

用于涡动相关法的激光气体分析仪的研制

李明星^{1,2}, 许振宇^{1*}, 阚瑞峰^{1**}, 何亚柏¹, 姚路¹, 陈兵¹, 阮俊¹, 陶邦¹⁻³, 刘浩⁴

¹中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;

³自然资源部第二海洋研究所, 卫星海洋环境动力学国家重点实验室, 浙江 杭州 310012;

⁴安徽师范大学物理与电子信息学院, 安徽 芜湖 241000

摘要 涡动相关法作为直接观测湍流运动的方法, 是研究潜热通量和 CO₂ 通量的重要手段。本团队基于可调谐半导体激光吸收光谱技术研制了激光气体分析仪, 用于涡动相关法的海气通量分析。选用 7181 cm⁻¹ 处的 H₂O 吸收谱线和 4990 cm⁻¹ 处的 CO₂ 吸收谱线, 利用信号采集处理技术及导数谱浓度反演方法实现 100 Hz 时间分辨率的目标气体浓度的计算, 并根据计算结果评估得到 H₂O 分析仪的检测限约为 8.17×10⁻⁶, CO₂ 分析仪的检测限约为 0.40×10⁻⁶, 时间分辨率为 100 Hz。将集成的气体分析仪安装在烟台国家卫星海洋定标海上平台上进行真实的海气通量探测, 并将探测结果与 LICOR7500-H₂O/CO₂ 分析仪的测量结果进行了对比。从实验结果看, 所研制的激光气体分析仪具有更高的时间分辨率, 更易捕捉湍流运动的微小变化, 具有广阔的应用前景。

关键词 光谱学; 气体分析仪; 涡动相关法; 通量探测

中图分类号 O436.2

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1111001

1 引言

海洋与大气是地球系统的重要组成部分, 它们之间的物质能量交换对全球环境、气候和生态平衡有着重要作用。涡动相关法作为一种不需要参数化假设就可直接观测湍流运动的方法, 是当前最先进的通量观测方法, 已被广泛应用于生态通量观测^[1]。

涡动相关通量测量系统的基本设备主要包括三维超声风速仪和气体分析仪, 它通过垂直风速和浓度脉动的协方差来计算通量值。获取气体浓度的技术手段主要有电化学技术、非分散红外 (NDIR) 技术、可调谐激光吸收光谱 (TDLAS) 技术等^[2-4]。为了能够捕捉微小的浓度变量, 对气体浓度测量方法以及仪器的精度、采样频率提出了很高要求^[5]。由上述气体浓度的测量原理可知, NDIR 技术和 TDLAS 技术可以满足上述要求。目前, 成熟的商用通量观测气体分析仪, 如 LICOR7500-H₂O/CO₂ 分析仪, 就是

基于 NDIR 技术开发的, 但由于其测量时需要通过斩波器对宽带光源进行调制, 因此该方法目前最高只能达到 20 Hz 的采样频率; 同时, 该方法还需要通过滤光片对测量波段进行选择, 选择后的光谱范围较宽, 测量结果易受其他气体的干扰。TDLAS 技术通过调谐半导体激光器的注入电流和温度来改变激光器波长, 扫描经过特定分子的吸收谱线, 具有高的分辨率、选择性和灵敏度等优点, 是一种理想的分析测量技术^[6-7], 已被广泛用于大气温室气体探测、化工园区有毒有害气体探测、呼吸诊断、航空发动机燃烧流场诊断、深海溶解气体及同位素探测等^[8-14]。

基于以上研究背景, 本团队设计了一种用于涡动相关测量系统的气体分析仪。该气体分析仪集 TDLAS 技术、高频激光调制技术、高速信号采集处理技术以及导数谱浓度反演方法于一体, 可以实现 100 Hz 的采样频率。根据 H₂O 和 CO₂ 的吸收强度, 本团队设计了开路式气体吸收池结构, 研制了小

收稿日期: 2020-11-09; 修回日期: 2020-11-13; 录用日期: 2020-12-23

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1400604, 2019YFB2006003)

* E-mail: zyxu@aiofm.ac.cn; ** E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn

型 TDLAS 测量电路,集成了两套高频激光气体分析仪,并对其性能进行了分析,分析结果表明, H₂O 分析仪的检测限为 8.17×10^{-6} , CO₂ 分析仪的检测限为 0.4×10^{-6} 。本团队基于烟台国家卫星海洋定标平台进行了真实的海气通量观测,并将观测结果与商业仪器的测试结果进行了对比,验证了仪器的长期可靠性。

2 基本理论

TDLAS 技术的理论基础为 Lambert-Beer 定律。激光器发出初始强度为 I_0 、频率为 ν 的单色激光,激光通过长度为 L 、浓度为 C 的吸收介质后,透射光强为 I ,具体表述为

$$I = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu) \cdot L \cdot C], \quad (1)$$

