**—这个按钮将把足够的样品加到列表中。
 - g. **Sample List**—可以利用鼠标和键盘改变样品名字，也可以改变其相应的序号、盘号和位置。
2. **Upper set of arrow buttons**—右箭头按钮，用于把样品列表中的数据传输到运行列表中。向左的箭头按钮可以把设置从运行列表中去除。
3. **Run List**—本章列出即将运行的样品列表。
 - a. **Up/Down**—上下箭头用于改变样品顺序。
 - b. **Injections per sample**—每个样品注入的数量，可以调整。

注意：

LGR 常规推荐每个样品注入 6 针。这允许我们删除前两针，利用后 4 针数据平均分析，从而去除记忆效应。如果我们分析数值差距明显的样品，有必要增加针数来最小化记忆效应，同样，使用差异小的样品，我们也可以减少注入次数。

4. **Standard List Tab**—标样列表。本表用于设计标样设置，包括序列号和盘的位置信息。其他选项和样品列表设置方法是一样的。
5. **Lower set of arrow buttons**— 本按钮用于把标样列表中的设置转入标样设置表。这个与样品列表基本相同。
6. **Standard Setup pane**:标样设置窗口
 - a. **Standards To Run**—本节列出了顺序运行的标样。
 - b. **Up/Down**—可改变标样在列表中的顺序。
 - c. **Start with: Samples or Standards**—这个控制菜单决定标样先于样品和样品先于标样测定。
 - d. **Run after # samples**—这决定多少个样品之后测量标样。LGR 推荐正常情况每 3 个样品运行一次标样。
 - e. **Standard Interleave Type**—这允许您选择“每样品组一个标样”或“每样品组一个标样组”。
 - The “One Standard per Sample Set”：本选项是在每组样品后测量一个标样，按标样排列顺序。
 - The “Whole Std Group per Sample Set”：本选项是在每组样品后测量一个标样组，根据标样排列顺序。

注意：LGR 推荐使用“One Standard per Sample Set”；

7. LIMS Import—这个按钮允许我们引入来自图书馆信息管理系统数据库或 Excel 格式的样品列表。

8. SaveCfg—该按钮允许我们保存运行设置，以便于以后直接调用，节省设置时间。

9. LoadCfg—该按钮允许调用以前的运行配置。

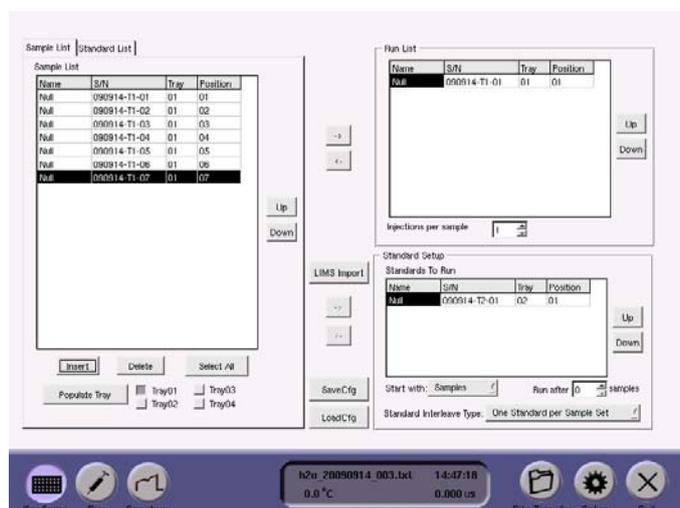
手动配置例子---高输出模式（High-Throughput Mode）

1. 在自动进样器 2 号盘上放置参比标样 (Standard 1 – Standard 3)，在位置 1-3。

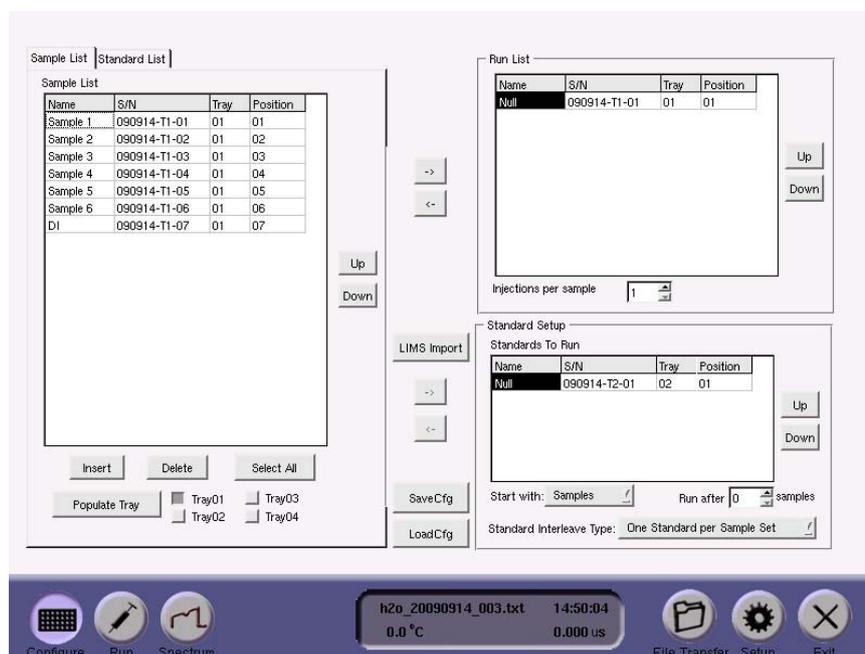
2. 在自动进样器 1 号盘上放置未知样品(Sample 1 – Sample 6)，在位置 1-6，去离子水放在位置 7。

