

近共心腔液体探测拉曼光谱系统的优化及 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 探测

司赶上, 杨德旺, 郭金家*, 刘庆省, 叶旺全, 郑荣儿

中国海洋大学光学光电子实验室, 山东 青岛 266100

摘要 海洋中碳循环研究对环境监测和资源探测有着重要意义, 其中研究海水中的碳酸盐又是研究碳循环的重要环节, 目前对海水中碳酸盐的测量没有直接的现场测量手段, 传统海水中碳酸盐的探测主要采用间接探测方法, 例如: 向海水中加入磷酸, 将海水中的碳酸盐转化为二氧化碳, 然后再对二氧化碳进行探测。拉曼光谱作为一种可用于海水现场测量的技术, 具有对海水中碳酸盐直接检测的潜力, 但在海洋探测中实际应用主要受限于灵敏度。针对海水中碳酸盐的检测需求, 搭建了一套近共心腔液体拉曼光谱系统, 利用软件分别对反射率为 99.66% (@532 nm)、直径为 25.4 mm 的近共心腔的主要参数(腔镜的焦距、液体样品池两端窗片的厚度及间距)进行了模拟和优化, 模拟结果显示: ①对直径为 25.4 mm 的腔镜, 焦距为 25 mm 时, 反射次数最多; ②对液体样品池光学窗片而言, 厚度越小, 样品池中心处的光斑越密集, 总光通量越大; ③液体样品池光学窗片距离越短, 样品池中心处的光斑越密集, 总光通量越大。基于模拟结果对近共心腔液体拉曼光谱系统优化后, 在实验室配置了一系列浓度的碳酸氢根和碳酸根溶液进行测量, 并对光谱进行二次微分和高斯滤波预处理, 然后提取各浓度下碳酸根和碳酸氢根的峰强信息, 建立定标曲线。结果显示: 碳酸根、碳酸氢根的拉曼信号强度与其浓度之间线性关系良好, R^2 分别为 0.994 和 0.998。按照 3 倍信噪比计算系统对碳酸根和碳酸氢根检测限, 结果分别为 0.06 和 0.38 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检测限低于海水中碳酸根和碳酸氢根浓度(海水中碳酸根浓度约为 0.2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 碳酸氢根浓度约为 2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。该系统灵敏度比目前报道的海洋现场探测拉曼光谱系统提高了 10 倍以上, 为下一步海水中碳酸根和碳酸氢根的现场探测提供了可能。

关键词 拉曼光谱; 近共心腔系统; 模拟优化; 碳酸根; 碳酸氢根

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1086-06

引言

海洋占地球表面积的 71%, 是全球碳循环的“源”和“汇”^[1], 它对地球气候变化有着调节作用, 研究海水中溶解无机碳对海洋资源探测和环境监测有着重要意义^[2]。海水中 CO_2 体系存在的形式主要有以下几种: 溶存的二氧化碳、碳酸、碳酸根、碳酸氢根^[3]。

对海水中溶解无机碳的检测主要采用传统的间接探测方法^[4-5]: 通过气液分离, 将溶解二氧化碳收集, 再对气态二氧化碳探测, 然后根据碳循环模型, 将所有组分浓度进行计算。由于海洋环境较为复杂, 此方法无法真实反映海水中各无机碳组分的浓度。

拉曼光谱技术以其操作简单、无需样品预处理、多组分

同时探测等优点在海洋应用中受到关注^[6-7], 并被成功应用于深海极端环境物质探测^[8-12], 但对一般海水成分的检测, 通常只能探测到海水中的硫酸根。2004 年, 美国 MBARI (Monterey Bay Aquarium Research Institute) 的 Peter 团队尝试用拉曼光谱技术对海水中的碳酸氢根进行直接探测^[13] (海水中碳酸氢根浓度约为 2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 由于系统的检测限高于海水中碳酸氢根的浓度, 无法满足探测需求; 该团队进一步采用液芯光纤对拉曼信号进行增强, 得到对碳酸氢根的探测灵敏度为 7.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[14], 仍无法满足对碳酸氢根的探测需求, 系统灵敏度还需提高 3 倍以上, 而要对海水中的碳酸根(碳酸根浓度约为 0.2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)进行探测, 系统灵敏度还需提高 1 个数量级。

