

文章编号 1004-924X(2018)01-0008-06

小型高灵敏度水下拉曼光谱系统

刘庆省, 郭金家*, 杨德旺, 司赶上, 郑荣儿
(中国海洋大学 光学光电子实验室, 山东 青岛 266100)

摘要:为了使水下拉曼光谱系统更加易于搭载和布放,并进一步提高其探测能力,研制了一套探头式的小型高灵敏度水下拉曼光谱系统并对其探测能力进行了评估。通过优化结构设计和严格的器件选型,系统的体积和重量得到了有效的控制,其主体舱尺寸为 $\Phi 260\text{ mm} \times L 795\text{ mm}$,重量为 548 N,仅为国际上报道的首台深海拉曼光谱系统(DORISS)质量的三分之一。将激光器从主体舱移至探头舱,有效避免了传统光学探头中激发光耦合进入光纤时产生的耦合损失以及激光在传输过程中引起的杂散光干扰。系统采用了 300 mW 能量可调激光器配合高衍射效率的体相位全息光栅和半导体制冷 CCD,有效提高了探测灵敏度。实验结果表明,系统对于硫酸根的检测限在 $0.4\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,是 DORISS 探测能力的 4 倍,同时能够实现水下矿石种类的原位鉴定。该深海拉曼光谱系统在海洋原位探测方面展现出了良好的应用前景。

关键词:拉曼光谱;水下原位探测;小型化;高灵敏度

中图分类号:TH744.1;O433.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20182601.0008

A compact underwater Raman spectroscopy system with high sensitivity

LIU Qing-xing, GUO Jin-jia*, YANG De-wang, SI Gan-shang, ZHENG Rong'er

(Ocean University of China, Optics and Optoelectronics Laboratory, Qingdao 266100, China)

* Corresponding author, E-mail: opticsc@ouc.edu.cn

Abstract: In order to reduce the volume and weight of the underwater Raman system, and to improve its portability and detection sensitivity, a compact underwater Raman spectroscopy system with high sensitivity was developed and assessed. Through elaborate selection of components, a compact structural design was realized with both the weight and the volume well controlled. The size of the main body was kept at 795 mm in length and 260 mm in diameter, with a weight of 548 N, one third of the weight of reported DORISS (the first deep ocean Raman *in-situ* spectroscopy system). The laser was housed in the optical probe rather than in the main body, hence higher excitation efficiency was achieved with high power density. There are two advantages to put the laser head in the probe. A desirable excitation power density could be obtained without the consumption of laser beam during transmission in fiber, and better signal to noise ratio could be achieved without the stray light raised by the interaction of laser and optical fiber. In addition, 300 mW powered laser, efficient volume phase holographic grating and TEC cooled CCD detector were used to improve the system performance. The experimental results show that the LOD (limit of detection) of SO_4^{2-} was less than $0.4\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. It's about four times than the value achieved by DORISS. Meanwhile the system can

收稿日期:2017-05-27;修订日期:2017-07-10.

基金项目:国家重点研发计划资助项目(No. 2016YFC0302101);国家自然科学基金资助项目(No. 61575181)

be used to identify minerals. All above prove the system to be highly potential in ocean exploration.

Key words: Raman spectroscopy; underwater *in-situ* detection; compact; high sensitivity