注意：推荐您在每次运行的最后注入几针去离子水以改进针的寿命。

3. 在样品列表中，点 6 次 Insert 加入 6 个样品。

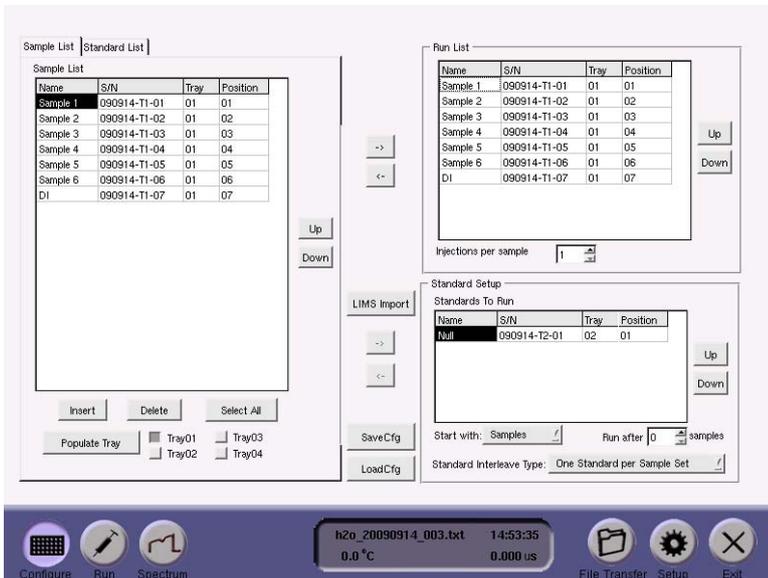


4. 使用鼠标和键盘以对样品进行命名。

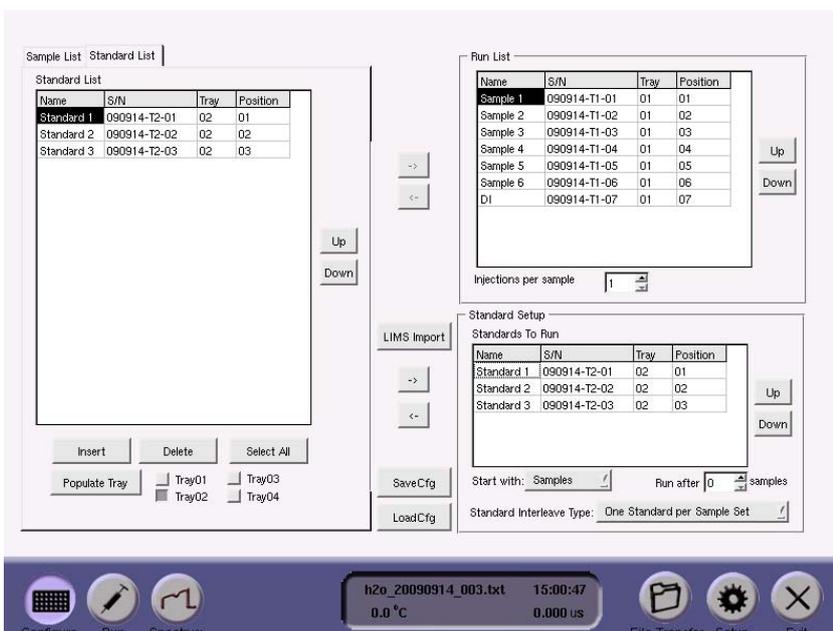


- 点“Select All”，然后使用上部的右箭头(->)，把样品从样品列表中移到运行列表中。
- 在设置完运行列表后，选择最上边的“NULL”行，并按向左的箭头来去除这个多余的设置。

完成设置后，运行列表如下所示：



- 选择左边窗口的标样列表。
- 选择 2 号盘，非选 1 号盘。
- 向标样列表中增加两个样品设置。
- 使用鼠标和键盘为这三个样品命名。Standard 1, Standard 2 和 Standard 3。确认设置是否与样品盘的实际放置一致。
- 点击选择所有，然后使用向右的箭头把这些设置转入标样运行列表。
- 在做完后，选择最上的“NULL”行，删除它。设置完后显示如下：



13. 在标样设置区，使用下拉菜单选择 **Start with: Standards**
14. 在标样设置区，使用下拉菜单选择 **One Standard per Sample Set.**
15. 在标样设置区，在选项盒中输入“3”以设置每 3 个样品运行一次标样。
16. 增加每样品注入次数到 6 次。

该次运行设置完成

17. 点击下部的 **Run** 按钮来转换到运行状态窗口。这个窗口将显示所有测量次序。



18. 点运行按钮来开始测量。
 - a. 仪器先运行冲洗循环(冲入干空气，而后排出)，时间几乎 1 分钟左右以清除残留的水分。
 - b. 自动进样器移动到 1 号盘的位置 1 上，吸走 1 个微升左右的水，注入进样口。针将保留在进样口 20 秒，并等 10 秒以确保样品的完全蒸发。
 - c. 分析仪开始测量数据。
19. 点击光谱按钮来显示测量光谱，并查看是否正常。

注意：

发射光谱(最上边的图形) 应该显示最大 0.3 – 3.0 Volts，由于水的吸收而产生 3 个下降峰。吸收光谱 (下部的图) 显示吸收 5 – 60%。在-1.0 GHz 位置的大的峰值应该正好位于有阴影的灰色区域中间。

20. 运行期间，您能切换回运行模式以显示测量过程与数值。这个屏幕上，您可以见到注入次数、样品名字、序列号、盘的位置、水密度 (体积, H2O_N_cm3)、原始的 delta D、Raw delta 18O 和状态列显示。这个窗口显示的 delta D 和 delta 18O 的数值未经修正，仅作为参考。

21. 正在运行的测量可以暂停和停止。方法是按运行窗口中这两个相应的按钮。

注意： 暂停或停止的情况下当前样品将做完才能停止。

22. 运行完成后，数据被保存到文件中（例如，h2o_20090914_004.txt）。如果需要分析记录的数据，请参考“Analyzing Data Results”的章节。

保存配置举例—高输出模式

1. 在自动进样器的 2 号盘(左上角的盘子) 的位置 1-3 处放入参考标样(标样 1 –3)。

2. 在 1 号盘（左下角）的位置 1-6 处放未知样品 1-6，在位置 54 处放去离子水。

注意：我们推荐在每次运行的最后抽几针去离子水以改进针的寿命。

3. 在运行菜单下，点 LoadCfg 按钮，将弹出新的对话框，选择以前保存的配置文件“LGR_standard_config.txt”并点击 Open 按钮。新窗口弹出并确认配置调用成功，这时运行窗口将被配置好。

