深紫外波段苯的差分光学吸收光谱 DOAS 定量方法研究

叶凯迪^{1,2},秦 敏^{1*},方 武¹,段 俊¹,唐 科^{1,2}, 孟凡昊^{1,2},张鹤露^{1,2},谢品华^{1,2,3},徐文斌⁴

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所,中国科学院环境光学与技术重点实验室,安徽 合肥 230031

2. 中国科学技术大学科学岛分院, 安徽 合肥 230026

3. 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心,中国科学院城市环境研究所,福建 厦门 361021

4. 光学辐射重点实验室,北京 100854

摘 要 取代基通讨取代苯环上的 H 原子形成不同苯系物(苯、甲苯、二甲苯等),其共有结构苯环上的不 固定 π 键电子受到激发, 使得苯系物在紫外波段 240~280 nm 具有明显的特征吸收结构, 鉴于此大气中的 苯及相关的苯系物可以通过差分光学吸收光谱(DOAS)方法来进行定量,但采用该波段测量需要考虑以下问 题:首先是氧气(O₂)的吸收干扰问题,苯(C₆H₆)在该波段的吸收截面与O₂在243~287 nm Herzzberg带相 互重叠,且 O₂ 的特征光谱结构随 O₂ 的浓度不同而变化,导致 O₂ 的吸收光学密度与 O₂ 的浓度不成线性关 系。其次,苯系物结构上的相似性使其在紫外波段的特征吸收结构差别较小并且相互重叠,从而对 C₆H₆的 拟合产生干扰。此外,除了 O2 和苯系物以外,还有臭氧(O3)、二氧化硫(SO2)等干扰。C6H6 在 195~208 nm 的深紫外波段具有较大的吸收截面(2.417×10⁻¹⁷ cm² • molecule⁻¹),为240~260 nm 处截面大小(2.6× 10⁻¹⁸ cm² • molecule⁻¹)的 9 倍左右, 针对 C₆H₆ 在深紫外 195~208 nm 波段的吸收特征, 开展便携式 DOAS 定量方法研究,采用该波段进行 C₆H₆的光谱定量分析并应用到实际的外场观测。通过建立 C₆H₆ 与干扰气 体 SO₂,氨(NH₃),二硫化碳(CS₂)和一氧化氮(NO)的差分吸收截面的二维相关性矩阵,获取 C₆H₆光谱定 量的最优反演波段。通过开展实验室条件下 C₆H₆, SO₂ 和 NH₃ 不同浓度配比的混气实验对 195~208 nm 波 段反演 C₆H₆的效果进行评估。实验结果显示,采用 195~208 nm 波段进行光谱反演的探测限为 17.6 μg・ m⁻³,光谱反演浓度与理论浓度的相对测量误差均小于 5%且 RSD(相对标准偏差)小于 3%,同时与 240~ 260 nm 波段反演结果进行对比,相对误差小于5%。在外场实际情况下,利用便携式 DOAS 系统获取 190~ 300 nm 的大气测量光谱, 通过 DOAS 方法解析并结合 GPS 信息, 获得了某化工园区 C₆H₆ 的污染浓度分 布,实验结果表明采用195~208 nm 深紫外波段同样能适用于对 C₆H₆ 的光谱定量,与 240~260 nm 波段反 演结果进行对比,二者的相关性达到了 0.98 且相对误差小于 10%。

关键词 差分光学吸收光谱; DOAS; 苯; 深紫外 中图分类号: O433.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3007-07

引 言

苯(C₆H₆)是苯系物(BTX)的重要成分之一,广泛参与 大气中的光化学反应。C₆H₆在大气中主要通过与OH自由 基反应促使光化学烟雾的形成^[1];同时C₆H₆也具有一定的 毒性,C₆H₆在1993年即被世界卫生组织(WHO)确定为致 癌物,中国于 2007 年也将 C₆H₆ 列为致癌物质^[2]。因此,开展 C₆H₆ 的高灵敏准确定量测量对研究其化学行为过程至关 重要。

差分光学吸收光谱(DOAS)技术由 Platt 等于 20 世纪 70 年代末提出^[3],由于具有多组分同步测量、测量精度高、可 实时在线等优点,被广泛应用于大气痕量污染物的监测,大 气中苯系物的 DOAS 测量始于 20 世纪 90 年代^[4-5]。目前