1 引言

拉曼光谱技术在海洋探测和调查中具有非常显著的优势,适用于探测固体、液体^[1-3]、气体等各种不同形态的物质,并能够实现多组分的同时探测,是海洋环境监测和资源探测的有力手段。自 2004 年第一台深海拉曼光谱系统 (Deep-Ocean Raman *in-situ* Spectrometer, DORISS) 部署成功以来^[4],拉曼光谱技术被广泛应用到天然气水合物调查^[5-6]、海底热液^[7]、海底冷泉^[8]以及水下矿石的原位探测^[9-10]。DORISS 采用三舱结构:电子舱 ($\Phi 254 \text{ mm} \times L 1\ 000 \text{ mm}$)、光谱仪舱 ($\Phi 320 \text{ mm} \times L 760 \text{ mm}$) 和探头舱 ($\Phi 140 \text{ mm} \times L 355 \text{ mm}$),使用深度为 4 000 m,空气中重量为 2 156 N,水中重量为 646 N。升级之后的 DORISS II 系统为双舱结构,空气中重量为 1 509 N,水中重量为 41 N,系统及托架体积为 $1\ 450 \text{ mm} \times 720 \text{ mm} \times 420 \text{ mm}$ ^[11-12],在使用时需要搭载专门的大型遥控水下机器人。中国海洋大学 2007 年开始深海原位拉曼光谱系统 (Deep Ocean Compact Autonomous Raman Spectrometer, DOCARS) 的研制工作,2009 年成功进行了 4 000 m 深海试验^[13],DOCARS 系统空气中的重量为 588 N,水中重量为 176 N,尺寸为 $\Phi 260 \text{ mm} \times L 795 \text{ mm}$ 。与 DORISS 系统相比,DOCARS 系统的体积和质量都大大减小;但由于采用光纤光谱仪,DOCARS 系统的灵敏度略低于 DORISS, DORISS 系统的硫酸根检测限为 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[14],而 DOCARS 系统的硫酸根检测限为 $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[15-16]。另外,DOCARS 系统采用一体化设计,适合于水体成分测量,而 DORISS 系统采用探头式设计,使用更为灵活方便。根据实际应用需求,理想的水下原位拉曼光谱系统应该具备小型、高灵敏度、带探头等技术特点。本文对之前研制的一体化 DOCARS 系统进行了升级,保留小型化的优点,提高了灵敏度,增加了探头,并利用研制完成的系统对液体样品和固体样品进行了测试。

2 系统介绍

水下拉曼光谱系统的整体结构如图 1 所示,其主要组成部分为探头舱和主体舱,两舱体之间通过一根充有绝缘油的自制光电复合缆连接。系统的工作深度为 4 000 m,空气中总重量为 705 N,功耗小于 60 W,具体指标如表 1 所示。

系统探头舱尺寸为 $\Phi 160 \text{ mm} \times L 320 \text{ mm}$,采用铝合金加工而成,空气中重量为 118 N,水中重量为 58 N。舱内主要包括激光器和前置光路,激光器为 532 nm 的二倍频 Nd:YAG 激光器,功率为 300 mW。前置光路采用后向散射结构,利用长波通截止滤波片在小角度入射情况下的高反射特性,将经过角度调整的激光束反射出光学探头,并在探测目标上形成聚焦。激发出的后向拉曼信号经过准直和聚焦后耦合入光纤并最终导入光谱仪。

表 1 小型高灵敏度水下拉曼系统技术指标

Tab.1 Specification of compact underwater Raman system

子系统及其组成	技术指标
探头舱体	尺寸: $\Phi 160 \text{ mm} \times L 320 \text{ mm}$; 材质: 铝合金; 重量: 118 N (空气)/58 N (水中)
探头	光学窗口 材质: 石英; 有效孔径: 6 mm; 水中焦距: 17 mm
	激光器 Nd:YAG (CW), 532 nm, 300 mW
系统主体	主体舱 尺寸: $\Phi 260 \text{ mm} \times L 795 \text{ mm}$; 材质: 铝合金; 重量: 588 N (空气)/176 N (水中)
	电源 输入: 110 V/AC; 输出: 5 V & 12 V/DC
	光谱仪 分辨率: 5 cm^{-1} ; 探测范围: $0 \sim 4\ 900 \text{ cm}^{-1}$

不同于 DORISS 系统的探头设计,本文将激光器前置于探头舱内,这样的设计具有以下优势:一方面避免了常见光学探头中光纤耦合产生的耦合损耗,另一方面也消除了激光在光纤传输过程中引起的杂散谱线干扰。此外,DORISS 光纤耦合探头的激光出射功率在 30 mW 左右^[12],本文探头的激光出射功率为 250 mW,理论上可将信号强度提高 8 倍左右,并且通过更换更大功率的激光器可进一步提高探测灵敏度。该设计的劣势就是探头舱体积的增加,但现在连续窄线宽激光器的发展水平加上合理的光学结构设计,可以有效控制探头舱的尺寸。

另外考虑到不同探测目标,探头舱的顶部连接有一根细长的探针,探针尺寸为 $\Phi 22 \text{ mm} \times L150 \text{ mm}$,前端采用了有效孔径为 6 mm、水中焦距为 17 mm 的组合透镜,这样的数值孔径对于水体探测来说,信号收集效率略低,但可更好地适应于固体探测,特别是在探测水下矿石时,长焦距探头能够更好地应对凹凸不平的矿石表面。

