

doi:10.3788/gzxb20174602.0230001

OH 自由基共振荧光的门控光子计数测量

陈浩^{1,2}, 胡仁志², 谢品华², 凌六一^{2,3}, 杏兴彪², 刘文清^{1,2}

(1 中国科学技术大学 精密机械与精密仪器系, 合肥 230027)

(2 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, 合肥 230031)

(3 安徽理工大学 电气与信息工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘 要:针对气体扩张激光诱导荧光测量低浓度 OH 自由基系统中短寿命低强度荧光的检测需求, 提出了一种共振荧光的门控光子计数测量方法, 通过光电倍增管的快速门控电路设计, 实现纳秒级时序内荧光的选择性测量. 使用一个 13 级高增益端窗光电倍增管进行荧光探测, 通过改变光电倍增管打拿极上的加载电压来实现光电倍增管的快速门控. 电路可获得稳定的调制电压, 开关延迟时间为 168 ns, 上升沿时间约 20 ns. 对门控电路进行器件优化及匹配参量后, 采用调制打拿极 $d_1 d_3 d_5$ 的方式, 开关引起的光电倍增管噪声降至 210 ns 以内, 调制开关比优于 10^5 . 将门控系统应用于气体扩张激光诱导荧光系统 OH 自由基的荧光探测, 有效获得自由基荧光信号. 对 307.8 ~ 308.2 nm 波段内的 OH 自由基激发谱线进行了测量, 实验结果表明, 门控电路能有效抑制激光杂散光的影响, 实现低浓度 OH 自由基共振荧光信号测量.

关键词:光谱分析; 激光诱导荧光; 门控; 光电倍增管; OH 自由基; 光子计数

中图分类号: O433; X831

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)02-0230001-7

Gated Photon Counting Technique for the Measurement of the OH Radical Resonance Fluorescence

CHEN Hao^{1,2}, HU Ren-zhi², XIE Pin-hua², LING Liu-yi^{2,3}, XING Xing-biao², LIU Wen-qing^{1,2}

(1 *Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China*)

(2 *Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics of CAS, Hefei 230031, China*)

(3 *Department of Electric and Information Technology, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China*)

Abstract: According to the needs of the detection of fluorescence with low concentration and short lifetime in the OH radical measurement based on fluorescence assay by gas expansion, a gated photon counting technique for resonance fluorescence detection was described, which was actualized by designing a nanosecond gating circuit applied to photomultiplier. Fluorescence was detected by a high gain 13-stage end-window photomultiplier, whose gating was actualized by changing the voltage of the photomultiplier dynodes. The circuit could obtain stable modulation voltage, with a 168 ns delay time and a 20 ns rising time. After optimizing the components and matching parameters of gating circuit, the radio frequency noise introduced by the circuit could be reduced in 210 ns and the on/off extinction could be up to 10^5 by

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项(B类)(No. XDB05040200)、国家自然科学基金(Nos. 61575206, 41275038, 61108031, 41305139)和中国科学院环境光学与技术重点实验室开放基金(No. 2005DP173065-2013-05)资助

第一作者:陈浩(1987—),男,博士研究生,主要研究方向为激光诱导荧光测量大气 OH 自由基. Email: hchen@aiofm.ac.cn

导师(通讯作者):谢品华(1968—),女,研究员,博士,主要研究方向为环境污染光学监测新技术和光学遥测技术. Email: phxie@aiofm.ac.cn

收稿日期:2016-08-01; **录用日期:**2016-10-19

<http://www.photon.ac.cn>

switching the voltage applied to the first, third and fifth dynode of the photomultiplier. The gating system was applied to the fluorescence assay by gas expansion system for fluorescence detection and the OH radical fluorescence signal was obtained. The excitation spectrum of OH radical was measured in the wavelength range of 307.8~308.2 nm. Experiments show that the proposed gating technique can be used to suppress the influence of laser stray light, and detect the OH radical fluorescence signal in a particular time sequence.

Key words: Spectral analysis; Laser induced fluorescence; Gating system; Photomultiplier; OH radical; Photon counting

OCIS Codes: 300.2530; 040.5250; 030.5260; 010.1280

0 引言

OH 自由基是日间大气中重要的氧化剂,是大气氧化能力的重要指标.它能和许多痕量气体组分发生化学反应,影响对流层重要化合物的浓度和寿命.OH 自由基的反应过程能够影响区域和全球气候的变化、大气氧化水平及自清洁能力、酸沉降等重大环境问题^[1-4].因此准确获取 OH 自由基浓度及其化学过程具有十分重要的意义.