收稿日期: 2020-03-04,修订日期: 2020-07-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC0209900,2016YFC0201002),中国科学院重点部署项目(KFZD-SW-320),安徽省科技重大专项(16030801120)资助

作者简介:叶凯迪,1994年生,中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: kdye@aiofm.ac.cn * 通讯作者 e-mail: mqin@aiofm.ac.cn

DOAS 技术主要通过测量 $C_6 H_6$ 在 240~260 nm 处的特征吸 收来定量 $C_6 H_6$ 的浓度,但采用该波段测量需要考虑苯系物 之间由于相似的特征吸收结构存在的交叉干扰、 O_2 的非线 性吸收以及其他气体的吸收重叠等问题^[6-7]。在采用该波段 进行苯系物的光谱解析时,要求光谱仪的最优光学分辨率需 满足 0.15~0.16 nm^[8]。Dawes 等^[9]于 2017 年通过真空紫外 光谱技术获得了 115~330 nm 的 $C_6 H_6$ 的吸收截面。相比于 DOAS 方法通常采用的 240~260 nm 测量波段,190~210 nm 波段具有更大的吸收截面,且 O_2 和 O_3 等干扰气体在 190~210 nm 波段没有窄带吸收特征,同时对光谱仪的光学 分辨率也不如传统测量波段要求严苛。

本文利用便携式 DOAS 系统开展对 C₆ H₆ 在深紫外波段 的定量方法研究,通过建立二维相关性矩阵选择 195~208 nm 作为 C₆ H₆ 的反演波段,通过混气实验评估了 195~208 nm 波段对 C₆ H₆ 的浓度进行定量测量的可行性,计算了系 统采用这一波段进行光谱反演的检测限。在此基础上,利用 便携式 DOAS 系统搭载车载平台,结合 GPS 信息,应用于外 场观测,获取了某化工园区内的 C₆ H₆ 浓度分布。

1 DOAS技术

1.1 DOAS 原理

DOAS的基本原理是基于 Lambert-Beer 定律^[3],光源发出的光经过一定光程后,会存在许多消光因素的影响,包括 气体分子的瑞利散射[$\epsilon_R(\lambda)$]、气溶胶米散射[$\epsilon_M(\lambda)$]等,接 收端的光强衰减为 $I(\lambda)$

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-L\left(\sum_{i=1}^n \left(\sigma_i(\lambda)c_i\right)\right) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)\right]$$
(1)

式(1)中: $\sigma_i(\lambda)$ 和 c_i 分别代表第*i*种气体的吸收截面和浓度; *L*为光程; $\varepsilon_R(\lambda)$ 和 $\varepsilon_M(\lambda)$ 分别为瑞利散射和米散射造成的光强衰减。差分吸收光谱技术的思想是将吸收截面分为随波长做快速变化和缓慢变化的两部分,通过数字滤波将与气体无特征关系的慢变化部分去除得到差分光学密度 *OD*(differential optical density)。

$$OD = \ln \frac{I'_{0}(\lambda)}{I(\lambda)} = L \sum_{i=1}^{n} (\sigma'_{i}(\lambda)c_{i})$$
(2)

最后将 OD 与各个待测成分的差分吸收截面通过非线性最小 二乘拟合得到痕量气体浓度。

1.2 测量系统

用于实验室样气以及外场测量的自研便携式 DOAS 系统^[10]由氘灯光源、准直镜头、怀特(White)型多次反射池和 光谱仪等单元组成,图1为测量系统示意图。系统中的多次 反射池基长为39.6 cm,采用三块严格等焦距的凹球面反射 镜共轭放置,反射镜表面镀紫外增强铝膜,使其对紫外190 ~310 nm 波段的反射率大于85%,通过入射光在多反池内 部来回反射增加吸收光程。氘灯光源(185~400 nm)发射的 紫外光经准直镜头准直后进入多次反射池,光束在反射池中 经过28 次反射后最终在多次反射池的出射口出射,总光程 为11.1 m。出射光通过汇聚系统耦合至光纤,经光纤传输至 光谱仪(Maya2000 Pro,分辨率约为 0.3 nm),光谱仪将测量 的光谱传输到电脑,最终通过 DOAS 算法对光谱数据分析得 到气体浓度信息。



实验室实验中,在多次反射池的出射光束口和光纤汇聚 端的光路上加入一个长度为3 cm 的样品池(通光面为 JGS1 石英材质),使用多组分动态配气仪(ZTD-003,中国计量科 学研究院)配置不同比例浓度的混合气体(标气浓度 $C_6 H_6$: 2 552 mg•m⁻³, SO₂: 5 497 mg•m⁻³, NH₃: 7 300 mg•