式中:光谱吸收系数 $\alpha(\nu) = S(T) \cdot P \cdot \phi(\nu)$,其中 $S(T)$ 为吸收线强, T 为温度, $\phi(\nu)$ 为归一化后的线性函数, P 为压力。

对(1)式两边取对数然后再进行积分,得到吸光度曲线的积分面积 A ,即

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln \left[\frac{I}{I_0(\nu)} \right] d\nu = S(T) \cdot P \cdot L \cdot C. \quad (2)$$

当压力 P 、气体吸收光程 L 和温度 T 已知时,即可求得最终的气体浓度 C 。因此,TDLAS 直接吸收光谱技术通过获取积分吸光度即可反演气体浓度,无需进行系统标定,易于实现系统的小型化。但在拟合计算吸光度时,对基线的选择要求高,且需要进行除法和取对数运算,处理器的运算耗时,会影响测量结果的时间分辨率;因此,本文采用一种基于数字导数谱的浓度反演方法对预处理信号进行微分运算,得到与浓度呈线性相关的峰值信号,处理器的运算处理速度大大提高。其

理论基础如下:

对(1)式进行一阶微分得到表达式

$$\frac{dI}{d\nu} / I = \frac{dI_0}{I_0 d\nu} - LC \frac{d\alpha}{d\nu}, \quad (3)$$

对(3)式进行二阶微分得到表达式

$$\frac{d^2 I}{d\nu^2} / I = \frac{d^2 I_0}{I_0 d\nu^2} + \left(LC \frac{d\alpha}{d\nu} \right)^2 - \frac{2dI_0}{I_0 d\nu} \times \frac{d\alpha}{d\nu} LC - LC \frac{d^2 \alpha}{d\nu^2}. \quad (4)$$

利用单频锯齿扫描信号调制半导体激光器的电流时,在较理想的情况下,激光器出光的初始光强 I_0 与电流成线性关系,(4)式第一项中的初始光强 I_0 二阶微分后数值为零^[15];当激光器中心频率 ν 在吸收峰处时,第二项和第三项中的 $d\alpha/d\nu$ 的数值为零。因此,根据(4)式可知透射光强 I 的二阶微分与浓度 C 成正比关系。在时域上可理解成,当激光器的中心波长位于吸收峰处时,探测器接收的透射光强信号被采集处理,并以数值形式表达,利用两点公式对数值进行二阶微分运算即可得到与浓度成线性相关的导数谱信号。

3 测量装置

在 TDLAS 测量时,首先需要选择合适的吸收谱线,以实现目标气体的测量。在选择吸收谱线时主要考虑两点:谱线的吸收强度是否合适以及谱线之间是否有交叉干扰。根据 HITRAN2012 数据库,分别选取 H₂O 分子在 7181 cm^{-1} 附近的吸收带和 CO₂ 分子在 4990 cm^{-1} 附近的吸收带,在温度 $T=296 \text{ K}$,压力 $P=101325 \text{ Pa}$,光程 $L_{\text{H}_2\text{O}}=15 \text{ cm}$ 和 $L_{\text{CO}_2}=20 \text{ m}$ 的条件下,模拟 H₂O(体积分数为 2×10^{-2})和 CO₂(体积分数为 4×10^{-4})的吸收强度。H₂O 的模拟结果如图 1(a)所示,CO₂ 的模拟

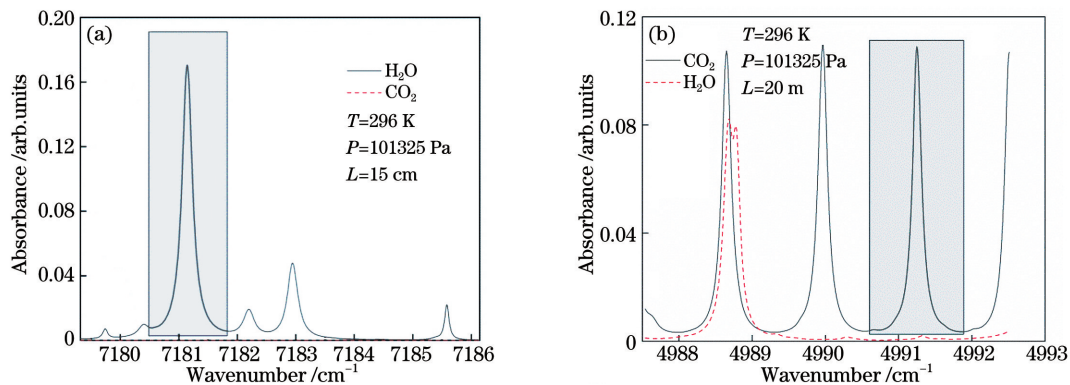


图 1 模拟的吸收光谱。(a) H₂O 在 7181 cm^{-1} 附近的吸收光谱;(b) CO₂ 在 4990 cm^{-1} 附近的吸收光谱

Fig. 1 Simulated absorption spectra. (a) Absorption spectrum of H₂O around 7181 cm^{-1} ; (b) absorption spectra of CO₂ around 4990 cm^{-1}