针对这一问题, 本文引入腔增强技术^[15], 并开展了拉曼光谱液体探测灵敏度提高的技术研究。针对液体探测需求,

收稿日期: 2018-03-09, 修订日期: 2018-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(61575181), 中央高校科研业务费项目(201562008), 国家重点研发计划课题(2016YFC0302101)资助

作者简介: 司赶上, 1992 年生, 中国海洋大学光学光电子实验室硕士研究生 e-mail: oucsgs0903@126.com

* 通讯联系人 e-mail: opticsc@ouc.edu.cn

在多次反射腔内放置液体样品池, 对近共心腔和样品池进行了软件模拟, 并在实验室搭建一套实验装置对碳酸氢根和碳酸根进行了测试。

1 近共心腔液体探测拉曼光谱系统的优化

近共心腔液体拉曼光谱系统如图 1 所示, 激光器发出激光, 依次经过半波片 (HP)、缩束镜 (compressor)、反射镜, 然后进入多次反射腔内, 激光在多次反射腔内多次反射聚焦在腔中心的液体样品池内, 激发产生的液体拉曼信号通过透镜 L_1 收集, 经过长通滤光片滤除瑞利散射后由 L_2 耦合到光纤, 再导入光谱仪进行分光探测, 球面反射镜 M_2 放置在收集光路对面, 用于增加信号强度。

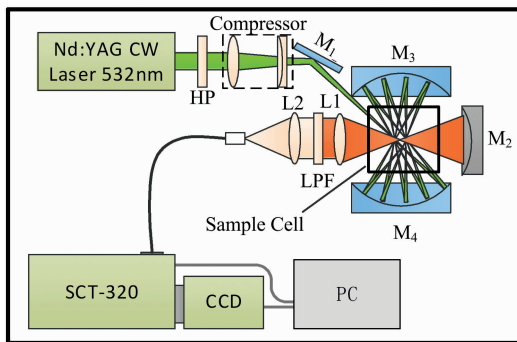


图 1 近共心腔液体探测拉曼光谱系统示意图

Fig. 1 Schematic of the near-concentric cavity Raman spectroscopy system for liquid sample detection

激光在近共心腔内多次反射, 液体样品的拉曼信号强度受多种因素影响, 例如: 激光器的能量、激光入射角度、光束质量、腔镜 (M_3 和 M_4) 曲率半径、腔镜尺寸、液体样品池窗片厚度及距离等。其中腔镜和液体样品池的选择很大程度上影响着拉曼信号强度。对此本文采用 TracePro 软件对近共心腔液体探测拉曼光谱系统腔镜焦距、液体样品池窗片厚度和距离进行模拟优化, 模拟结果如下。

1.1 腔镜焦距的优化

近共心腔的腔镜 (M_3 和 M_4) 曲率半径影响激光在腔内的反射次数, 从而影响拉曼信号的增强效果。为了研究腔镜焦距对近共心腔信号增强效果的影响, 本文对腔镜直径为 25.4 mm、焦距为 12.5, 25, 37.5 和 50 mm 的近共心腔进行了模拟。模拟结果如图 2 所示。

从不同焦距腔镜模拟结果 (图 2 和表 1) 可以看出, 当焦距为 37.5 mm 时腔内激光束的条数为 42 条, 当焦距为 50 mm 时腔内激光束在腔内反射次数为 34 次。这是由于腔镜直径不变, 焦距增加, 镜面立体角变小, 激光反射次数也随着减少。但是当焦距减少为 12.5 mm 时, 激光的在腔内反射次数为 47 次, 这是因为焦距减少, 光束入射角度太大, 相邻光束之间的角度变大, 所以反射次数也会减少。通过对不同焦距腔镜模拟可知: 当焦距为 25 mm 时, 反射次数最多, 拉曼信号增强效果最明显。

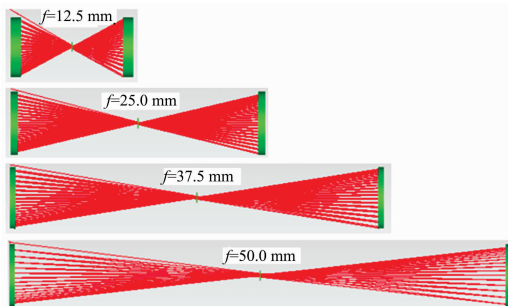


图 2 不同腔镜焦距近共心腔模拟图

Fig. 2 Simulated diagrams of near-concentric cavities with different focal length mirrors