C₆H₆的差分吸收截面(k)

Fig. 2 Original absorption cross section at 190∼300 nm (a− j) and differential absorption cross section (k) of C₆ H₆

m⁻³,液化空气气体科技有限公司)通入样品池中,模拟样气进入多次反射池中的吸收情况,配气系统如图1中虚线框图 所示。为避免混合样气进入多次反射池干扰测试结果,实验 过程中向多次反射池持续通入高纯氮气;外场观测中则移除 样品池,通过泵抽取外界大气进入多次反射池内进行测量。

2 C₆H₆反演波段的选取

2.1 C₆H₆的吸收截面及干扰气体成分的吸收重叠影响

根据 Lambert-Beer 定律,要获得待测气体的浓度信息, 需要已知该气体分子的吸收截面。190~300 nm 处苯系物以 及部分干扰气体的吸收截面^[4]如图 2a-j所示,此部分讨论 的气体成分是在该波段存在特征窄带吸收的成分,对于 O₂, 尽管在 195~241 nm 波段也存在吸收会造成短波紫外的光强 衰减^[11],但由于没有明显的窄带吸收特征,DOAS 方法可通 过高通滤波去除此类气体的影响。在 190~210 nm 处除了 C₆H₆的吸收外,还存在 SO₂和 NH₃等气体成分的吸收。在 240~260 nm 处由于苯系物共有结构苯环上的不固定 π 键电 子受到激发使得苯系物具有相似吸收结构,除了 C₆H₆,甲 苯(Toluene)、二甲苯(M-xylene, P-xylene, O-xylene)等苯系 物的吸收也集中在这一波段;此外 O₂和 O₃等成分由于在一 些特定环境大气中的含量较高,通常成为这一波段主要的吸 收结构而干扰包括 C₆H₆在内的苯系物的准确定量,因此在 光谱反演中需要特别注意。

 $C_6 H_6$ 在298 K下从190~300 nm 波段的吸收截面^[9]如 图 2 中 *a* 所示。根据 DOAS 算法将 $C_6 H_6$ 的原始吸收截面与 仪器函数卷积获得与实验测量系统相同分辨率下的吸收截 面,通过高通数字滤波,得到 $C_6 H_6$ 的差分吸收截面,如图 2 中 *k* 所示,其主要的吸收波段集中在190~210 nm 波段和 240~260 nm 波段。通过计算得到,190~210 nm 处的差分 截面大小为 8.628×10⁻⁸ (峰峰值),约为240~260 nm 处 (240~260 nm 处的截面大小为 2.181×10⁻⁸)的 4 倍,采用 190~210 nm 光谱波段对苯进行定量解析时需要考虑扣除同 一波段内其他痕量气体的吸收。

2.2 反演波段的选择

190~210 nm 波段反演 $C_6 H_6$ 的干扰因素主要来自于拟 合波段内其他气体的吸收,如图 2 中 b-d 所示, SO₂ 和 NH₃ 等气体的吸收与 $C_6 H_6$ 的吸收在该波段有部分重叠。为 了优化苯的反演波段,避免 190~210 nm 波段内其他气体 (SO₂, NH₃ 等)对 $C_6 H_6$ 光谱准确定量的干扰,对该波段内 $C_6 H_6$ 与其他干扰气体的吸收截面的相关性进行研究。通过 建立 $C_6 H_6$ 与其他气体的差分吸收截面的二维相关性矩阵, 评估在同一波段不同气体吸收截面相互间的相关性,如两者 之间相关性较弱,可认为对 $C_6 H_6$ 反演的干扰较小。如图 3 所示,横坐标为起始波段,纵坐标为截止波段,图中每一个 点都对应一个反演波段。



Fig. 3 Correlation matrices between $C_6 H_6$ and other interference gas absorption cross sections

 $C_6 H_6$ 和 SO₂, CS₂的相关性均接近 0, 但是 C₆H₆和 NH₃, NO 在部分区域有一定相关性。图 3(a)中 C₆H₆与 NO

在起始波长 196~199 nm, 截止波长 206~210 nm 波段(区域 1), 图 3(c)中 C₆H₆与 NH₃ 在起始波长 196~199 nm, 截止