结果如图 1(b)所示。可以看出, H_2O 在 7181 cm^{-1} 附近的吸收强度合适且无交叉干扰, CO_2 在 4990 cm^{-1} 附近的吸收强度合适且无交叉干扰, 适合选用该波段进行探测。

图 2(a)和图 2(b)分别为 H_2O 和 CO_2 分析仪的结构示意图。根据两种气体的吸收强度, H_2O 分

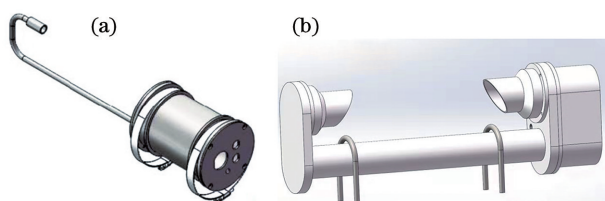
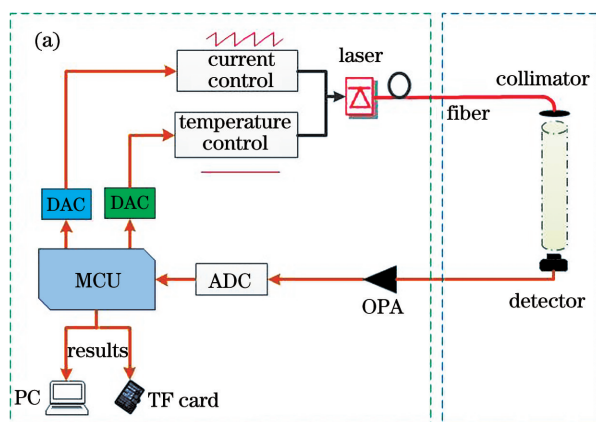
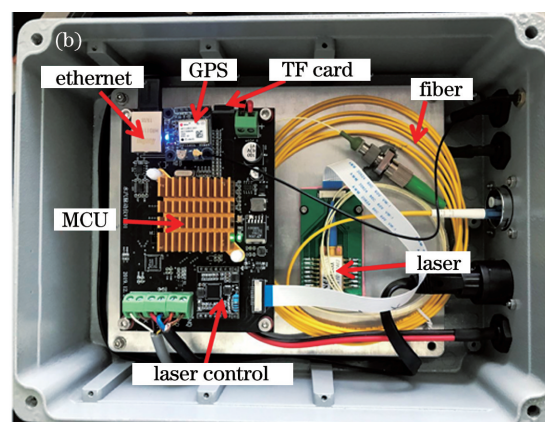


图 2 分析仪的结构示意图。(a) H_2O 分析仪的结构示意图; (b) CO_2 分析仪的结构示意图

Fig. 2 Structural schematics of analyzers. (a) Structural schematic of H_2O analyzer; (b) structural schematic of CO_2 analyzer



DAC: digital to analog converter
MCU: microcontroller unit
OPA: operational amplifier



ADC: analog to digital converter
TF card: trans-flash card

图 3 测量系统示意图及照片。(a)测量系统示意图; (b)测量系统

Fig. 3 Schematic and photo of measurement system. (a) Schematic of measurement system; (b) photo of measurement system

当系统上电后, STM32H743 芯片首先完成初始化配置, 生成固定周期为 2 kHz 的锯齿扫描信号以及高精度温控电压值, 并将它们分别施加给电流驱动和温度驱动, 以保证激光器稳定出光; 激光通过准直器准直后, 经过开放式测量路径, 然后被光电探测器接收, 完成光电转换; 信号经过电流-电压转换后被模数转换 ADC 采集 (采样率为 1 MSa/s), 预处理后进行数字微分运算处理, 得到与浓度相关的峰值; 通过已知浓度的标准气体对仪器进行标定, 从而获得最终的浓度; 将时间与浓度结果保存在存储卡内, 并利用网络协议发送至上位机。

析仪的结构采用单光路对射形式, 结构一端为光纤准直器, 另一端为带有聚焦透镜的球头探测器, 测量光程为 15 cm ; 而 CO_2 分析仪的结构采用多次反射形式, 激光经准直器准直后在一对高反射率镜片之间反射 50 次, 最终被探测器接收, 测量光程为 20 m 。为了避免结构尾流对测量结果的影响, H_2O 分析仪和 CO_2 分析仪的结构均采用开放式设计。

图 3(a)和图 3(b)分别为测量系统示意图及照片。本测量系统集成了日本 NEL 激光器、核心 TDLAS 测量电路及 GPS 模块, 其中 GPS 模块的作用是获取卫星时间信息, 便于与超声风速仪的数据同步。核心处理器选用 ST 公司的基于 ARM Cortex M7 内核的 STM32H743 芯片, 其工作频率为 400 MHz , 搭配有 16 bits ADC、12 bits DAC、DMA、SPI 等外设, 易用实现小型化。主机与测量结构之间通过光纤及电缆连接。