表 1 不同焦距腔镜近共心腔模拟结果

Table 1 Simulated results of near-concentric cavities with different focal length mirrors

腔镜焦距/mm	激光在腔内反射次数
12.5	47
25	59
37.5	42
50	34

1.2 液体样品池窗片厚度的优化

根据上面的模拟结果, 当腔镜直径为 25.4 mm、焦距为 25 mm 时, 近共心腔对拉曼信号增强效果最明显, 因此在下面的模拟中, 腔镜都采用此参数。液体样品室采用熔融石英材料 (折射率为 1.46), 样品池中间为水溶液 (折射率为 1.33), 进入多次反射腔的激光束直径设为 0.9 mm, 在模拟时设置的人射光束功率为 300 mW, 模拟示意图如图 3 所示。

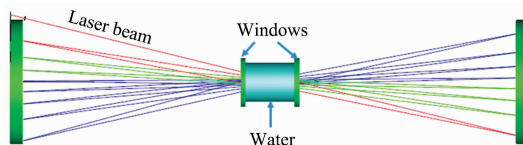


图 3 带有液体样品池的近共心腔模拟示意图

Fig. 3 Simulated schematic diagram of the near-concentric cavity with liquid sample cell inside

液体样品池窗片 (Windows) 厚度对光束的传播会产生影响, 进而影响多次反射腔对样品拉曼信号的增强效果。在模拟过程中保持两窗片平行, 窗片之间的距离为 10 mm, 窗片厚度分别设为 1, 2, 3 和 4 mm, 其他条件不变, 模拟结果如图 4 所示。

图 4 中的绿点表示激光在腔中心处多次反射的聚焦光斑, (a) — (d) 表示样品池窗片厚度分别为 1, 2, 3, 4 mm 时, 激光在近共心腔中心平面处聚焦光斑形状。从图 4 可以看出, 随着窗片厚度的增加, 近共心腔中心处光斑逐渐发散, 光斑发散导致腔中心处激光能量不集中, 从而减弱拉曼信号的增强效果。另外随着窗片厚度的增加, 腔中心总光通量随之减小, 样品池窗片厚度从 1 mm 增加到 4 mm, 腔中心处总光通量从 1.48 mW 减少到 1.36 mW, 具体如表 2 所示。

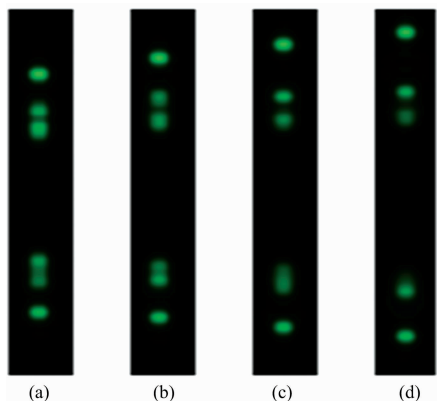


图 4 腔中心光斑形状模拟图

(a)–(d) 对应样品池窗片厚度分别为: 1, 2, 3, 4 mm

Fig. 4 Simulation diagram of the light spot patterns at the center plane of the near-concentric cavity

the window thickness from (a) to (d) is 1, 2, 3, 4 mm respectively

表 2 不同窗片厚度的样品池腔中心总光通量

Table 2 The totally luminous intensity in the center plane of the near-concentric cavity with different thickness of windows

窗片厚度/mm	总光通量/mW
1	1.48
2	1.43
3	1.40
4	1.36

对液体样品池不同窗片厚度模拟可知: 随着样品池窗片厚度的增加, 多次反射腔对样品拉曼信号强度的增强效果变差, 当窗片厚度为 1 mm 时, 多次反射腔的增强效果最明显。

1.3 液体样品池窗片距离的优化

不仅液体样品池窗片厚度对拉曼信号增强效果有影响, 窗片之间的距离不同, 也会影响增强效果。根据前面的模拟结果, 本节模拟中设样品池窗片厚度为 1 mm, 考虑到实际样品池的大小, 分别对窗片距离为 6, 8, 10, 12 和 16 mm 的情况进行模拟。模拟结果如图 5 所示。