波长 206~210 nm 波段(区域 2)两个区域具有一定相关性, 存在一定的交叉干扰。因此在选择 C₆H₆ 的反演波段时需要 避开这两个区域。

综合分析,考虑各种干扰气体的影响,在截面相关系数 小的波段范围内,选择相对较宽的波段作为反演波段,最终 采用 195~208 nm 作为 C₆ H₆ 的反演波段。

3 苯的实验室样气测量

为了评估在多种干扰气体环境下 195~208 nm 波段反演 C₆H₆的效果,使用配气系统(ZTD-003)在实验室进行混气 实验。根据实际应用环境不同^[10,12],模拟城区交通环境以及 化工园区环境。

由于短波紫外光源的稳定性和探测器的响应、镜面反射 率等因素的影响,为获取实验的最佳测试参数,实验首先将 高纯度氮气经过 PFA 管导入样品池和多次反射池中进行吹 扫,采集无被测气体吸收的背景光谱。为保证 195~208 和 240~260 nm 能够同时获得足够的光强信号,选择 80 ms 的 光谱积分时间(在 240~260 nm 不饱和,195~208 nm 波段 获得相对较大的光强情况下的最大积分时间)。为提高光谱 信噪比,测量光谱采用 500 次叠加后平均作为单条光谱进行 后续光谱分析。将参考光谱扣除背景后,如图 4 (a)所示, 195~208 nm 处的平均光强为 11 400 counts,而 240~260 nm 处的光强达到了 50 500 counts,两个波段的平均光强相 差约 4 倍,相对而言,后者的信噪比要高于前者。采用相同 的积分时间依次测量两条灯谱,分别扣除背景后将两条谱相 除,作高通,处理结果如图 4(b)。根据下式确定两个波段所 对应的最低检测浓度 c_{min}





式(3)中, $\sigma(\lambda)$ 为1 ppb(10⁻⁹)痕量气体的差分吸收截面,L 为光程(11.1 m), τ_{Res} 为剩余结构光学密度,它体现了干扰因 素对系统的影响,由图4(b)得到195~208 nm 波段的 τ_{Res} 为 1.06‰,240~260 nm 波段的 τ_{Res} 为0.51‰。N 为实际光谱 拟合范围内苯吸收峰的个数。通过计算得到195~208 nm 波 段C₆H₆的最低检测限约为17.6 μ g·m⁻³,240~260 nm 的 C₆H₆的最低检测限48.8 μ g·m⁻³。通过对比195~208 nm 波段与240~260 nm 波段的计算结果,195~208 nm 波段对 C₆H₆ 具有更低的检测下限。

由于系统测量时的光程为 11.1 m,为样品池长度的 370 倍,因此,样气理论浓度为系统配置浓度的 1/370。分别配置 4:1:1,3:1:1,2:1:1 三个不同浓度比例的 C₆H₆, SO₂和 NH₃的混合气体(C₆H₆和 NH₃的系统配置浓度为 37 mg·m⁻³,对应的理论浓度为 100 μ g·m⁻³,SO₂的系统 配置浓度分别为 148,111 和 74 mg·m⁻³,对应的理论浓度 分别为 400,300 和 200 μ g·m⁻³,NH₃由于气路管线以及 样品池腔壁的吸附损耗导致反演浓度比实际配气浓度低)。 图 5 展示了混气实验期间(SO₂:C₆H₆:NH₃=2:1:1)测 量谱经过处理后得到的 195~210 nm 波段差分吸收光谱示 例。从图5中可以看出,经过高通滤波处理后,能够较好的



Fig. 5 Example of differential absorption spectrum measured in mixed gas experiment

Ratio of gas concentration $SO_2 : C_6 H_6 : NH_3 = 2 : 1 : 1$





去除光谱中的慢变化部分,最终通过最小二乘拟合得到 C₆H₆,SO₂和NH₃三种气体的浓度。

在通入气体浓度稳定后连续测量 10 分钟,实验结果如 图 6 所示,SO₂ 的平均浓度分别为 399.8,306.4 和 205.6 μ g·m⁻³,NH₃由于吸附损耗测量得到的实际平均浓度为 69 μ g·m⁻³。