4 性能测试及应用

以 CO_2 为例, 在实验室利用标准浓度气体对仪器进行标定测试, 图 4(a)是常温常压下不同浓度 CO_2 的原始直接吸收信号, 图 4(b)是将原始直接吸收信号光强归一化后, 再进行微分处理的二阶导数光谱信号。通过计算导数光谱信号的峰值, 并分析其与已知浓度的相关性可知, 两者的相关性为 0.998 , 如图 5 所示。

2020 年 8 月 22 日, 本研究团队将研制的气体分析仪安装于烟台国家卫星海洋定标平台上, 进行真实的海气通量测量, 并在附近安装了商用

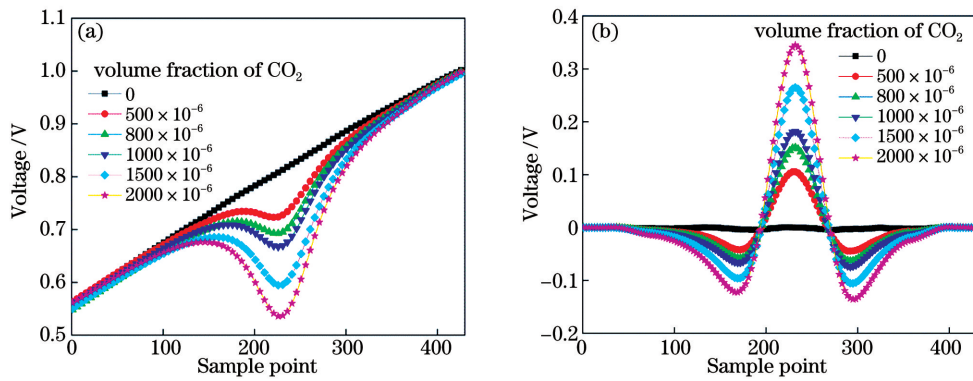


图 4 不同浓度 CO₂ 的光谱信号。(a)直接吸收信号;(b)二阶导数光谱信号

Fig. 4 Spectral signals of different concentrations of CO₂. (a) Direct absorption signal; (b) second derivative spectral signal

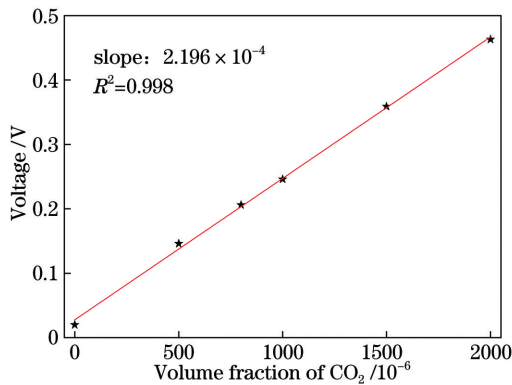


图 5 浓度与峰值的线性相关性

Fig. 5 Linear correlation between concentrations and peak values

LICOR7500-H₂O/CO₂ 分析仪,以进行数据的对比。安装现场如图 6 所示。

图 7(a)为 H₂O 浓度连续 4 h 及 1 s 的数据对比,图 7(b)为 CO₂ 浓度连续 4 h 及 1 s 的数据对比。可以看出,商用 LICOR7500-H₂O/CO₂ 分析仪和本团队设计的 TDLAS-H₂O/CO₂ 分析仪的测量结果的一致性较好,且 TDLAS-H₂O/CO₂ 分析仪的采样频率更高,可以捕捉更多的浓度波动信息。