4. The LGR_standard_config.txt 的配置包含了 35 个样品，为了解释的方便，我们仅做了 6 个样品。

a. 在右窗口运行列表中，点 Sam 7（样品 7）。

b. 利用鼠标和右边的滚动条，按住<shift>键并点 sam35。这样我们就选择了样品 7-35 之间所有的样品。

c. 您现在可以点向左的箭头，除去运行列表中不需要的样品设置了。注意：不必要把左边窗口中的设置删除，因为系统只运行右边窗口的配置。

5. 点运行按钮，转换到运行屏幕。

6. 点 Play 按钮来开始测量。

7. 点 Spectrum 按钮来显示测量光谱。

手动配置举例—高精度模式

1. 在 2 号盘的 1-3 位置放置标样 1-3。

2. 在 1 号盘的位置 1-3，放置未知样品 1-3，而 4 号位置上放去离子水。

3. 在样品列表中增加 3 个样品行。

4. 重命名这些样品行。确认与实际样品放置完全一致。

5. 使用(->)来把每个样品行移入运行列表 5 次。去离子水只移入一次。在高精度模式中，每个样品运行 5 次，我们可以进一步取平均并可以得到比较精确的结果。

6. 以下与高输出模式相同。

四、获取数据结果

您可以采用以下方法之一来获取数据。□ 网络连接；□ 文件传输：

网络连接获取数据

存储在硬盘中的数据可以通过网络共享的方法获取数据，见以下操作步骤：

- 分析仪必须连接经分析仪后面板上的 **RJ-45** 接口连接到本地网络 **Local Area Network (LAN)**上。
 - 当仪器启动的时候，分析仪需要收到 **DHCP (Dynamic Host Configuration Protocol)** 响应。如果分析仪没收到响应，它将关闭这个端口，不再继续尝试，直到分析仪重新启动时。在满足这个条件的时候，我们可以利用这个网络上其他的计算机来进入数据目录。
1. 计算机系统，点 **Start > Run**，并输入以下命令 **\\LGR-XX-XXXX**，这里 **XX-XXXX** 是该分析仪的序列号。
 2. 点 **OK**。在短时间之内(通常 **10-60** 秒)，一个 **Windows** 共享目录将打开并显示数据文件夹。
 3. 双击 **lgrdata** 文件夹。您将见到存储在应旁中的数据文件，这时您可以打开这些文件或传输他们了。

提示：

- 分析仪数据或许不能通过网上邻居来浏览，如果可以的话，工作组的名字定义为 **LGR**，而分析仪计算机的名字定义为 **LGR-XX-XXXX**，这里 **XX-XXXX** 是分析仪的序列号。
- 您可以打开当前正运行的数据文件而不会干扰当前的运行，您可以发现这个文件偶尔被更新 (每 **4 kB** 数据)，因此，新的数据文件看上去没有什么数据，在收集了足够的数据之后才会写入硬盘。

如果不能获得 LAN 的话，您可以连接一个简单的宽带路由器(例如 Netgear Model RP614)，这将使得分析仪启动的时候获得 DHCP 地址。您可以把计算机连接到这个路由器上以获取数据。

一根网线不能直接连接计算机用于获取数据，因为这样，分析仪无法获得 DHCP 地址。

- 您可以运行 **Windows** 系统以外的操作系统来获取数据。分析仪采用了 **Samba** 服务器来享数据，因此适合于任何 **Samba** 可户程序应用。

使用文件传输 (File Transfer) 功能获取数据，利用 **U** 盘，我们可以直接获取数据。

1. 启动仪器的时候，运行菜单显示中包含 **(File Transfer)** 的按钮。
2. 点 **File Transfer** 来启动文件输出过程，仪器将提示您插入 **U** 盘。插入 **U** 盘后点 **OK**。仪器将警告您保持连接这个 **U** 盘，直到出现相应提示。点 **OK**。
3. 使用鼠标左键来选择一个或多个文件，并使用箭头复制这些文件到右边的窗口 (**U** 盘的文件夹) 中。左边窗口中是分析仪的文件，这里你可以建立文件夹、删除文件等。
4. 点 **Exit** 来完成文件传输并退出。
7. 完成后，仪器将提示用户端开 **U** 盘，点 **OK** 后，拔下 **U** 盘。

五、分析数据结果 Analyzing Data Results

本章描述了存储的数据、采用 LGR Post-Processing 软件的自动数据分析、手工数据分析举例以及高精度模式下的数据分析。

仪器数据

每次运行仪器保存四个文件：

- h2o_(date)_(file #).txt—这个文件包含了所有确定 δD 和 $\delta^{18}O$ 的必要数据。
- h2o_(date)_(file #).lgr.txt—这个文件用于诊断和测试目的（用于 LGR），常规的数据分析不需要它。
- h2o_(date)_(file#).spectrum.txt.bz2—这个文件也用于诊断目的。
- h2o_(date)_(file#)_LIMS.csv—这个文件包含了 LIMS 格式的数据文件。

h2o_(date)_(file #).txt 文件包含 20 列数据，见表 1。

表 1 h2o_(date)_(file#).txt 文件的内容

参数	描述
Inj	注入次数
Sample_name	输入运行配置菜单中的样品名字
Sample_S_N	输入运行配置菜单中的样品序列号
Sample_Info	无用
Time_sec	运行启动之后的时间，秒，每个注入需要大约 120 秒。
Temp_Celsius	测量室内水气的气体温度，气体温度变化不应该快于 0.3 °C/小时，这对应于实验室的温度变化不应高于 2-3°C /小时
stdv_Celsius	每次测量的气体温度的标准差，这个参数典型情况下应该低于 0.004 °C，这个值如果太高（例如 0.01 °C）说明实验室温度变化太快。
H2O_N_cm3	每次测量的测量室内水分子密度，即体积。这个数值应该在 $2-5 \times 10^{16}$ mole/cm ³ 左右，随机波动不能超过 2-4%。高的波动表明针或隔膜的泄露，或进样针过了使用寿命。这种情况下，摘下隔膜和针。用去离子水清洗针头，重新旋紧针头螺丝。如果这样也无法保证针的质感（丝绸般，也就是有一定的均匀的阻力），就需要更换进样针了。
stdv_H2O	每次测量的测量室内的水体积的标准差，一般情况下，这个数字应该比样品体积小 1000 倍。较大的标准差或许表明泄露的存在，需要更换隔膜和调整针。偶然的情况下，个别的注入由于水样品的不完全蒸发导致大的标准差。这经常是由于

	小块的隔膜残存在针中，通常在 1-2 针之后就可以恢复正常了。如果经常发生的话，补救的办法请参考表 2 中建议的方法。	
HOD_H2O	测量得到的 H16OD/H216O 的分子比率，这个数字被转换成 D/H 的原子比率并列在另一列中。	
stdv_HOD_HOH	HOD_H2O 标准差	
H2O18_H2O	H218O/H216O 的比率，这个数字被转换成 18O/16O 的原子比率并列在另一列中	
stdH2O18_H2O	H2O18_H2O 的标准差	
D_H	每次注入测量得到的D/H原子比率，利用标样的计算，这个数值将被转换成实际的D/H，并最后被转换成 δD (‰)，绝大多数样品的D/H范围为 $0.9 - 1.6 \times 10^{-4}$	
stdD_H	标准差，这个数值应该比 D_H 小 1000 倍。每次注入实际上进行了多达 20 次的测量，因此，实际的不确定性要小很多（一般会比此处列出的标准差小 4.5 倍）	
O18_O16	每次注入测量的 18O/16O 的比值。利用标样计算，数值将被转换成实际 $^{18}O/^{16}O$ ，并最后被转换成 $\delta 18O$ (‰)，绝大多数样品D/H范围为 $1.9 - 2.0 \times 10^{-3}$ 。	
stdO18_O16	标准差，这个数值应该比 D_H 小 3000 倍。每次注入实际上进行了多达 20 次的测量，因此，实际的不确定性要小很多（一般会比此处列出的标准差小 4.5 倍）	
Raw_delta_D_H	每次注入测量得到的原始 δD 值。仅用于测量检查，不用于分析。所有标准化和分析需要采用转换为 Delta 值之前的原子比率，这是因为 Delta 值是非线性的。	
Raw_delta_18O_16O	每次注入测量得到的原始 $\delta 18O$ 值。仅用于测量检查，不用于分析。所有标准化和分析需要采用转换为 Delta 值之前的原子比率，这是因为 Delta 值是非线性的。	
Error_code	错误代码 LGR 自动检查数据质量，以下代码显示了不同的数据状况。问题的处理请参考故障处理的章节。	
	norm	仪器各参数正常
	temp	单次测量期间，水气温度变化过快
	pres	测量期间，测量室内压力上升
	dens	测量期间，测量室内水气的样品量不稳定
	hiso	D/H 不稳定
	oiso	18O/16O 不稳定
vial	该位置上没有微量样品瓶	