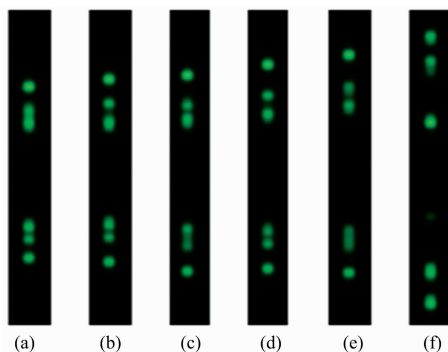


图 5 腔中心光斑形状模拟图

(a)–(f) 对应液体样品池窗片间距分别为: 6, 8, 10, 12, 14, 16 mm

Fig. 5 Simulation diagram of the light spot patterns at the center plane of the near-concentric cavity

The windows distance from (a) to (f) is 6, 8, 10, 12, 14, 16 mm respectively

图 5 中(a)–(f)分别表示液体样品池窗片距离为 6, 8, 10, 12, 14 和 16 mm 时, 激光在腔中心平面处聚焦光斑形状变化情况。从图 5 可以看出, 随着样品池窗片距离从 6 mm 增加至 16 mm, 近共心腔中心处光斑逐渐发散, 腔中心处总光通量也从 1.51 mW 减少至 1.32 mW, 具体如表 3 所示。由上面对窗片距离的模拟可知: 样品池窗片距离越小, 拉曼信号增强效果越明显。

表 3 不同窗片距离样品池中心处的总光通量

Table 3 The totally luminous intensity in the center plane of near-concentric cavity with different distance of windows

窗片距离/mm	总光通量/mW
6	1.51
8	1.50
10	1.48
12	1.46
14	1.43
16	1.32

2 近共心腔拉曼光谱系统对 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 测试

基于上文对近共心射腔腔镜焦距、液体样品池窗片厚度和窗片距离影响的模拟结果, 可以得出结论: 当焦距为 25 mm 时, 反射次数最多; 当窗片厚度为 1 mm 时, 样品池中心处的光斑最密集, 总光通量最大; 当窗片距离为 6 mm 时, 样品池中心处的光斑最密集, 总光通量最大。根据上述模拟结果搭建近共心腔液体探测拉曼光谱系统, 实际系统中液体样品池窗片之间距离选为 10 mm, 一方面由于实际商品化的样品池窗片距离一般为 10 mm, 另一方面根据模拟结果, 窗片距离为 10 mm 时信号增强效果与距离为 6 mm 相差不大, 因此从实际角度出发窗片之间距离采用 10 mm。实验系统中的激光器为长春新产业生产的 Nd:YAG 连续激光器(MGL-III-532), 波长为 532 nm, 功率为 300 mW。实验系统所采用的光谱仪为美国普林斯顿公司生产的 IsoPlaneSCT-320, 光栅刻痕密度为 $1800 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-1}$, 狭缝宽度为 $60 \mu\text{m}$ 。多次反射腔腔镜(M3 和 M4)为介质膜球面镜, 球面镜焦距为 25 mm, 镜面直径为 25.4 mm, 镜面对 532 nm 激光的反射率为 99.66%。光路采用侧向收集。为验证优化改进的近共心腔液体拉曼光谱系统的探测能力, 本文在实验室配置一系列浓度的碳酸根和碳酸氢根溶液。实验配置碳酸氢根浓度为: 10, 8, 6, 4, 2, 1 和 0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 碳酸根浓度为 2, 1, 0.5, 0.2 和 0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

碳酸氢根和碳酸根拉曼频移分别为 1 015 和 1 065 cm^{-1} , 实验采集参数设置为: 中心波长为 570 nm, CCD 曝光时间为 6.3 s, 累加 300 次作为一个光谱。对不同浓度碳酸氢根和碳酸根的原始光谱图[图 6(a)和图 7(a)]进行预处理, 主要过程包括: 二阶微分和高斯滤波, 接着选取经预处理后的

碳酸氢根和碳酸根信号所处光谱范围(碳酸氢根: $980 \sim 1\ 055\ \text{cm}^{-1}$, 碳酸根: $1\ 040 \sim 1\ 090\ \text{cm}^{-1}$)得到图 6(b)和图 7(b), 然后对不同浓度的碳酸氢根和碳酸根的信号强度进行提取, 并绘制信号强度随浓度变化曲线图, 实验结果如图 6 和图 7 所示。