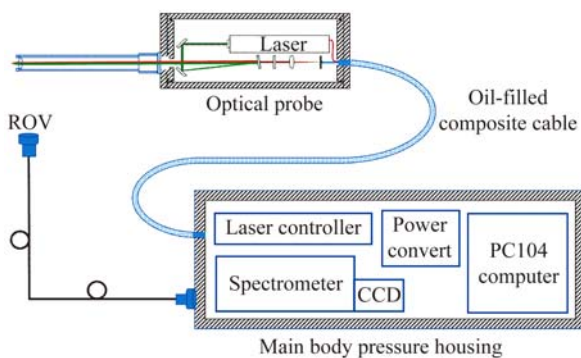


图 1 水下拉曼系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of underwater Raman spectroscopy system

主体舱耐压外壳同样采用铝合金加工,空气中总重量为 588 N,长度为 795 mm,直径为 260 mm。主体舱负责整个光谱系统的供电、控制、通讯和光谱数据解析。舱内主要包含一个透射式光栅光谱仪、半导体制冷的 CCD 探测器、PC104 嵌入式计算机和其他电子器件。其中,光谱仪是主体舱体积的最大影响因素,本文采用了定制的 532 拉曼光谱仪,该光谱仪体积小,内部安装有一块体相位全息透射光栅,具有比一般闪耀光栅更高的衍射效率,配合 Andor DU416A-LDC-DD 半导体制

冷 CCD(有效像素为 $2\,000 \times 256$),探测覆盖 $0 \sim 4\,900 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 5 cm^{-1} ,可以满足海洋试验过程中大部分物质的探测要求。整个系统由 PC104 嵌入式计算机控制,采用模块化供电方式,可根据 ROV 供电标准对电源模块进行更换。

3 系统评估与标定

3.1 液体样品测试

图 2 为该系统获得的海水典型光谱数据,从中能够清楚地观察到 981 cm^{-1} 处的硫酸根拉曼、 $1\,640 \text{ cm}^{-1}$ 处水的弯曲振动峰和 $3\,420 \text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动峰。光谱图中 $2\,331 \text{ cm}^{-1}$ 处的氮气峰是由于光学探头封装时舱体内部残留的氮气造成的,这个问题可以通过填充氩气解决;但另一方面,由于水体拉曼光谱受到压力和温度等环境因素的影响,可考虑利用该处的拉曼峰进行原位光谱校正。

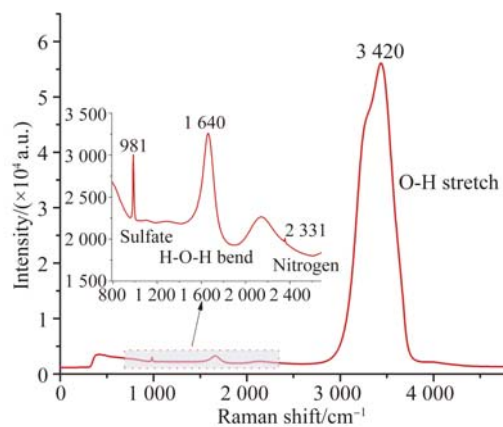


图 2 典型海水拉曼光谱数据

Fig. 2 Typical Raman spectrum of seawater

为验证系统的水体探测能力,本文在实验室配置一系列具有浓度梯度的 Na_2SO_4 溶液 ($0.2 \sim 32.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 对系统进行标定。图 3 是系统获得的浓度为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液的拉曼光谱图。从图中可以清楚地观察到硫酸根位于 981 cm^{-1} 处的特征谱线,故系统对于硫酸根的检测限在 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,与 DORISS 系统报道的 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[14] 硫酸根检测限相比,系统灵敏度提高了将近 3 倍。

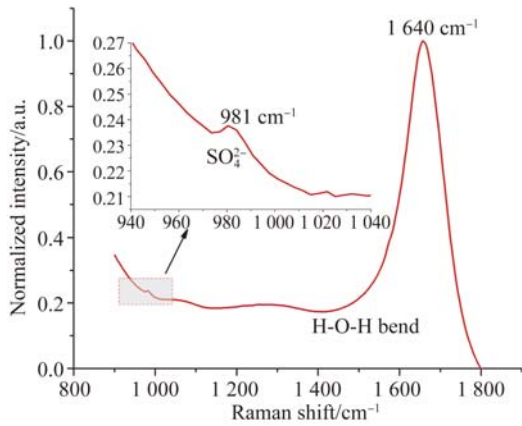
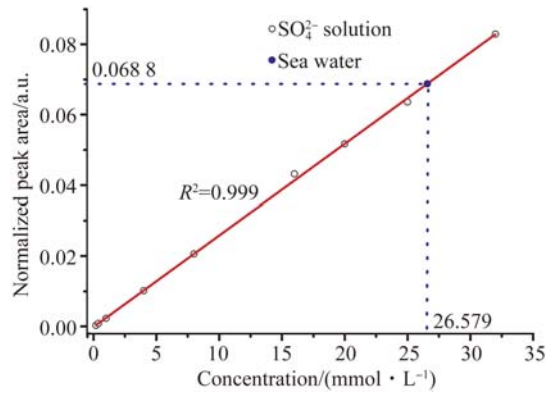