分析数据以前，要确认测量室温度和进样量是否正常。

采用 LGR 的 Post-Processing 软件来分析数据

LGR 推荐采用我们定制的快速处理软件来分析数据。这个软件可以上传数据文件，执行所有需要的标准化和处理过程，并把处理数据保存成可读的 text 文件。此外，LGR 软件还可以自动检查仪器的故障提示，提供一批可选的数据过滤方法、可显示多种图形显示，并可由用户进行配置。更详细的介绍可以参考该软件的手册。

手工方法分析数据的例子

对于数据分析而言，我们仅需要 3 列数据 Sample_name、D_H 和 O18_O16。以下例子显示了 5 个标样组成的测量(Std 10, TRIN, LGR, GSDI 和 Std 7)，交叉加入 5 个未知样品(1, 2, 3, 4 和 5)。每个瓶做 6 次注入。

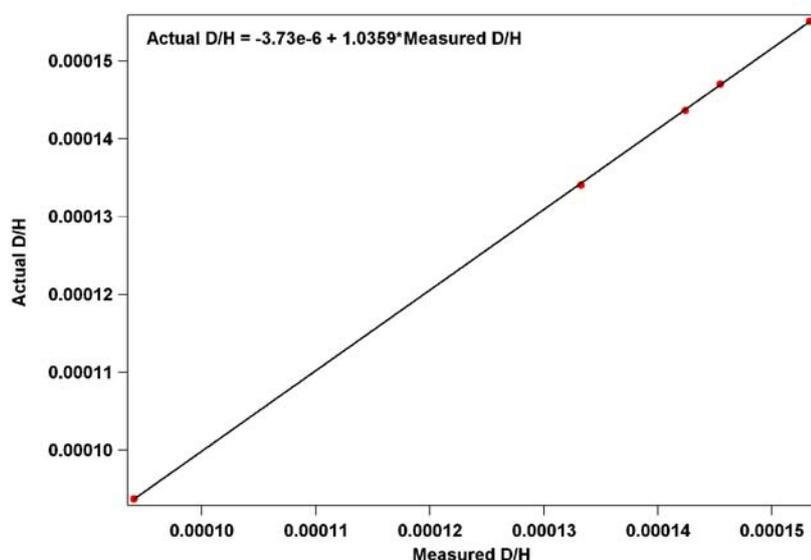
由于存在大范围的同位素差别，为了减轻前一次样品污染导致的记忆效应，我们忽略了前 3 次注入的数据，并把第 4-6 次注入的数据做平均。使用已知同位素值的标准样品， δD (‰)和 $\delta^{18}O$ (‰)来确定其 D/H 和 $^{18}O/^{16}O$ 原子比值。

$$\frac{D}{H} = \left(\frac{\delta D}{1000} + 1 \right) * 155.76 \times 10^{-6}$$

$$\frac{^{18}O}{^{16}O} = \left(\frac{\delta^{18}O}{1000} + 1 \right) * 2005.2 \times 10^{-6}$$

Sample_name	Actual δD (‰)	Actual D/H	Actual $\delta^{18}O$ (‰)	Actual $^{18}O/^{16}O$
Std 10	-398.1	9.37519e-05	-50.94	0.00190306
1				
TRIN	-139.16	0.000134084	-18.23	0.00196865
2				
LGR	-77.5	0.000143689	-11.55	0.00198204
3				
GSDI	-55.78	0.000147072	-7.97	0.00198922
4				
Std 7	-4.0	0.000155137	-0.071	0.00200506
5				

利用实际的“Actual D/H” 和测量得到的“Measured D/H”拟合成一条直线，并得到校准方程。



使用这个关系来计算所有样品的 D/H，并转化成 δD (‰)。

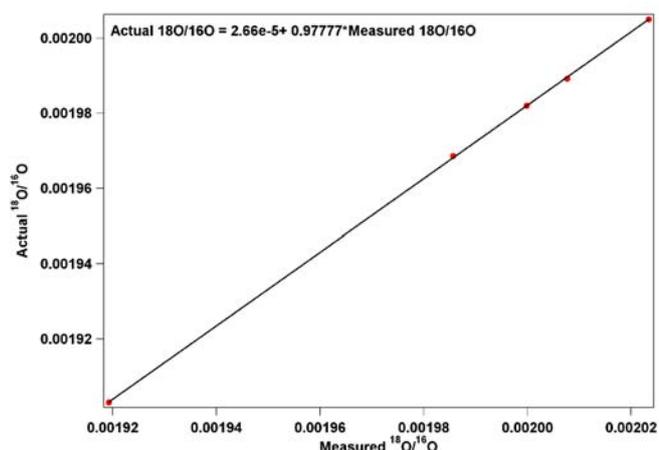
$$\delta D = \left(\frac{\left(\frac{D}{H} \right)}{155.76 \times 10^{-6}} - 1 \right) * 1000$$

Sample_name	δD (‰)	Actual D/H	Determined D/H	Determined δD (‰)
Std 10	-398.1	9.37519e-05	9.36863e-05	-398.521
1			0.000114955	-261.97
TRIN	-139.16	0.000134084	0.000134289	-137.85
2			0.000115125	-260.88
LGR	-77.5	0.000143689	0.000143761	-77.04
3			0.00011478	-263.10
GSDI	-55.78	0.000147072	0.000146944	-56.60
4			0.000114987	-261.77
Std 7	-4.0	0.000155137	0.000155054	-4.53
5			0.000115328	-259.58

注意：标样中确定的 δD (‰) 和实际的 δD (‰)之间偏差是 ± 0.88 ‰ (这种情况下，标样中存在不一致性)。

一般情况下，这个值应该小于已知标样的 ± 1 ‰。

$^{18}O/^{16}O$ 的计算和以上的过程是一样的。



使用这个关系来计算所有样品的“Determined $^{18}O/^{16}O$ ”

$$\delta^{18}O = \left(\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)}{2005.2 \times 10^{-6}} - 1 \right) * 1000$$