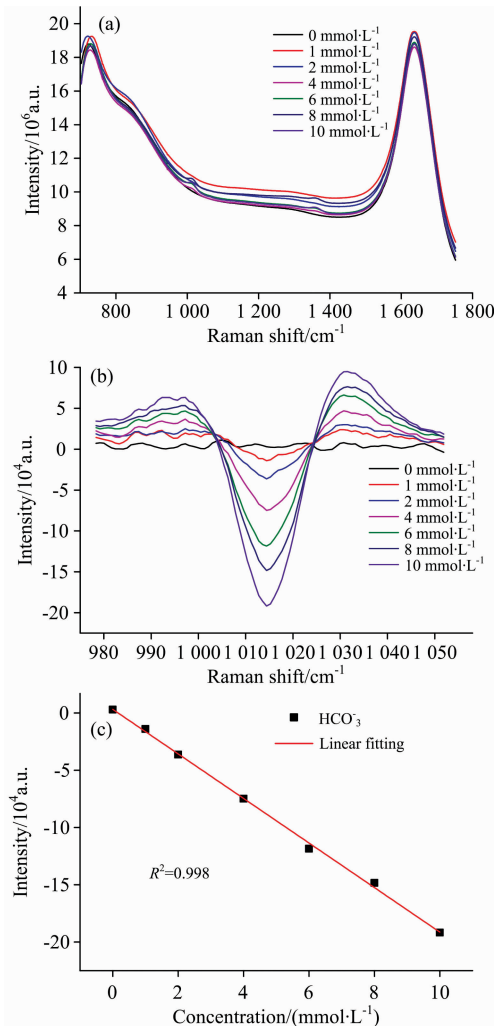


图 6 近共心腔拉曼光谱系统对不同浓度碳酸氢根检测结果

(a)不同浓度碳酸氢根原始光谱;(b)处理后获得的不同浓度碳酸氢根拉曼光谱图;(c)不同浓度碳酸氢根溶液定标曲线

Fig. 6 The detection results of a range of HCO_3^- solution (0 to $10\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) with the near-concentric cavity Raman spectroscopy system

(a) Original Raman spectrum; (b) The Raman spectra of different concentrations of HCO_3^- after processing; (c) Calibration curve for HCO_3^- solution

图 6(b)是处理后的不同浓度的碳酸氢根拉曼光谱, 从图 6(b)可以看出随着碳酸氢根浓度的增高, 处理后的拉曼信号强度也随之增高, 当碳酸氢根溶液的浓度为 $1\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 能明显看到碳酸氢根的拉曼信号。图 6(c)是处理后不同浓度碳酸氢根拉曼光谱强度和浓度之间的线性关系, 从图 6(c)可以看出处理后的碳酸氢根拉曼信号强度与其浓度之间

线性关系良好: $R^2 = 0.998$ 。图 7(b)是处理后的不同浓度的碳酸根拉曼光谱, 由图 7(b)和图 7(c)可以看出随着碳酸根溶液浓度的增加, 处理后的碳酸根拉曼信号强度随之增强, 当碳酸根溶液的浓度为 $0.2\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 仍能明显的看到碳酸根的拉曼信号, 并且碳酸根拉曼信号强度与其浓度之间也具有良好的线性关系: $R^2 = 0.994$ 。