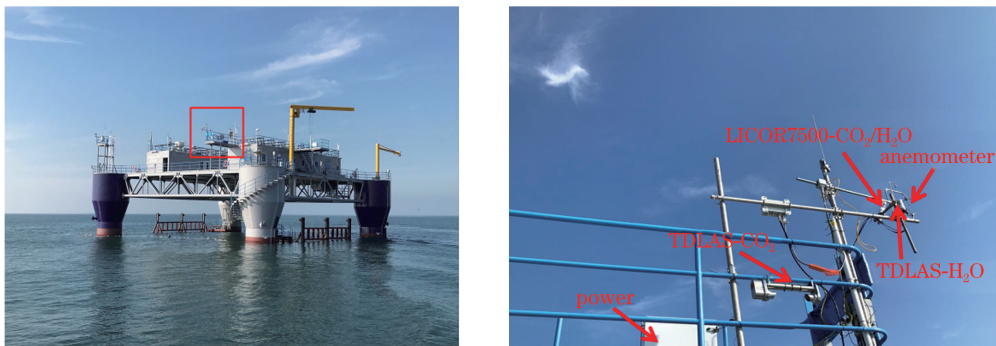


图 6 仪器安装照片

Fig. 6 Instrument installation photos

本文用一段时间内输出数据的方差来评估 TDLAS-H₂O/CO₂ 分析仪的检测限。选取了 20 min 后的稳定数据进行 Allan 方差分析,分析结果如图 8 所示。TDLAS-CO₂ 分析仪在 100 Hz 时的检测限约为 0.40×10^{-6} ,在 10 Hz 时的检测限约为 0.13×10^{-6} ,而商用 LICOR7500-CO₂ 在 20 Hz 的检测限为 0.16×10^{-6} ,在 10 Hz 时的检测限为 0.11×10^{-6} ;TDLAS-H₂O 分析仪在 100 Hz 时的检测限约为 8.17×10^{-6} ,在 10 Hz 时的检测限约为 3.25×10^{-6} ,而商用 LICOR7500-H₂O 在 20 Hz 时的检测限为 6.70×10^{-6} ,在 10 Hz 时的检测限为 4.70×10^{-6} ^[16]。分析后可知,TDLAS-H₂O/CO₂ 分析仪与商用 LICOR7500-H₂O/CO₂ 分析仪的检测限处于同一量级,可以满足痕量气体的探测需求。

两种仪器主要性能的对比如表 1 所示。

图 9 所示为 TDLAS-H₂O/CO₂ 分析仪连续一周的数据记录结果。从监测结果看,连续一周的 CO₂ 体积分数的变化范围在 $380 \times 10^{-6} \sim 440 \times 10^{-6}$ 之间,呈现出较好的日周期性变化趋势,主要表现为受海气交换及光合作用的影响,夜间 CO₂ 浓

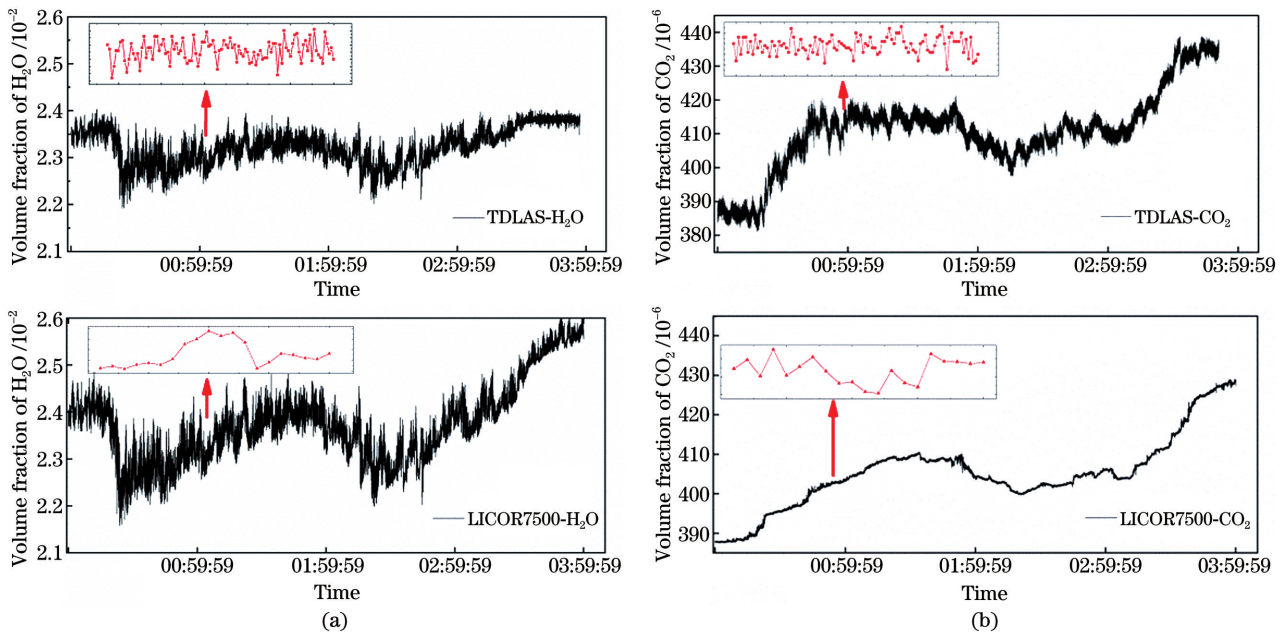


图 7 连续 4 h 及 1 s 数据的对比。(a) H₂O 浓度数据;(b) CO₂ 浓度数据

Fig. 7 Comparisons for continuous 4 h data and 1 s data. (a) H₂O concentration data; (b) CO₂ concentration data