注意：标样的偏差达到了 ± 0.16 ‰。这个值应该小于已知标样的 ± 0.25 ‰。

高精度模式下的数据分析 Analysis of Data in High-Precision Mode

这个模式下的分析与高输出模式的数据分析是享用的，唯一不同的是，每个样品分析了 5 次。确定好的 5 个数值做最后平均来代表最后的数值。

六、高级功能

本章描述以下高级特征：

- 保存和调用设置；
- 高级控制与自定义配置
- 信息管理系统 Library Information Management System (LIMS)

保存和调用配置

保存配置

当前的配置和注入列表可以通过点 **SaveCfg** 按钮来保存：

1. 在配置屏幕上，点 **SaveCfg** 按钮；
2. 输入文件名：相关文件格式是 **ASCII text file (*.txt)**，这个文件包含了所有用户可设置的参数，并包括运行列表等相关信息。
3. 系统弹出窗口确认保存成功，点 **OK** 来关闭窗口。

调用保存过的配置文件

通过点 **LoadCfg** 按钮可以调用以前保存过的配置。

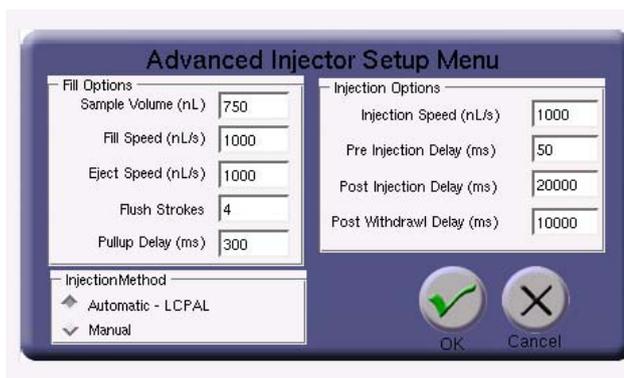
调用错误

当您试图调用一个存在错误的配置文件的时候，程序将显示具体的错误，并问您是否继续调用。**LGR** 推荐您在这样的情况下不选择继续调用，而是调用其他文件或自己手动配置。

高级控制与自定义配置

在仪器标准操作之外，您也能调整几个高级参数，包括注入设置和气体冲刷设置。注意：这些高级设置在厂家装运前已调整到最佳状态，因此正常情况下不需要调整。

1. 当您启动仪器的时候，运行配置显示如下。
2. 点 **Setup** 来进入设置模式。
3. 点 **Advanced Inj** 来显示 **Advanced Injector** 设置菜单。



您可以调整以下设置：

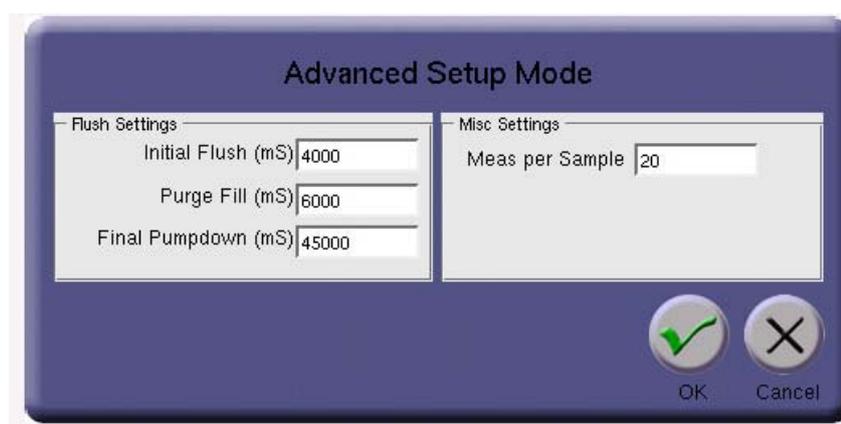
- Sample Volume**—样品与标样的注如体积(单位 nL) 。
- Fill Speed**—针的进样速度(nL/s)。
- Eject Speed**—针的出样速度(nL/s) 。
- Flush Strokes**—针敲击的次数，用于最小化针头中的空气。
- Pullup Delay**—在进针和出针之间的时间(ms)。
- Injection Speed**—液体注入仪器的速度(nL/s)。
- Pre Injection Delay**—注入样品前的延迟时间(ms)。
- Post Injection Delay**—针头在样品口中停留的时间(ms)。这个时间确保了液体样品完全进入仪器。
- Post Withdrawal Delay**—针被退出，测量开始之前的延迟时间(ms)。
- Injection Method**—控制仪器是采用 **LC Pal** 自动进样，还是样品的手动进样。

4. 调整设置之后，点 **OK** 退出并显示 **Setup** 菜单。

5. 点 **Adv Setup** 进入高级设置模式：这里您可以调整以下模式：

- Initial Flush**—在加入干空气之前去除水分的冲刷时间(ms)。
- Purge Fill**—在干空气加入后清除时间(ms)。
- Final Pumpdown**—下次注入之前的抽气时间(ms)。这必须足够长以除去 **Purge** 期间加入的干空气。
- Meas per Sample**—每个注入样品测量的次数(光谱分析以确定同位素比例的时间)。这个数据用于每个注入的标准差的计算。

6. 在您调整了设置之后，点 **OK** 退出并显示设置菜单。



七、维护与故障处理

本章描述了维护工作与故障处理信息，包括：

- Routine Scheduled Maintenance Tasks 定期维护项目
- Changing Septa 更换隔膜
- Caring for Syringes 进样针维护
- Adjusting the Laser Offset 调整激光偏移
- Cleaning the Sample Transfer Line and Filter Assembly 清洁样品管路和过滤器
- Maintaining the Gas Drying Unit 维护气体干燥器
- Cleaning the Injector Block 清洁注入口
- Troubleshooting the LWIA 分析仪故障处理
- Troubleshooting Injection Performance Flags 错误提示故障处理
- Consumables/Spares List 耗材和备件列表

定期维护项目 Routine Scheduled Maintenance Tasks

表 2 描述了维护需要定期维护的项目，以保证分析仪的正常操作。

表 2 维护检查列表 Maintenance Checklist

频率	任务
每 1-2 天	<ul style="list-style-type: none"> ● 更换隔膜 ● 卸下针头并评估其操作性能
每 3-6 天	<ul style="list-style-type: none"> ● 必要的情况下，调整激光偏移 ● 清洁进样管路和过滤器
每 2 周	检查干燥器中干燥剂的使用情况
每 1-2 月	清洁进样口