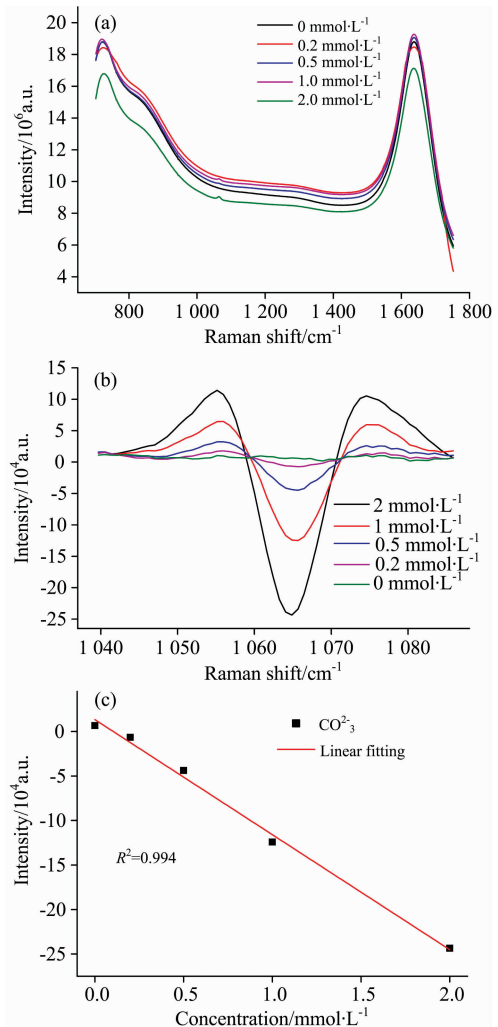


图 7 近共心腔拉曼光谱系统对不同浓度碳酸根检测结果

(a)不同浓度碳酸根原始光谱;(b)处理后获得的不同浓度碳酸根拉曼光谱图;(c)不同浓度碳酸根溶液定标曲线

Fig. 7 The detection results of a range of CO_3^{2-} solution (0 to $2\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) with the near-concentric cavity Raman spectroscopy system

(a) Original Raman spectrum; (b) The Raman spectra of different concentrations of CO_3^{2-} after processing; (c) Calibration curve for CO_3^{2-} solution

利用公式 $\text{LOD} = 3\sigma/s$ (σ 为光谱噪声, s 为信号强度随浓度变化曲线斜率) 计算系统对碳酸根和碳酸氢根检测限 LOD, 取空白样品经过二阶微分和高斯滤波预处理后光谱 $1\ 039 \sim 1\ 085\ \text{cm}^{-1}$ 段数据的标准偏差作为系统噪声 σ 。根据公式计算得该系统对碳酸氢根和碳酸根检测限分别为 0.38

和 $0.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 利用该系统获得碳酸氢根和碳酸根的检测限低于海水中碳酸氢根和碳酸根浓度(海水中碳酸氢根浓度约为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 碳酸根浓度约为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 但该系统要在实际海水检测中应用, 还需要针对实际海水环境和各种干扰因素进行进一步的研究。

3 结 论

搭建了一套高灵敏度的近共心腔拉曼光谱系统, 并利用 TracePro 软件对近共心腔拉曼光谱系统的腔镜焦距以及样品池窗片厚度、距离参数进行模拟了优化, 由模拟结果知: 当腔镜焦距为 25 mm 时, 反射次数最多; 窗片厚度为 1 mm 时, 样品池中心处的光斑最密集, 总光通量最大; 当窗片距离为 6 mm 时, 样品池中心处的光斑最密集, 总光通量最大。

利用优化后的近共心腔系统对碳酸根和碳酸氢根溶液进行实验测试, 实验结果表明该系统对碳酸氢根和碳酸根的检测限(LOD)分别为 0.38 和 $0.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 均低于海水中

所含的浓度(海水中碳酸氢根离子的浓度约为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 碳酸根离子的浓度约为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 该实验结果为下一步海水中碳酸氢根和碳酸根离子的直接探测提供了可能。

然而要真正实现此系统对水下碳酸氢根和碳酸根的直接探测, 仍存在很多问题。其主要问题是复杂的海洋环境对实验的影响。海水成分复杂且不同海区海水差别明显, 这些都会对现场探测结果产生影响; 复杂的海洋环境也对实验装置稳定性提出更高的要求。所以要想真正把此系统应用到现场直接探测还需很多方面做出改进, 例如对近共心腔液体拉曼光谱系统优化设计, 使系统更加稳定; 在进样前端加入过滤装置可将杂质过滤, 消除海水浊度的影响; 减小海水中荧光物质对拉曼信号的影响; 进一步提高系统的探测灵敏度, 并结合数据处理方法, 进行弱信号提取等等。但无论如何, 本文的工作都是拉曼光谱新应用的一个积极的探索和尝试, 初步的试验结果也证明了利用高灵敏度多次反射腔对海水中含量较低的碳酸根和碳酸氢根离子直接探测的可行性, 在实际海水环境中应用的问题将是下一步努力的方向。