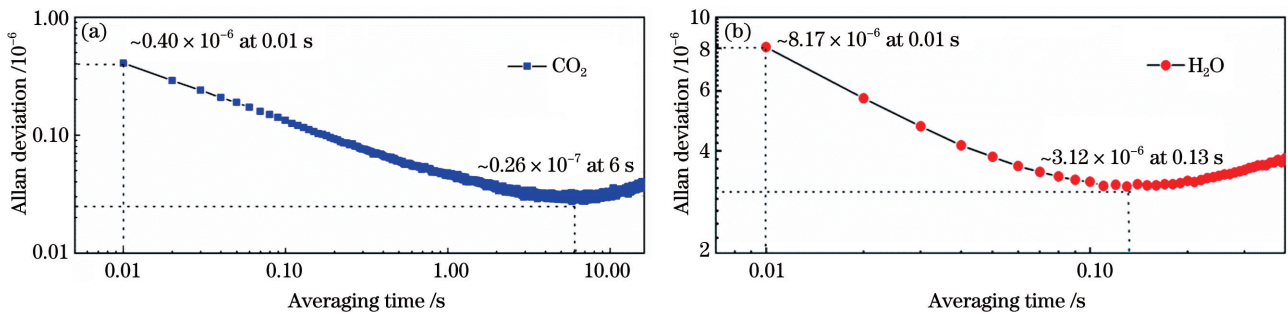


图 8 TDLAS-CO₂/H₂O 分析仪的 Allan 方差分析。(a) TDLAS-CO₂ 分析仪;(b) TDLAS-H₂O 分析仪

Fig. 8 Allan variance analysis of TDLAS-CO₂/H₂O analyzers. (a) TDLAS-CO₂ analyzer; (b) TDLAS-H₂O analyzer

表 1 两种仪器的主要性能对比

Table 1 Main performances comparison of two instruments

Performance	TDLAS-H ₂ O/CO ₂ analyzer	LICOR7500-H ₂ O/CO ₂ analyzer
Detection limit	H ₂ O: 3.25×10^{-6} @10 Hz	H ₂ O: 4.70×10^{-6} @10 Hz
	8.17×10^{-6} @100 Hz	6.70×10^{-6} @20 Hz
	CO ₂ : 0.13×10^{-6} @10 Hz	CO ₂ : 0.11×10^{-6} @10 Hz
	0.40×10^{-6} @100 Hz	0.16×10^{-6} @20 Hz
Max time resolution /Hz	100	20
Power consumption(normal operation) /W	2	4

度较高,而白天 CO₂ 浓度较低;连续一周的 H₂O 浓度变化范围在 $2.2 \times 10^{-2} \sim 3.2 \times 10^{-2}$ 之间,但由于受海洋高湿及雨水环境的影响,H₂O 浓度的日变化规律不明显。需要说明的是,2020 年第八号台风“巴威”27 日经过该处海域,带来了大风雨水天气,

H₂O 和 CO₂ 的监测浓度波动较大。总体而言,TDLAS-H₂O/CO₂ 分析仪在海上平台无人值守连续运行一周,数据稳定可靠,实现了数据连续在线监测,同时经受住了台风恶劣环境的考验,验证了分析仪的可靠性。

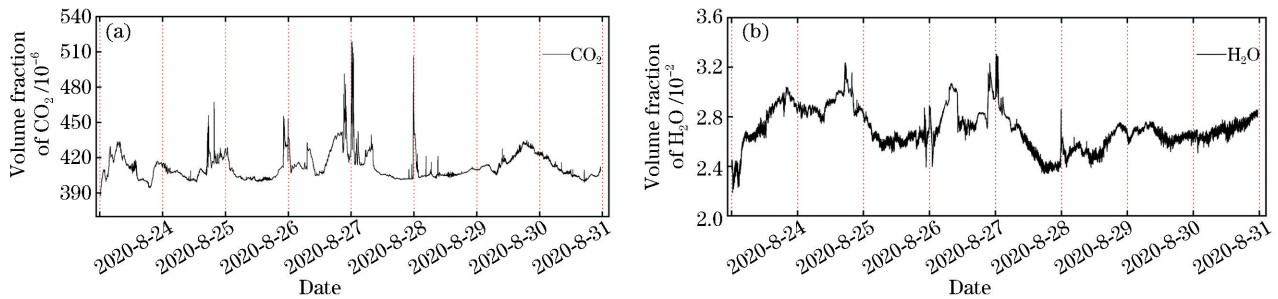


图 9 TDLAS-H₂O/CO₂ 分析仪连续一周的监测数据。(a) TDLAS-CO₂ 分析仪;(b) TDLAS-H₂O 分析仪

Fig. 9 Monitoring data for a continuous week of TDLAS-H₂O/CO₂ analyzer. (a) TDLAS-CO₂ analyzer;