更换隔膜

注意：隔膜更换频率是 1 次/750–1000 次注入。

1. 启动仪器，显示运行配置屏幕；
2. 点 Setup 进入设置模式；
3. 点 Change Septum 来准备隔膜更换；该菜单显示如图：



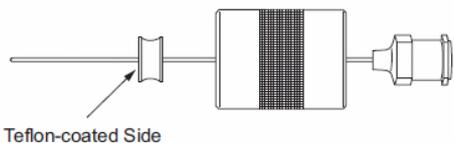
4. 点 **Initiate** 按钮：仪器开始进气。这将消耗大约 180 秒来达到环境气压。在完成后，**Ready for New Septum** 的菜单开始闪烁。

5. 使用随机提供决热手套拧开隔膜螺丝。

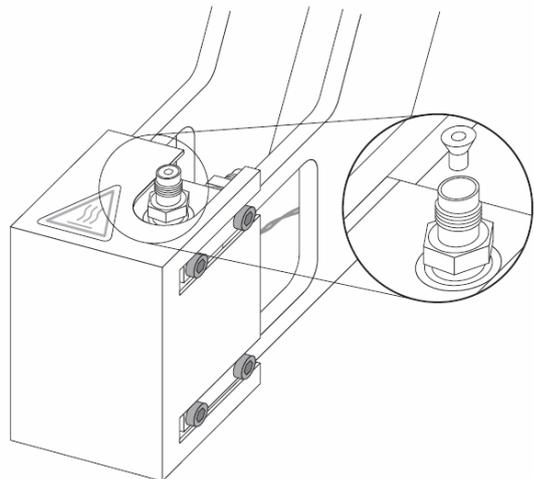
警告：由于隔膜加热块加热到几乎 100 °C，无论什么时候接触隔膜附近的硬件的时候，都要使用这个手套。。

6. 使用隔膜去除器从螺丝中取掉隔膜。

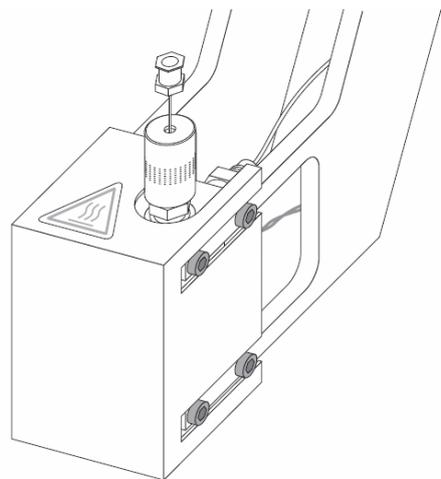
7. 使用 22-gauge 的针穿过螺丝和隔膜，隔膜的 Teflon 涂层面应该面向远离螺丝的一侧。



8. 确保黑色的隔膜固定片放在进样口的 **block** 内。



9. 把整个针连同螺丝等一起放入 **Block** 并手动旋紧隔膜螺丝。



10. 手握这个针头上下移动 5 次，以确保隔膜准备好进样针的进入，避免针头插弯。

11. 从螺丝中拔除这个针头。

12. 隔膜更换完成后,点 **Septum Changed** 按钮。测量室将抽气 120 秒。完成后,**Septum Change Complete** 的菜单将显示。

13. 点 **OK** 来退回到 **Setup** 模式,进一步退出到 **Run Configuration** 屏幕。

针的维护Caring for Syringes

注意: 每次运行之前,应该检查进样针。盐份和隔膜的碎屑会沉积在针内并降低针的性能。定期的检查和清洁会延长针的寿命和性能。

1. 从进样器上取下针。
2. 把针插入去离子水的瓶中,并保持针在水中浸泡几分钟。
3. 握着针筒,并旋转其中的活塞,应该感觉旋转自如。
4. 仔细地在正常范围内,上下抽拉活塞。注意: 如果针抽拉困难,需要在水中浸泡几分钟。
5. 在去离子水中抽拉几次对针的内部进行清洗,以去除任何的盐分积累或隔膜碎屑。持续进行这样的动作,直到移动自如,并有丝绸般的质感。
6. 在保证移动自如后,继续缓慢地旋转针体,这样可以去掉针的额外累积的碎屑。
7. 在抽提的时候,确保针有一定的阻力。如果几乎没有阻力,需要旋紧针的固定螺丝。
8. 把针重新插回到自动进样器上。注意: 插入针的时候应格外谨慎以确保针不发生扭曲。另外,如果仪器在一段时间内不使用的話(例如几天),应该彻底清洗针,并保存在原初的盒子里。

调整激光偏移Laser Offset

每 3-6 天需要调整一下激光偏移。注意: 除非中央峰偏移超过 1/2 格(0.25 GHz), 不要进行调整。

1. 是否需要调整进行的评估: 如果显示在光谱模式中的中央峰位于灰色区域的中心位置,就不需要调整。几天之后,光谱或许会轻微漂移,如果漂移超过 0.25 GHz,需要进行调整。
2. 首先进入 **Setup** 模式并点 **Laser Offset** 来显示 **Laser Offset Adjustment** 屏幕。

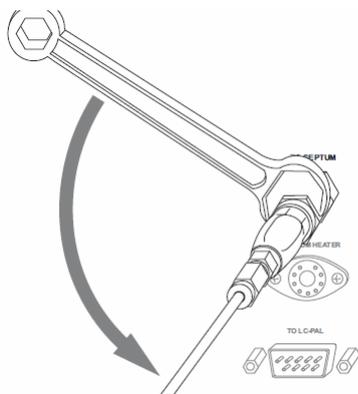


3. 按 “>” 按钮向左移动峰。每按一次对应于 0.25GHz 的移动。
4. 退回。在做下一个样品测量后,光谱将更新并显示在正中心的位置。

清洁样品管路和过滤器Cleaning the Sample Transfer Line and Filter Assembly

小块的隔膜会累积在进样口和过滤器内。在运行 1 周后，连续使用 3500-5000 个注入之后，管路应该进行清洁。

1. 点 **Exit** 以关闭分析仪：时间需要约 3 分钟；
2. 关闭电源；
3. 利用 9/16" 的扳手拧开与分析仪连接的 1/4" Swagelok 接口的气体进样管路。注意不要拧开连接在管路和过滤器中的接口。