References

- [1] King S, Butcher A C, Rosenoern T, et al. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(19): 10405.
- [2] Wang Z A, Sonnichsen F N, Bradley A M, et al. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4441.
- [3] Doney S C, Fabry V J, Feely R A, et al. *Annual Review of Marine Science*, 2009, 1: 169.
- [4] Bell R J, Timothy S R, Byrne R H. *Limnology & Oceanography Methods*, 2011, 9(4): 164.
- [5] Brewer P G, Peltzer E T, Walz P M. MBARI, 2012: 1.
- [6] Yang Dewang, Guo Jinjia, Liu Qingsheng, et al. *Applied Optics*, 2016, 55(27): 7744.
- [7] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, et al. *Physics Reports*, 2009, 473(5): 51.
- [8] Kirtley J D, Halat D M, McIntyre M D, et al. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(22): 9745.
- [9] Zhang Xin, Du Zengfeng, et al. *Deep Sea Research Part I Oceanographic Research Papers*, 2017, 123: 1.
- [10] White S N, Dunk R M, Peltzer E T, et al. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(5): Q05023.
- [11] ZHANG Xin, DU Zeng-feng, ZHENG Rong-er, et al(张 鑫, 杜增丰, 郑荣儿, 等). *EGU General Assembly Conference Abstracts (EGU 大会会议摘要)*, 2016, 18: 3428.
- [12] Breier J A, White S N, German C R. *Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, 368(1922): 3067.
- [13] Pasteris J D, Wopenka B, Freeman J J, et al. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(7): 195A.
- [14] Brewer P G, Dunk R M, White S N, et al. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 2004, 86.
- [15] YANG De-wang, GUO Jin-jia, DU Zeng-feng, et al(杨德旺, 郭金家, 杜增丰, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2015, 35(3): 645.

Optimization of a Near-Concentric Cavity Raman Spectroscopy System for Liquid Sample and Preliminary Results of $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$

SI Gan-shang, YANG De-wang, GUO Jin-jia^{*}, LIU Qing-sheng, YE Wang-quan, ZHENG Rong-er
Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract It is of great significance to study the carbon cycle in the ocean for environmental monitoring and resource detecting. In this field, one of the most important topics is to study carbonate. There is no direct detection method to monitor carbonate in seawater, and most traditional detection methods for carbonate are indirect. For example, with seawater sample acidified by phosphoric acid, the carbonate in the sample can be converted into CO_2 and then be detected. Raman spectroscopy can be used in in-situ detection and has great potential to detect the carbonate directly. But its sensitivity is still a limitation in the practical use of ocean detection. In the hope of developing an approach to directly detect the carbonate in the seawater, we build a near-concentric cavity Raman spectroscopy system and optimize the main parameters of the cavity (diameter = 25.4 mm, reflectivity = 99.66% @ 532 nm) including optical windows thickness of the liquid cell, the optical windows distance at two sides, and the focal length of the mirrors with simulation software. The results are listed as follows: (1) The number of the reflection is at a maximum when the focal length is 25 mm for the mirrors with diameter of 25.4 mm; (2) For the optical windows of the liquid cell, with smaller thickness, the light would be denser in the center of the cell, and the totally luminous intensity in the center plane of the near-concentric cavity would be larger; (3) with smaller distance between the optical windows, the light would be denser in the center of the cell, and the totally luminous intensity in the center plane of the near-concentric cavity would be larger; After optimization, the measurement of CO_3^{2-} and HCO_3^- solutions on different concentration levels is carried out using the optimized near-concentric cavity Raman spectroscopy system. The spectral signal was pretreated using second order differential and Gaussian filter, and then calibration curves were established using the peak intensity of the corresponding concentrations. The results showed good linear relationship between concentration of solution and signal intensity of Raman spectrum, with R^2 of 0.994 and 0.998 for CO_3^{2-} and HCO_3^- , respectively. We calculated the LODs using the 3 times signal-to-noise ratio. The results showed that the LOD for CO_3^{2-} and HCO_3^- is about 0.06 and 0.38 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. The LODs are lower than the typical concentrations of CO_3^{2-} and HCO_3^- in seawater, which are about 0.2 and 2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. Compared to the current reported of the Raman spectroscopy system of in-situ ocean detection, the sensitivity of the system has increased by nearly ten times. So it is hoped to apply the system to the in-situ CO_3^{2-} and HCO_3^- detection in seawater.

Keywords Raman spectroscopy; Near-concentric cavity system; System optimization; $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$

(Received Mar. 9, 2018; accepted Aug. 11, 2018)

* Corresponding author