

应用文章 (AN038) 小样品进样模块 (SSIM)

摘要

Picarro 小样品进样模块 (SSIM) 经过专门设计, 能够与 Picarro 分析仪联用来分析小体积的气体样品。SSIM 由一个 20 mL 样品室、五个电磁阀、一个外置真空泵和一个内置压强传感器组成。该模块需要高压干燥气体。两个样品之间的记忆效应因有效的吹扫循环而降低, SSIM 腔室内的压强传感器能够实现可控的 4 或 8 分钟采样间隔, 使用干燥空气则可对样品进行稀释。



以前, 由于样品袋或注射器的注样量介于 1 至 20 mL 之间以及 SSIM 设计方面的局限性, 单个样品所测得的最大浓度仅为其原始浓度的 94%。举例来说, 在最好的情况下, 1000 ppm CO₂ 样品测得的值约 940 ppm。通过对系统进行优化 全新升级的 SSIM2 能够在同位素分析仪和浓度分析仪上进行更加准确的浓度测量 (参见第 3 页的表格)。-SSIM2 设计中固有的稀释效应被进一步降低, 这意味着样品测量浓度目前可以高达其原始浓度的 99.4%, 且对同位素精度无影响。本应用文章可作为精准测量实施方法的指南。

兼容性和新要求

分析仪	目前, 该方法与 iCO ₂ 、iCH ₄ (G2101- <i>i</i> 、G2121- <i>i</i> 、G2131- <i>i</i> 、G2132- <i>i</i> 、G2201- <i>i</i>) 兼容, 同时能够选择 iN ₂ O 仪器 (G5101- <i>i</i> /G5131- <i>i</i> 和PI5131- <i>i</i>) 和两款浓度分析仪 (G2308、G2508)。
样品体积	最小样品体积要求为 20 至 25 mL (参见下页的“注样程序”)。
样品输送	需要使用注射器来进行样气注样。只有 G5131- <i>i</i> 和PI5131- <i>i</i> 分析仪能够兼容注射器和样品袋。
硬件	最好有隔膜用于注射。浓度分析仪上必须安装限流器。

注意: 本文中所介绍的改良方法不支持 16 路进样器。如果使用 16 路进样器, 则需要额外的样品体积来满足注样压强要求 - 参见下页的“注样程序”。16 路进样器可以与 G5131-*i* 搭配使用。

设置修改

1. 对于浓度方法而言，必须最大限度地减小 SSIM2 进样端口和样品之间的路径长度。我们建议购买隔膜并将其直接安装在该进样端口上。如果不使用隔膜，则需要使用短于 5 cm 的带旋塞管道。

这两种设置都必须进行防漏处理。如果不满足这项要求，则无法符合注样压强要求，并且需要额外的样品 - 参见下文章节。

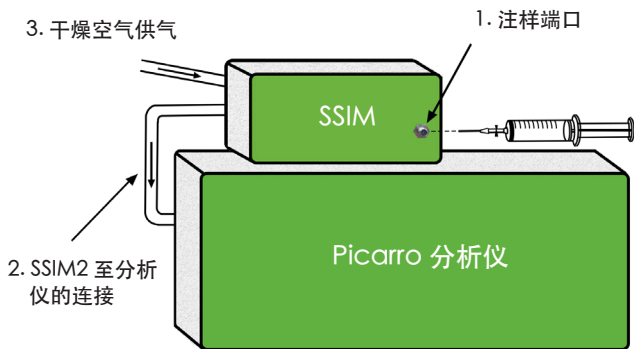
建议在 SSIM 上使用 1/8 英寸公口 Swagelok 接头的螺母、隔膜和隔膜配件：

<https://www.vici.com/vfit/sepnut.php>

正如在 SSIM 上进行单次注样一样，注射器应配有旋塞。这些配件可从多家制造商处获取，例如：

<http://www.qosina.com/stopcocks>

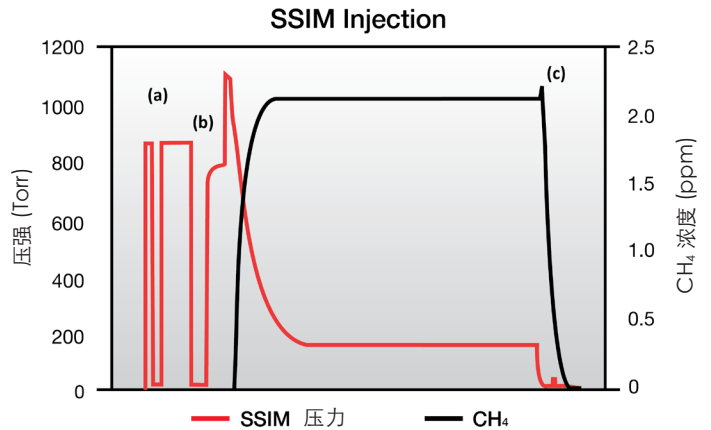
- 对于 Picarro 同位素分析仪，保持 SSIM2 至分析仪的连接不变；对于 Picarro 浓度分析仪，将 AN-6 限流器 (由 Picarro 提供) 连接至分析仪进样口，以便将流量从 250 mL/min 降低至 20 mL/min。
- SSIM2 的零空气或氮气的供气设置保持不变。