对三种配气比例下的 C_6H_6 的理论浓度与反演浓度的平

均值进行对比,计算其相对标准偏差(RSD)以及相对误差。 由表1可知,在不同比例浓度的SO₂和NH₃的影响下, C₆H₆的反演浓度基本保持稳定,RSD小于3%,且与理论浓 度的相对误差均在5%以内。同时使用C₆H₆在240~260 nm 波段的截面对测量光谱进行反演,反演结果与前者进行对比 分析,两波段反演误差均在5%以内,说明两个波段的反演 结果具有较好的一致性。

表 1 C₆ H₆ 的测量结果 Table 1 Measurement result of C₆ H₆

$C_6H_6:NH_3:SO_2$	C ₆ H ₆ 的理论浓度 /(μg•m ⁻³)	195~208 nm 反演浓度 /(µg•m ⁻³)	相对误差 /%	RSD /%	240~260 nm 反演浓度 /(µg・m ⁻³)	两波段反演 误差/%
1:1:4	98.38	99.78	1.42	2.67	103.09	3.32
1:1:3	98.65	100.62	2.00	2.07	102.06	1.43
1:1:2	98.11	98.81	0.71	2.80	100.01	1.21

4 外场实验及实验结果

选择天津市某化工园区,将便携 DOAS 系统放置于车内 开展走航观测实验。实验过程中,在仪器的进气处使用过滤 器进行过滤,以防止多次反射池被污染。同时,为减少车辆 排放对实验的影响,将采样管口放置于车顶上方约 10 cm 处 的位置。实验期间系统实际采样抽气率约为 20 L•min⁻¹; 车辆行驶速度约为 20 km•h⁻¹;实验过程中由车载系统配 备的 GPS 接收机记录经纬度信息。

图 7 展示了 195~208 nm 以及 240~260 nm 波段反演 C₆H₆的光谱示例(2019 年 1 月 14 日外场实验期间测量得到 的大气谱),考虑园区的生产工艺以及典型污染物排放特征, 在光谱反演中考虑 SO₂ 和 NH₈ 等作为干扰气体成分。图 7 中的(a)和(f)是 195~208 nm 以及 240~260 nm 波段对应的 测量光谱。(b),(c),(d)和(g),(h)是测量光谱经过高通滤 波后的差分吸收截面(灰线)和拟合得到的差分吸收结构(黑 线)的叠加,拟合的波段范围分别是 195~208 nm 以及 240~ 260 nm,从图中可以看出 SO₂,NH₃和 C₆H₆的拟合结果较 好。(e)和(i)是测量光谱扣除了气体吸收结构后的拟合残差 (黑线),195~208 nm 波段拟合残差的峰峰值为 3×10^{-3} (240~260 nm 波段拟合残差的峰峰值为 1×10^{-3}),主要来 源为未知成分的吸收和系统噪声。由于实际大气测量时,短 波紫外波段易受到瑞利散射和 O₂ 的吸收造成短波紫外的衰 减^[11],且光谱的信噪比会受到仪器本身和测量环境的影响, 此时根据式(3)计算出两个波段的检测限分别为 52.7 和 96.6 μ g·m⁻³,其稍差于实验室测试条件下的检出限。



(Spectrum measured on January 14, 2019, 13:28)

图 8 为天津市某化工园区内走航路径上 C₆H₆的浓度分布情况(环境中同时存在 SO₂和NH₃等气体)以及195~



208 与 240~260 nm 波段反演结果的相关性分析, 红色圆圈 为化工园区所在位置, 红色箭头代表了观测期间的主导风 向。 $C_6 H_6$ 在整个实验期间的平均浓度为 65 μ g·m⁻³, 在园 区东南侧出现高浓度的 $C_6 H_6$, 最高达到了 392 μ g·m⁻³, 在 主导风向的传输下, 污染气团有可能对下游区域的空气质量 造成影响。

5 结 论

利用便携式 DOAS 系统开展了深紫外波段苯的定量方 法研究,通过建立吸收截面间的二维相关性矩阵,选择交叉 干扰最小的波段,确定了 195~208 nm 作为苯的反演波段。 结合车载 GPS数据,实现了某化工园区苯浓度的快速获取。 本文的研究结果表明,在保证光谱信噪比的基础上,可通过 对 195~208 nm 波段的光谱解析实现对苯的精确测量,与 240~260 nm 波段相比具有更低的检测限,为苯的光谱定量 提供一种新的解决思路。