(b) TDLAS-H₂O analyzer

5 结 论

本团队采用激光吸收光谱技术,利用 7181 cm⁻¹ 处的 H₂O 吸收谱线和 4990 cm⁻¹ 处的 CO₂ 吸收谱线,设计了开路式气体吸收池结构及小型 TDLAS 测量电路,集成了两套用于涡动相关法的激光气体分析仪。仪器的主要性能指标为:H₂O 分析仪的检测限为 8.17×10^{-6} ,CO₂ 分析仪的检测限为 0.40×10^{-6} ,时间分辨率为 100 Hz。基于烟台国家卫星海洋定标平台进行真实的海气通量探测,并将探测结果与商用仪器的测试结果进行了对比,二者的一致性较好,而且所设计气体分析仪的性能稳定可靠,在生态通量探测方面具有广阔的市场应用前景。下一步拟结合超声风速仪的风速数据,分析 100 Hz 时间分辨率时的通量结果,并将其与 20 Hz 时间分辨率时的通量结果进行对比。

参 考 文 献

- [1] Duan Z Q. Eddy covariance measurements of marine atmospheric boundary-layer turbulence and air-sea fluxes [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
段自强. 利用涡动相关法研究海洋大气边界层湍流特征与海气物质交换 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [2] Werle P, Slemr F, Maurer K, et al. Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2002, 37(2/3): 101-114.
- [3] Nelson D D, McManus B, Urbanski S, et al. High precision measurements of atmospheric nitrous oxide and methane using thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade lasers and detectors [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(14): 3325-3335.
- [4] Spagnolo V, Kosterev A A, Dong L, et al. NO trace gas sensor based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy and external cavity quantum cascade laser [J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(1): 125-130.
- [5] Suyker A E, Verma S B. Eddy correlation measurement of CO₂ flux using a closed-path sensor: theory and field tests against an open-path sensor [J]. *Boundary-Layer Meteorology*, 1993, 64(4): 391-407.
- [6] Hinkley E D. High-resolution infrared spectroscopy with a tunable diode laser [J]. *Applied Physics Letters*, 1970, 16(9): 351-354.
- [7] Reid J, Shewchun J, Garside B K, et al. High sensitivity pollution detection employing tunable diode lasers [J]. *Applied Optics*, 1978, 17(2): 300-307.
- [8] Li M X, Chen B, Ruan J, et al. On-line detection of carbon dioxide in large scale offshore by laser technology [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, 28(7): 1424-1432.
李明星, 陈兵, 阮俊, 等. 近海大尺度区域二氧化碳的激光在线探测技术 [J]. *光学精密工程*, 2020, 28(7): 1424-1432.
- [9] Zhang Z R, Sun P S, Pang T, et al. Application of laser absorption spectroscopy for identification gases in industrial production processes and early safety warning [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(8): 1925-1937.
张志荣, 孙鹏帅, 庞涛, 等. 激光吸收光谱技术在工业生产过程及安全预警标识性气体监测中的应用 [J]. *光学精密工程*, 2018, 26(8): 1925-1937.
- [10] Jia L Q, Qi H N, Hu W J, et al. Rapid nondestructive grading detection of maize seed vigor using TDLAS technique [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(9): 0911002.
贾良权, 祁亨年, 胡文军, 等. 采用 TDLAS 技术的玉米种子活力快速无损分级检测 [J]. *中国激光*, 2019, 46(9): 0911002.
- [11] Nie W, Ye Q H, Xu Z Y, et al. Study on the method

- of Voigt profiles two wings fitting non-uniform flow field absorbance [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(3): 816-821.
- 聂伟, 叶擎昊, 许振宇, 等. Voigt 线型两翼拟合非均匀流场吸光度的方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(3): 816-821.
- [12] Kan R F, Xia H H, Xu Z Y, et al. Research and progress of flow field diagnosis based on laser absorption spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911005.
- 阚瑞峰, 夏晖晖, 许振宇, 等. 激光吸收光谱流场诊断技术应用研究与进展 [J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0911005.
- [13] Li X, Fan X, He Y, et al. Development of a compact tunable diode laser absorption spectroscopy based system for continuous measurements of dissolved carbon dioxide in seawater [J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2019, 90(6): 065110.
- [14] Zhang Z R, Pang T, Sun P S, et al. Measurement of carbon isotope of methane and analysis of its genesis type using laser absorption spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(12): 1211001.
- 张志荣, 庞涛, 孙鹏帅, 等. 基于激光吸收光谱技术的甲烷碳同位素测量及其成因类型分析 [J]. *中国激光*, 2019, 46(12): 1211001.
- [15] He J F, Kan R F, Xu Z Y, et al. Derivative spectrum and concentration inversion algorithm of tunable diode laser absorption spectroscopy oxygen measurement [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(4): 0430003.
- 何俊峰, 阚瑞峰, 许振宇, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱氧气测量中的导数光谱处理与浓度反演算法研究 [J]. *光学学报*, 2014, 34(4): 0430003.
- [16] Beijing Ecotek Technology Co., Ltd. Eddy covariance measurement analyzer [EB/OL]. (2019-07-14) [2020-11-06]. <https://www.ecotek.com.cn/LI-7500DS>.
- 北京力高泰科技有限公司. 涡动协方差测量分析仪 [EB/OL]. (2019-07-14) [2020-11-06]. <https://www.ecotek.com.cn/LI-7500DS>.