大气 OH 自由基浓度极低($10^6 \sim 10^7$ molecules/cm³)、活性极强、化学性质极不稳定,其浓度监测是大气化学领域一个极具挑战的课题^[5].目前大气 OH 自由基监测技术主要包括气体扩张激光诱导荧光技术(Fluorescence Assay by Gas Expansion, FAGE)^[6-7]、差分吸收光谱技术(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)^[8-9]、化学离子化质谱法(Chemical Ionization Mass Spectroscopy, CIMS)^[10]等.其中, FAGE 技术已被证明是 OH 探测的有效手段,具有灵敏度高、选择性好、检出限低等优点,相对其他技术而言能测量 OH、HO₂、RO₂ 等一系列自由基浓度,便于自由基反应活性和化学机制的认知和解析,近年来得到许多应用和发展^[11-14].

FAGE 技术激发 OH 自由基的方式主要有两种,分别采用 282 nm 和 308 nm 激光作为激发源,对应 A-X(1,0)和 A-X(0,0)带,产生的荧光波长均为 308 nm. FAGE 技术最初采用 282 nm 激发机制探测 OH 自由基^[15],通过窄带滤光片来消除荧光测量时的 Mie 散射、Rayleigh 散射等杂散光,但该方法受 O₃ 干扰较大,因为大气 O₃ 浓度比 OH 自由基高 2~4 个量级,在 282 nm 激光光解下会产生 O(¹D)原子,进而与水汽反应生成 OH,影响测量准确度.而在 308 nm 激发机制下,O₃ 吸收截面比在 282 nm 波段小 25 倍,且 O(¹D)的量子产率更低^[5].目前 OH 测量更多地选用 308 nm 激发.

由于 FAGE 系统低压腔内 OH 浓度比大气低两三个量级,因此产生的荧光信号非常微弱,激光杂散光与荧光信号强度相差数个量级,且荧光寿命较短(约 200 ns)^[16],需采用灵敏度和分辨率极高的光子计数技术^[17]进行探测,通过脉冲放大、脉冲甄别和脉冲计数等手段,分辨单个光子在光电倍增管(Photomultiplier, PMT)中激发出的光电子脉冲.但较强的激光杂散光会导致高增益 PMT 饱和或损坏,而激发光和共振荧光在同一波段,不能采用传统光学滤光片的方法来消除.同时激光杂散光会引起 PMT 产生激光后脉冲,持续几十纳秒至几微秒,严重干扰荧光探测.因此需对 PMT 进行门控来消除上述影响,即:激光到达时 PMT 处于关闭状态,避免激光杂散光及后脉冲影响;而激光关闭后,PMT 在短时间内(100~250 ns)恢复到正常响应,进行信号探测.

目前已有应用于信号时间分辨检测的商业化 PMT 门控系统,但这些系统在将 PMT 恢复到满增益的时间较慢(500ns 以上),不能达到快速检测荧光信号的要求;Novelli^[18]、Holland^[19]等采用微通道光电倍增管(Micro Channel Photomultiplier, MCP)来探测荧光信号,具有较好的探测灵敏度,但 MCP 也相对昂贵且较易损坏.目前针对传统 PMT 进行信号选择测量的门控研究较少,应用于 FAGE 技术探测 OH 自由基的研究更少.本文主要研究传统 PMT 的快速门控实现方式,结合场效应晶体管(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor, MOSFET)开关设计了一套简单快速高效的 PMT 门控系统,实现了共振荧光信号的时序分辨测量,最后对作为测量大气 OH 自由基的 FAGE 装置的探测系统进行了测试应用.

1 实验原理及仪器

FAGE 技术采用特定波长的激光激发 OH 自由基使其产生共振跃迁,处于激发态的 OH 自由基产生自

发幅射而发出荧光. 由于激光线宽很窄, 因此可以把处于低电子态的特定振转能级的 OH 激发到高电子态上某一特定振转能级, 使激发态 OH 自由基发射出具有特定波长范围的荧光, 在实验条件不变的情况下, 荧光强度正比于 OH 自由基的浓度.