图 3 系统采集的 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ 溶液的光谱数据 (200 s, $0.4 \text{ s} \times 500$)

Fig. 3 Spectrum of $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ acquired by Raman system (200 s, $0.4 \text{ s} \times 500$)

图 4 (a) 是不同浓度下硫酸根拉曼峰 (981 cm^{-1}) 的高斯拟合结果。由于水的拉曼信号 O—H 伸缩模式 ($3\ 000 \sim 3\ 800 \text{ cm}^{-1}$) 容易受到温度和盐度的影响^[17-18], 而 $1\ 640 \text{ cm}^{-1}$ 处的弯曲振动相对稳定, 故选择 $1\ 640 \text{ cm}^{-1}$ 处水的弯曲振动峰对硫酸根峰进行归一化处理。图 4 (b) 是系统的标定曲线, 从处理结果可以看出硫酸根归一化后的峰面积随着浓度的增加而逐渐变大, 呈良好的线性关系, $R^2=0.999$ 。基于定标曲线推算出海水中的硫酸根浓度为 $26.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在定标曲线上用实心点标出, 与报道的海水硫酸根浓度 $28.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比, 误差为 5.0% 。



(b) Calibration curve of SO_4^{2-} (blue point)

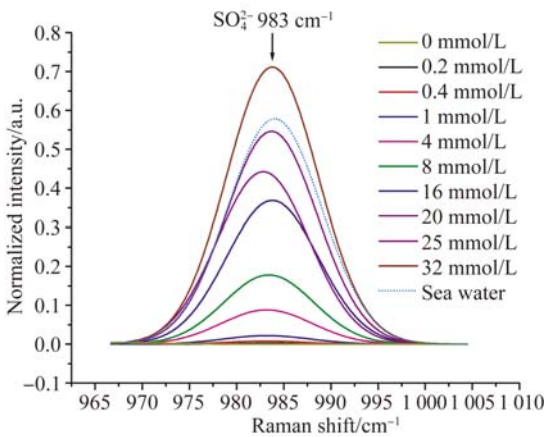
图 4 拉曼光谱系统硫酸根定标曲线

Fig. 4 Calibration curve of SO_4^{2-} in Raman spectrometer

3.2 水下固体样品测试

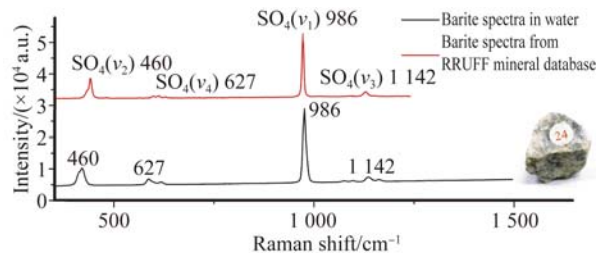
除了探测水体中具有拉曼活性的阴离子浓度外, 拉曼光谱还可用于水中固体的探测。海底诸多矿物如磷酸盐矿物、碳酸盐矿物、氧化物磁铁矿以及生物活动有关的固体沉积物和硫单质都具有拉曼活性, 拉曼光谱技术可以实现这些物质的原位鉴定^[4,7,9,19]。

在实验室对十几种矿石进行了水下光谱采集实验, 图 5 给出了部分矿石的实验结果。从实验结果中可以看出, 水对于矿石的拉曼特征峰并没有明显的影响, 水中矿石的拉曼特征峰与空气中矿物的拉曼特征峰具有很高的吻合程度。因此可以使用在空气环境中建立的矿物拉曼数据库来对水下矿物种类进行鉴定。重晶石谱图中 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 分别对应于 $[\text{SO}_4]$ 基团的对称伸缩振动、对称弯曲振动、反对称伸缩振动和反对称弯曲振动; 方解石谱图中 ν_1 和 ν_1 分别表示 $[\text{CO}_3]$ 基团的面内弯曲振动和对称伸缩振动; 磷灰石谱图中的 ν_1, ν_2, ν_1 则是由于 $[\text{PO}_4]$ 基团的对称伸缩、对称弯曲振动和反对称弯曲振动引起的。将该系统获得的水中不同矿石的拉曼光谱与光谱数据库中的数据进行对比, 就能够实现对矿物的辨别与分类。