Development of Laser Gas Analyzer for Eddy Correlation Method

Li Mingxing^{1, 2}, Xu Zhenyu^{1*}, Kan Ruifeng^{1*}, He Yabai¹, Yao Lu¹, Chen Bing¹,
Ruan Jun¹, Tao Bangyi³, Liu Hao⁴

¹ Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

² University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

³ State Key Laboratory of Satellite Ocean Environment Dynamics, Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou, Zhejiang 310012, China;

⁴ College of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China

Abstract

Objective As a method for directly observing turbulent motions without parametric assumptions, the eddy correlation method is undoubtedly the most advanced and preferred flux observation method at present. This method is widely used in ecological flux observations. The basic equipment of the eddy-related measurement system mainly includes a three-dimensional ultrasonic anemometer and a gas analyzer, which calculates the flux value using the covariance of the vertical wind speed and concentration fluctuation. To capture tiny concentration variables, the concentration measurement method is crucial. Moreover, the accuracy and sampling frequency of the instrument have high requirements. The commercial gas analyzers use nondispersive infrared technology, which can only achieve a time resolution of 20 Hz, resulting in a loss of high-frequency data. Based on this research background, a new type of gas analyzer for eddy-related systems must be designed, which can achieve high-frequency flux measurements.

Methods A laser gas analyzer is developed using laser absorption spectroscopy technology. First, the absorption lines of H₂O and CO₂ molecules near 7181 and 4990 cm⁻¹, respectively, are simulated based on the HITRAN2012 database. Second, open-path structures are designed based on the absorption intensity of two gas molecules. Third, a miniaturized electronic measurement system is designed, which facilitates laser drive, signal acquisition and processing, and data storage. Thereafter, concentration results are calculated using derivative absorption

spectroscopy. To analyze the correlation between a known concentration and the peak value of derivative spectrum signal, the integrated instrument is tested and analyzed in the laboratory using CO₂ standard gas with different concentrations. Finally, the integrated gas analyzer is installed on the Yantai National Satellite Ocean Calibration platform for one week to detect real sea-air flux and compared with the LICOR7500-H₂O/CO₂ analyzer.

Results and Discussions We conduct performance tests on the developed prototype. First, the direct absorption and second derivative spectrum signals of the instrument are obtained using different concentrations of CO₂ standard gas at normal temperature and pressure in the laboratory [Fig. 4 (a) and Fig. 4 (b)]. The linear correlation between different concentrations and peak values is 0.998 (Fig. 5). The result shows that the derivative spectrum technique is suitable for concentration inversion. A 4 h data comparison on the Yantai National Satellite Ocean Calibration platform between the TDLAS-H₂O/CO₂ and LICOR7500-H₂O/CO₂ analyzers shows good consistency. Moreover, a 1 s data comparison shows that the former exhibits a higher sampling frequency (100 Hz) and can capture more fluctuations in the concentration than the latter [Fig. 7 (a) and Fig. 7 (b)]. To analyze the detection limit of the TDLAS-H₂O/CO₂ analyzer, 20 min stable data are selected for Allan variance analysis. The result shows that the detection limits of the H₂O and CO₂ analyzers are 8.17×10^{-6} and 0.40×10^{-6} , respectively, when the time resolution is 100 Hz (Fig. 8). Overall, the main performances of the TDLAS-H₂O/CO₂ and LICOR7500-H₂O/CO₂ analyzers is compared (Table 1). Additionally, for a continuous week, the data results show that the CO₂ concentration exhibits obvious changes, while the daily change in the H₂O concentration is not obviously affected by seawater and rain (Fig. 9).

Conclusions In this study, the miniaturized laser gas analyzer for the eddy correlation method is integrated using laser absorption spectroscopy technology and derivative absorption spectroscopy. Based on the HITRAN2012 database, the absorption lines of H₂O and CO₂ molecules near 7181 and near 4990 cm⁻¹ are simulated. Moreover, open-path structures and miniaturized electronic measurement system are designed. The main performances of the integrated analyzer are listed as follows: the detection limits of the H₂O and CO₂ analyzers are 8.17×10^{-6} and 0.40×10^{-6} , respectively, and the time resolution is 100 Hz. The integrated gas analyzer is installed on the Yantai National Satellite Ocean Calibration platform for one week to detect real sea-air flux and compared with the LICOR7500-H₂O/CO₂ analyzer. The result shows that the laser gas analyzer is stable and reliable and can be widely used in ecological flux detection applications. Future studies will involve combining the wind speed data of the ultrasonic anemometer to analyze the flux results at the time resolution of 100 Hz and comparing these data with the data at the time resolution of 20 Hz to analyze the contribution value of flux observation.

Key words spectroscopy; gas analyzer; eddy correlation method; flux detection

OCIS codes 300.6260; 300.6340; 280.3420; 120.4640