4. 立即利用 1/4" Swagelok 的螺丝帽把分析仪的接口封闭，以避免灰尘进入。

5. 拧开隔膜螺丝：注意由于隔膜螺丝温度几乎达到 100°C，因此务必采用我们提供的绝热手套。

6. 取掉螺丝，取掉隔膜；

7. 使用干空气罐，向管路中发出干空气脉冲，通过过滤器和管路。这须先移去黑色的隔膜固定片。仔细地把它放在一边，不要丢失。

8. 反复把干空气冲入管路以去除可见的碎屑。

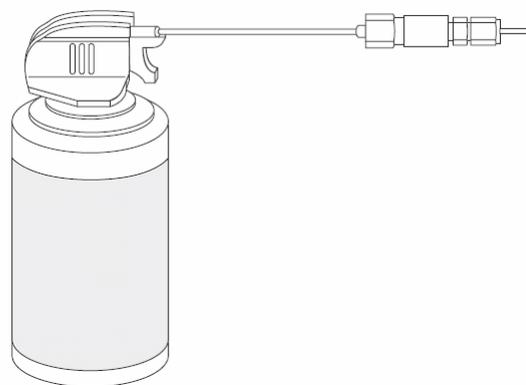
9. 用 canister 吹去隔膜支持片上的隔膜碎屑，并把它放回原来的位置。

10. 用 canister 吹去隔膜螺丝上的碎片；

11. 更换隔膜并重新连接；

13. 重新连接管路与分析仪，先用手旋紧，然后使用 9/16" 扳手旋 1/4 – 1/2 转；

14. 开机并进行测量。



维护干燥器Maintaining the Gas Drying Unit

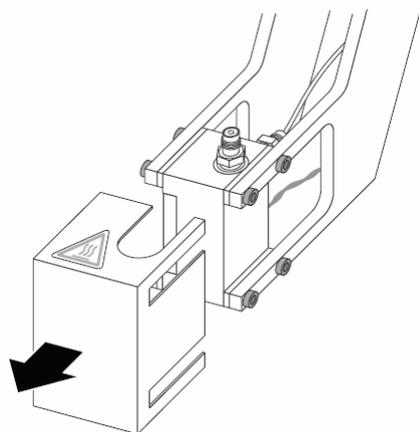
液态水同位素分析仪需要干空气来冲刷测量室。在连续使用两周(7,000 – 10,000 次注入)以后，应该检查干燥剂的使用量。这个使用时间取决于环境空气的湿度，因此在特殊环境下，用户可能需要更为频繁的更换干燥剂。

1. 检查干燥器：有效的干燥剂显示为蓝色，无效的部分转为粉色。两个颜色之间区域可能显示为紫色，很窄的一条。
2. 如果蓝色区域低于刻度“1”，干燥剂就需要更新或再生。如果高于刻度 1，就不需要更换。
3. 使用随机提供的扳手，拧开顶部。仔细地拿出金属弹簧、金属盘和过滤垫。
4. 取出后放在托盘上，铺成薄层，在烘干箱内 210 °C 烘干 1 小时。
5. 把干燥剂在热的时候原样放回。
6. 干燥剂的指示剂可能由于过度加热而升华，但不会影响其性能，只是指示效果不明显。
7. 如果您选择替换干燥剂，而不是再生的话，干燥器需要 1.25 磅的 8 目干燥剂。

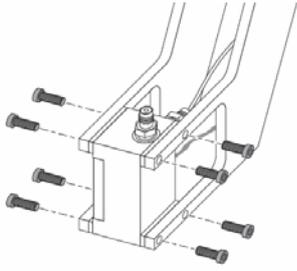
清洁进样口Cleaning the Injector Block

盐分与小块隔膜的会累积在进样口中。在几乎 1-2 个月的连续使用后(15000 – 20000 个注入)，应该进行清理。

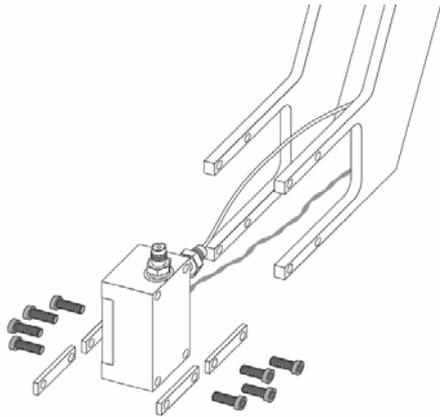
1. 取下管路；
2. 从分析仪后部拨开隔膜加热器线(黑色和绿色的线)。
3. 取下进样口的蓝色的盖子。注意温度，请使用绝热手套。



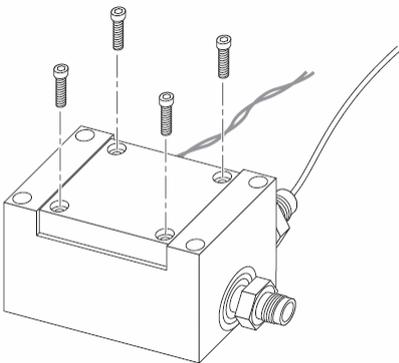
4. 等一段时间以确保加热块冷却。
5. 使用 9/64”螺丝刀取下 8 个黑色的螺丝。



6. 小心地取下加热块。放好 8 个螺丝和 4 个绝缘片；

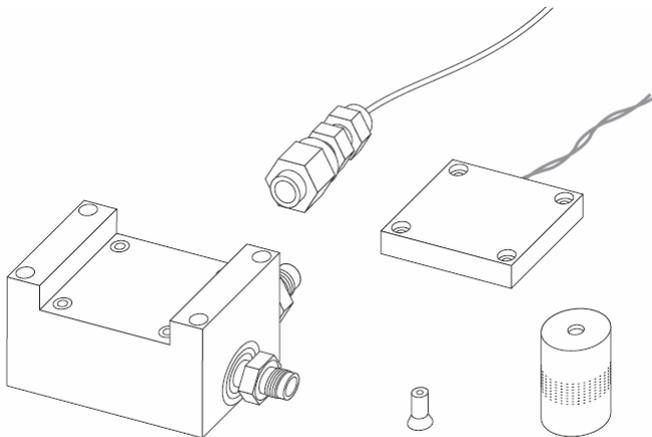


7. 使用 3/32" 螺丝刀继续拧开下图所示的四个螺丝。



8. 使用 9/16" 扳手拧开加热块与管路的连接。

9. 仔细地放好加热块、4 个螺丝和管路。



10. 使用超声清洗来清洗加热块 1 个小时，溶液采用脱钙溶液(35%磷酸，1: 1 稀释)。注意，脱钙溶液有腐蚀性。避免身体接触溶液。
11. 继续使用清水来清洗加热块。
12. 用中性洗涤溶液清洗加热块(例如超声清洗剂或洗碗用的洗涤液)1 个小时。
13. 使用清水继续清洗加热块。
14. 利用清水超声清洗 1 个小时。
15. 使用清水彻底清洗加热块。
16. 用去离子水超声清洗加热块 1 个小时。
17. 使用干空气罐的干空气来反复冲洗加热块，并去掉所有水分。
18. 175°C 烘烤加热块整个晚上，至少 4 个小时。等待其完全冷却。
19. 重新连接管路，手动旋紧后，用扳手再紧 1/4 到 1/2 圈。
20. 重新固定好加热块的螺丝。注意不要过度旋紧绝缘的尼龙螺丝；
21. 放回蓝色的盖子；
22. 放置隔膜；
23. 管路的连接；
24. 插好加热器的连线；
25. 确认放好新的隔膜；
26. 打开仪器；
27. 检查隔膜进样口的位置；
28. 等进样口加热块至少加热 1 小时，以达到 100°C，现在可以继续测量样品了。