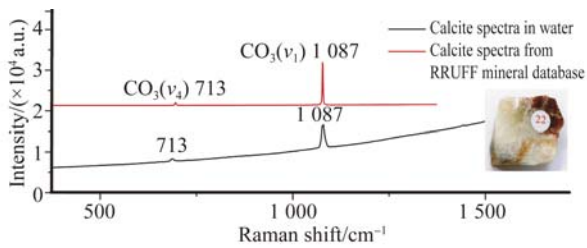
(a) 一系列不同浓度硫酸根溶液的拉曼光谱

(a) Several typical Raman spectra of SO_4^{2-} solution with different concentrations



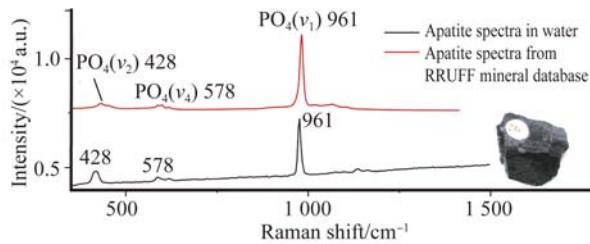
(a) 重晶石拉曼光谱(曝光时间为 0.3 s , 20 次平均)

(a) Barite spectra(exposure time is 0.3 s , 20 times average)



(b)方解石拉曼光谱(曝光时间为 0.1 s, 20 次平均)

(b) Calcite spectra (exposure time is 0.1 s, 20 times average)



(c)磷灰石拉曼光谱(曝光时间为 0.2 s, 20 次平均)

(c) Apatite spectra (exposure time is 0.2 s, 20 times average)

图 5 水中典型矿物的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of minerals acquired in water

由于使用了较大功率的可调激光器和长焦距聚焦透镜,在实验过程中系统并未对矿石进行精确对焦,只通过探针顶部的限位装置对矿石位置进行了粗略的限制,就获得了清晰的矿物特征谱线。这一特征使得该系统可以很方便地在水下进行固体探测,只需将探针顶端的限位装置紧压到样品表面即可,无须采用精密而复杂的定位

参考文献:

- [1] 刘燕德, 谢庆华, 王海阳, 等. 山茶油和橄榄油品质和掺假定量分析的对比研究 [J]. 光学精密工程, 2016, 24(10): 600-606.
LIU Y D, XIE Q H, WANG H Y, *et al.*. Comparative study on camellia oil & olive oil quality and quantitative analysis of adulteration [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2016, 24(10): 600-606. (in Chinese)
- [2] 刘燕德, 靳昱昱, 王海阳. 基于拉曼光谱的三组分食用调和油快速定量检测 [J]. 光学精密工程, 2015, 23(9): 2490-2496.
LIU Y D, JIN T T, WANG H Y. Rapid quantitative determination of components in ternary blended edible oil based on Raman spectroscopy [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(9): 2490-2496. (in Chinese)
- [3] 吴斌, 骆晓森, 陆建, 等. 用激光拉曼频移测定乙

装置。需要特别说明的是,在实验过程中由于矿石的拉曼信号受到矿石组分、晶格取向、物质散射截面以及对焦状况等诸多因素的影响,为了获得高质量的光谱数据,需要根据具体情况调节激光器的输出能量,同时不断调整 CCD 的采集参数。

4 结 论

本文针对水下拉曼光谱系统小型化和高灵敏度的需求,研发了一套带有探头的小型高灵敏度水下拉曼光谱系统,通过精简系统中的冗余组件和紧凑的结构设计,将系统总体质量控制在国外研制的深海拉曼光谱系统 DORISS 的三分之一左右。自制的光电复合缆简化了光学探头舱与主体舱之间的连接,使得系统搭载更加方便。激光器前置于探头舱内的设计,使得系统在高功率激发的情况下可以将系统噪声控制在较低水平,提高了系统的检测灵敏度。在实验室利用配置的硫酸根溶液对系统进行测试,系统对硫酸根的检测限在 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。对水下矿石的初步探测实验结果表明,系统无需借助精密的定位装置,通过探针顶部简单的限位装置对矿石位置进行粗略的限制,就能获得水下矿石样品的特征谱线,进一步通过特征峰比对实现对水下矿石种类的鉴定。系统在经过优化测试后,将搭载 ROV 进行深海现场测试,实现应用。

醇水溶液的浓度 [J]. 光学精密工程, 2011, 19(2): 392-396.