References

- [1] Stockwell W R, Middleton P, Chang J S. Journal of Geophysical Research, 1990, 95(D10): 16343.
- [2] PEI Bing-an(裴炳安). Petroleum Refinery Engineering(炼油技术与工程), 2012, 42(11): 62.
- [3] Platt U, Perner D, Pat H. Journal of Geophysical Research, 1979, 84(10): 6329.
- [4] Lofgren L. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1992, 47(1): 69.
- [5] Schaefer K, Emeis S M, Stockhause M. Environmental Monitoring and Remediation Technologies, 1999, 3534: 212.
- [6] Volkamer R, Etzkorn T, Geyer A. Atmospheric Environment, 1998, 32(21): 3731.
- [7] Trost B, Stutz J, Platt U. Atmospheric Environment, 1997, 31(23): 3999.
- [8] Peng Fumin, Xie Pinhua, Zhang Yinghua, et al. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(5): 632.
- [9] Dawes A, Pascual N, Hoffmann S V, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(40): 27544.
- [10] SHEN Lan-lan, QIN Min, SUN Wei, et al(沈兰兰,秦 敏,孙 伟,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(6): 1936.
- [11] Cheung S C, Yoshino K, Parkinson W H. Planetary and Space Science, 1987, 35: 397.
- [12] TAO Shuang-cheng, DENG Shun-xi, HAO Yan-zhao, et al(陶双成, 邓顺熙, 郝艳召, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 2019, 39(2): 542.

Study on the Measurement of C_6H_6 in the 195 ~ 208 nm Band Based on Differential Absorption Spectroscopy

YE Kai-di^{1, 2}, QIN Min¹^{*}, FANG Wu¹, DUAN Jun¹, TANG Ke^{1, 2}, MENG Fan-hao^{1, 2}, ZHANG He-lu^{1, 2}, XIE Pin-hua^{1, 2, 3}, XU Wen-bin⁴

- Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
- 2. Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
- CAS Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China
- 4. Science and Technology on Optical Radiation Laboratory, Beijing 100854, China

Abstract Substituents form BTX (benzene, toluene, xylene, etc) by replacing the H atom on the benzene ring. The unfixed π -bond electrons on the benzene ring of the common structure are stimulated, which makes BTX have a distinct characteristic absorption structure in the ultraviolet band of 240~280 nm. BTX in this atmosphere can be quantified by the differential optical absorption spectroscopy (DOAS) method. However, problems need to be taken into consideration when adopting the measurement of this band, such as the non-linear absorption of O₂, cross interference between BTX due to the existence of similar absorption structures, and overlapping absorption interference of other gases. Benzene has a large absorption crosssection (2. 417×10^{-17} cm² • molecule⁻¹) in the deep ultraviolet band of $195 \sim 208$ nm, which is about nine times the crosssection size $(2.6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1})$ at $240 \sim 260 \text{ nm}$. Therefore, according to the characteristics of benzene in the deep ultraviolet 195~208 nm band, a portable differential optical absorption spectrum (DOAS) quantitative method is studied. This band is used to carry out the quantitative spectral analysis of benzene for the first time and applied to the actual field observation. The optimal retrieval band of benzene spectral quantification is obtained by establishing the two-dimensional correlation matrix of the differential absorption cross sections of benzene and the interfering gases SO₂, NH₃, CS₂, and NO. Furthermore, the effect of retrieval of benzene in $195 \sim 208$ nm band was evaluated by carrying out mixed gas experiments with different concentrations of benzene, SO₂ and NH₃ under laboratory conditions. The experimental results show that the detection limit of the spectral retrieval using the 195 \sim 208 nm band reaches 17.6 $\mu g \cdot m^{-3}$, the relative measurement error between the measured concentration of the spectral retrieval and the configured concentration is less than 5% and the relative standard deviation (RSD) is less than 3%. Compared with the retrieval results in the $240 \sim 260$ nm band, the relative error is less than 5%. In the actual field condition, a portable differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system was used to obtain the atmospheric measurement spectrum of 190~300 nm, and the DOAS method was applied to analyze and combine with the GPS information to obtain the pollution concentration distribution of benzene in a chemical industrial park. The experimental results show that the deep ultraviolet band of $195 \sim 208$ nm can also be adapted to the quantitative analysis of benzene. And compared with the retrieval results of the $240 \sim 260$ nm band, the correlation coefficient of the two retrieval bands has reached 0.98 and the relative error is less than 10%.

Keywords Differential optical absorption spectroscopy; DOAS; Benzene; Deep ultraviolet

(Received Mar. 4, 2020; accepted Jul. 21, 2020)

* Corresponding author