八、故障处理 Troubleshooting the LWIA

LGR 液态水同位素分析仪可以提供精确的同位素比值测定, D/H 的精度在 $\pm 0.6\%$ 之内, 而 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 在 $\pm 0.2\%$ 之内。如果仪器无法达到这个性能。可以采用以下几种方法来处理。

故障处理 Troubleshooting Injection Performance Flags

液态水同位素分析仪自动检查数据质量并显示为运行窗口中的“Flag”列数据和输出文件中的错误代码列。表 3 描述了性能标记和不正常结果的建议的解决办法。

表 3 故障诊断与标记

标记	描述与建议的方法
norm	正常状态, 不需要任何处理
temp	水汽温度变化迅速, 测量室内水气的气体温度变化不应该大于 $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ /小时, 这相对于实验室的温度变化小于 $2-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ /小时。如果温度变化超过要求的话, 可以把仪器放在一个更稳定的环境(例如远离窗口、门、空调通风口等, 或放在没有外墙的屋子中)。
dens	测量室内的水汽进样量不稳定。参考“测量光谱检查”与“进样体积检查”章节
pres	测量期间测量室压力上升。解决方法包括: <ul style="list-style-type: none">• 确认隔膜正确放置, 不泄露;• 确认传输管路正确固定和连接;• 确认管路在加热块处正确的连接;• 清洁加热块。
hiso	D/H 不稳定, 解决方法见“测量光谱确认”、“进样体积确认”和“测量同位素比例确认”
oiso	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 不稳定, 方法见“测量光谱确认”、“进样体积确认”和“测量同位素比例确认”
vial	该位置无进样瓶, 确认运行列表正确。

测量光谱确认 Confirmation of Measured Spectrum

测量一个注入后, 发射光谱(屏幕上部显示)应该显示最大发射信号 $0.3 - 3.0\text{ Volts}$, 并有 3 个下降的峰。而吸收光谱 (屏幕底部显示)应该显示 3 个吸收峰, 范围从 $5 - 60\%$ 。其中大的中央峰位于 -1.0 GHz 应该处于灰色阴影区的中心。

- 如果发射信号在可接受范围, 但不显示任何吸收特征, 确认水样品是否被引入测量室。潜在的问题包括针破碎、阻塞的管路或空的瓶子。
- 如果存在光谱, 但显示不正常, 可调整激光偏移来达到显示的吸收光谱。
- 如果发射信号 $< 0.3\text{ Volts}$, 请联系 LGR 寻求帮助。

进样体积确认Confirmation of Injected Volume

进样量范围应该在 $2-5 \times 10^{16}$ molecules/cm³左右。运行期间，这个数值的波动应该 $< \pm 4\%$ 。如果无法满足这个条件：

- 确认这个测试测量的是经过过滤的淡水样品。
- 确认样品和标样添加的量在 0.5 - 1.5 ml 之间。过多的添加会导致**不正常的高的进样体积。**
- 更换或清洁进样针，并确保其运行自如。如果针几乎没有阻力，需要拧紧螺丝来增加阻力。多数进样的问题来源于有缺陷的针和用旧的针。
- 清洁或替换管路以去除任何隔膜碎屑和沉积物。
- 替换进样隔膜。正确地定位可以延长针的使用寿命，并达到稳定的进样体积。
- 清洁进样加热块以去除累积的碎屑和沉积物。
- 如果进样体积持续不稳定或超出正常范围，请联系 LGR 解决。

测量同位素比值的确认Confirmation of Measured Isotope Ratios

如果光谱屏幕和样品体积都正常的话，但是测量精度不足：

- 仪器内部的水气温度变动不应该高于 0.3 °C/ 小时，这相对于室温变动不应该低于 2-3 °C /小时。如果温度变化超过要求的话，可以把仪器放在一个更稳定的环境(例如远离窗口、门、空调通风口等，或放在没有外墙的屋子中)。
- 确认您采用了 LGR 的测量方法，低频率的标准化或许导致不准确。
- 测量得到的 D/H 原子的比例的标准差应该比该比例小 1000 倍。同样 18O/16O 原子比例的标准差应该小于 3000 倍。如果超过这一标准太多的话，请联系 LGR。

九、液态水同位素分析仪的货物信息

908-0008 液态水同位素分析仪

可选件:

908-0008-9001 自动进样器

耗材与备件:

908-0008-9002 空气干燥器

908-0008-9003 1.2 微升进样针 (件)

908-0008-9004 隔膜(每包 50 个)

908-0008-9005 2 ml 微量瓶(每包 100 个)

908-0008-9006 瓶盖(每包 100 个)

908-0008-9007 10 微米隔膜过滤器

Carnister 干空气罐

8 目干燥剂

标样 (30 毫升/瓶, 具体数值请以瓶上实际标记为准):

908-0008-9101 标样 1 (D = -150 ‰, 18O = -19.5 ‰)

908-0008-9102 标样 2 (D = -115 ‰, 18O = -15.5 ‰)

908-0008-9103 标样 3 (D = -80 ‰, 18O = -11.5 ‰)

908-0008-9104 标样 4 (D = -45 ‰, 18O = -7 ‰)

908-0008-9105 标样 5 (D = -10 ‰, 18O = -3 ‰)

908-0008-9201 标样套装(标样 1-5)

十、性能指标

1. 进样体积: < 10 微升
2. 测量速度: 120 个/天
3. 盐分: < 4%
4. 重复性/精度 (高输出, 1-sigma): 0.2‰ for 18O/16O; 0.6‰ for D/H
5. 重复性/精度 (高精度, 1-sigma): 0.1‰ for 18O/16O; 0.3‰ for D/H
6. 输出: 数字(RS232)和网络
7. 硬盘存储空间: 40 G
8. 显示屏: 12.1"彩色液晶
9. 样品温度: 0-50 °C
10. 操作温度: 5-45 °C
11. 接口: 1/4" Swagelok 接口
12. 电源: 115/230 VAC; 50/60 Hz; 80 W
115/230 VAC; 50/60 Hz; 120 W (带外置泵)
115/230 VAC, 50/60 Hz, 200 W (带自动进样器)
13. 尺寸: 10" H x 38" W x 14" D
14. 重量: 27 kg

联系电话: 86-10-51292601

传真电话: 86-10-51292601

Email: lixiaobo@li-ca.com, licahk@126.com

网址: www.li-ca.com