注样程序

如要开始执行注样程序，首先从桌面选择“Read SSIM Pressure (读取 SSIM 压强)”，然后运行 SSIM Coordinator (SSIM 协调器)。打开 SSIM 设置屏幕后，选择“Syringe Injection (注射器注样)”。对于 G5131-i，您可以选择手动进样或自动进样，因为它与样品袋和注射器测量都兼容。

“SSIM pressure (SSIM 压强)”是一个关键参数，有助于用户确定注样量，并识别 SSIM 是否发生泄漏。下图说明了在 G2308 气体浓度分析仪上对 2 ppm CH₄ 气体单个样品进行的典型分析。在同位素分析仪上执行的注样操作完全相同。



注意： 如果不确定协调器的基本操作，请参阅 SSIM 手册。以下要点概述了部分注样程序的关键步骤 (上文)。

步骤 (a) – SSIM2 吹扫

自动化步骤 - 每次 SSIM2 分析都是使用相连的干燥空气罐 (a) 从 SSIM2 室的两次吹扫循环开始。在这两个吹扫循环期间，SSIM 内部压强反映了干燥空气罐的压强设置 (2-3 psi 约等于 900 Torr)。在每次吹扫前后，真空泵都会抽空 SSIM2 腔室，使压强下降至 0 Torr。

步骤 (b) – 注样

手动步骤 - 协调器软件会自动进行注样程序。由于 SSIM2 腔室处于真空状态，因此空气样品会从注射器中被抽出而使柱塞向前推进。由于空气压强会平衡在 1 个大气压 (海平面处约为 760 Torr)，因此并非所有的样品都被收集起来。请注意 760 Torr 后出现的短暂升高区段。用户必须推压剩余的气体，以使 SSIM2 压强读数至少为 1100 Torr。使用 20-25 mL 样品和隔膜可以轻松达至该压强。如果样品和 SSIM2 之间的连接具有较长的路径，则难以达至该 1100 Torr 压强，这时需要使用更多的样气。在完成气体注入后，协调器软件会询问用户是否要点击“Resume (继续)”。

步骤 (c) – 完成

自动化步骤 - 大约 8 分钟后，样品测量停止并开始新的 SSIM 吹扫循环。在快速测量模式下，测量将只持续约 4 分钟。协调器会自动标示平坦高值段为红色，这会标记出用于计算浓度或同位素平均值的数据点。

注意： 我们强烈建议您使用浓度已知的标准气体来执行试运行。初步测试将帮助您熟悉注射器注样程序和注样后的 SSIM2 压强，还将帮助您识别系统中存在的任何潜在泄漏。有关如何使用“SSIM Pressure (SSIM 压强)”来确定是否发生泄漏的更多指南，请参阅 SSIM2 手册。

注样性能

A0314 SSIM2 同位素模式性能指标			
规格	同位素比	性能指标	分析仪
确保精度*	$\delta^{13}\text{C}$ in CO_2	<0.5‰ @ 500 ppm <0.2‰ @ 1,500 ppm <0.1‰ @ 3,000 ppm	G2201- <i>i</i> , G2131- <i>i</i>
	$\delta^{13}\text{C}$ in CH_4	<1.5‰ @ 1.8 ppm <0.3‰ @ 10 ppm	G2201- <i>i</i> , G2132- <i>i</i>
	$\delta^{15}\text{N}$ in N_2O	<3‰	G5131- <i>i</i>
	$\delta^{18}\text{O}$ in N_2O	<3‰	G5131- <i>i</i>
A0314 SSIM2 浓度模式性能指标			
规格	同位素比	性能指标	分析仪
确保精度*	CO_2	<1 ppm @ 400 ppm	G2201- <i>i</i> , G2131- <i>i</i> , G2508, G2308
	CH_4	<3 ppb @ 2 ppm	G2201- <i>i</i> , G2132- <i>i</i> , G2508, G2308
	N_2O	<1.5 ppb @ 330 ppb	G5131- <i>i</i> , G2508, G2308
样品稀释**	CO_2	样品袋: ~4% / 注射器: 0.6%	G2201- <i>i</i> , G2131- <i>i</i> , G2508, G2308
	CH_4	样品袋: ~7% / 注射器: 0.6%	G2201- <i>i</i> , G2132- <i>i</i> , G2508, G2308
	N_2O	样品袋: ~8% / 注射器: 2%	G5131- <i>i</i> , G2508, G2308

* 5 次重复值的 1- σ (使用 9 分钟测定时间)

** 吹扫循环后的死体积效应，导致零空气对样品存在很小的稀释效应。这会影响样品浓度读数的准确性，但对浓度或同位素测量精度没有影响。样品的输送方法（样品袋/注射器）决定了这种稀释作用的程度。有关如何最小化样品稀释的详细信息，请参见应用文章 AN038。

【注意】 这种死体积造成的微小稀释效应不能与 SSIM 的内置稀释功能（用于处理更大范围的稀释液）相混淆。