- WU B, LUO X S, LU J, *et al.*. Determination of ethanol concentration of aqueous solution by using Raman stretching frequency shifts [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(2): 392-396. (in Chinese)
- [4] BREWER P G, MALBY G, PASTERIS J D, *et al.*. Development of a laser Raman spectrometer for deep-ocean science [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2004, 51(5): 739-753.
- [5] HESTER K C, DUNK R M, WHITE S N, *et al.*. Gas hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(12): 2947-2959.
- [6] HESTER K C, WHITE S N, PELTZER E T, *et al.*. Raman spectroscopic measurements of synthetic gas hydrates in the ocean [J]. *Marine Chemistry*,

- 2006, 98(2-4): 304-314.
- [7] WHITE S N, DUNK R M, PELTZER E T, *et al.*. *In situ* Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge and Hydrate Ridge) [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(5): Q05023.
- [8] ZHANG X, DU Z F, ZHENG R E, *et al.*. *In situ* Raman-based detections of the hydrothermal vent and cold seep fluids [C]. *EGU General Assembly Conference Abstracts*, EGU, 2016, 18: 3428.
- [9] BREIER J A, WHITE S N, GERMAN C R. Mineral-microbe interactions in deep-sea hydrothermal systems: a challenge for Raman spectroscopy [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, 368(1922): 3067-3086.
- [10] WHITE S N, KIRKWOOD W, SHERMAN A, *et al.*. Development and deployment of a precision underwater positioning system for *in situ* laser Raman spectroscopy in the deep ocean [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2005, 52(12): 2376-2389.
- [11] SHERMAN A D, WALZ P M, BREWER P G. Two generations of deep-ocean Raman *in situ* spectrometers [J]. *Sea Technology*, 2007, 48(2): 10-13.
- [12] ZHANG X, KIRKWOOD W J, WALZ P M, *et al.*. A review of advances in deep-ocean Raman spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(3): 237-249.
- [13] 程凯, 侯华明, 李德平, 等. 深海原位激光拉曼光谱系统释样设计与海试 [J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2011, 32(8): 1058-1062.
- CHENG K, HOU H M, LI D P, *et al.*. Design and sea trial on a sample releasing device used for deep-sea *in-situ* laser Raman spectroscopy system [J]. *Journal of Harbin Engineering University*, 2011, 32(8): 1058-1062. (in Chinese)
- [14] PASTERIS J D, WOPENKA B, FREEMAN J J, *et al.*. Raman spectroscopy in the deep ocean: successes and challenges [J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(7): 195A-208A.
- [15] 杜增丰. 基于 DOCARS 和 LCOF-Raman 的酸根离子探测和沉积物孔隙水的光谱分析 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- DU Z F. *Detection of Acid Radical Ions with DOCARS and LCOF-Raman System and Spectral Analysis of Sediment Pore Water* [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015. (in Chinese)
- [16] DU Z F, LI Y, CHEN J, *et al.*. Feasibility investigation on deep ocean compact autonomous Raman spectrometer developed for *in-situ* detection of acid radical ions [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2015, 33(2): 545-550.
- [17] WALRAFEN G E, HOKMABADI M S, YANG W H. Raman isosbestic points from liquid water [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1986, 85(12): 6964-6969.
- [18] TERPSTRA P, COMBES D, ZWICK A. Effect of salts on dynamics of water: a Raman spectroscopy study [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 92(1): 65-70.
- [19] BREIER J A, GERMAN C R, WHITE S N. Mineral phase analysis of deep-sea hydrothermal particulates by a Raman spectroscopy expert algorithm: toward autonomous *in situ* experimentation and exploration [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2009, 10(5): Q05T05.

作者简介:



刘庆省(1991—),男,山东聊城人,2015年于山东科技大学获得学士学位,主要从事激光探测方面的研究。E-mail: qingxing_liu@foxmail.com

通讯作者:



郭金家(1979—),男,高级工程师,2001年于山东师范大学获得学士学位,2004年、2012年于中国海洋大学分别获得硕士和博士学位,主要从事海洋激光探测技术的研究。E-mail: opticsc@ouc.edu.cn