FAGE 系统包括染料激光器、激光参比池、荧光池、荧光探测系统、真空泵等. 其中荧光探测系统是信号探测的关键部分, 主要由荧光收集透镜组、窄带带通滤光片、PMT、前置放大器、光子计数卡等组成. 激光器为固体激光器泵浦的染料激光器, 重复频率为 8.5 kHz, 激光线宽约 0.9 pm, 脉冲半高宽约 27 ns. 通过真空泵组将样气从荧光池上方针孔采样喷嘴引入腔体, 腔内压力控制在约 300 Pa. 激光经光臂从腔体穿过, 在荧光池中心激发 OH 自由基产生微弱的荧光信号, 在 300 Pa 压力情况下, 荧光寿命约 200 ns^[16]. 荧光经沿 PMT 方向的透镜组和反方向的反射镜收集后会聚到 PMT 感光面上, 镜组中加入 308 nm 窄带带通滤光片消除杂散光干扰. PMT 采用的是端窗式双碱光电倍增管 (9235QB, ET Enterprises), 具有线性聚焦设计的 13 级高增益 SbCs 打拿极, 增益可达 2.5×10^7 , 同时设计相应的门控系统实现荧光的时间分辨探测. PMT 接收光子感应产生电流信号, 经前置放大器后送入光子计数卡 (PMS400A, Becker & Hickl GmbH) 进行计数, 经定标后分析出 OH 自由基浓度.

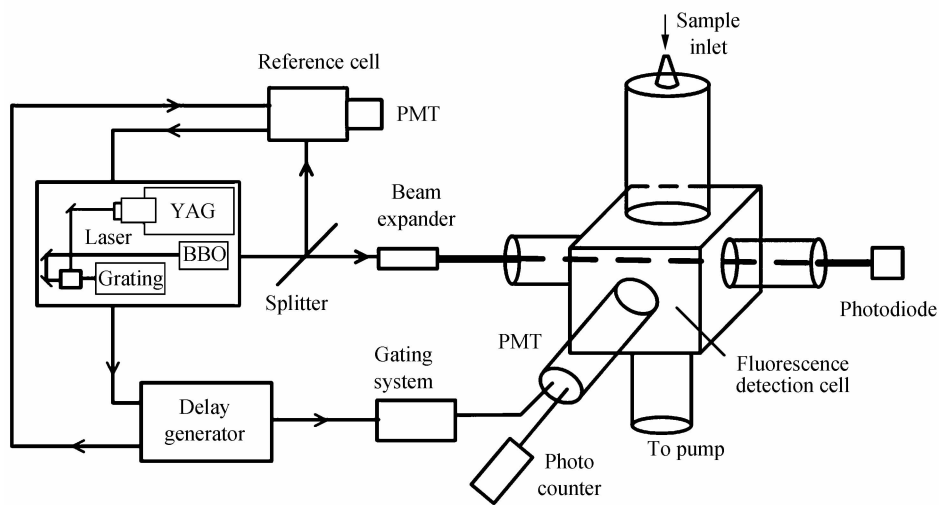


图 1 FAGE 系统示意图

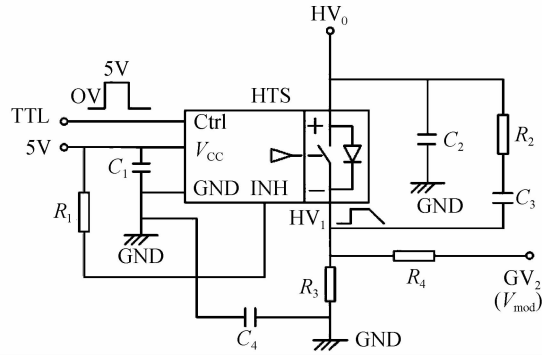
Fig. 1 Schematic diagram of FAGE system

2 PMT 门控电路设计

传统 PMT 一般为常开状态, 提供高压供电后进入工作状态. 在 OH 自由基荧光探测过程中, 需要采集的荧光时序仅为每个激光脉冲结束后的几百纳秒时间段, 因此可将 PMT 设置为常闭状态, 在荧光探测时将其迅速恢复为开启状态. 实现的方式是将待调制的打拿极从 PMT 主分压电路中分离开来, 单独提供加载电压. 对于负高压供电的 PMT, 常闭状态下需使待调制打拿极的电压低于上一极, 形成反压, 使上一极电子不能到达该打拿极; 需要开启时, 在该打拿极上叠加一个调制正高压, 使该极电压正常, PMT 恢复工作. 调制的正电压由数字延时发生器 DG645 发出的晶体管晶体管逻辑电路 (Transistor-Transistor Logic, TTL) 信号进行控制.

图 2 为纳秒级高压调制电路的原理. 采用高压电源 (PS350, Stanford Research System) 提供固定电压 HV_0 供电. 延时发生器使用激光器同步输出进行外部触发, 发出的 TTL 信号控制快速 MOSFET 管开关 (HTS, BEHLKE) 实现对调制电压的控制. 脉冲 TTL 为低电平 0 V 时, HV_1 输出为 0 V; 脉冲为高电平 +5 V 时, HV_1 输出为调制低压值. HV_1 经整形及耦合后输出调制信号 $HV_2 (V_{mod})$.

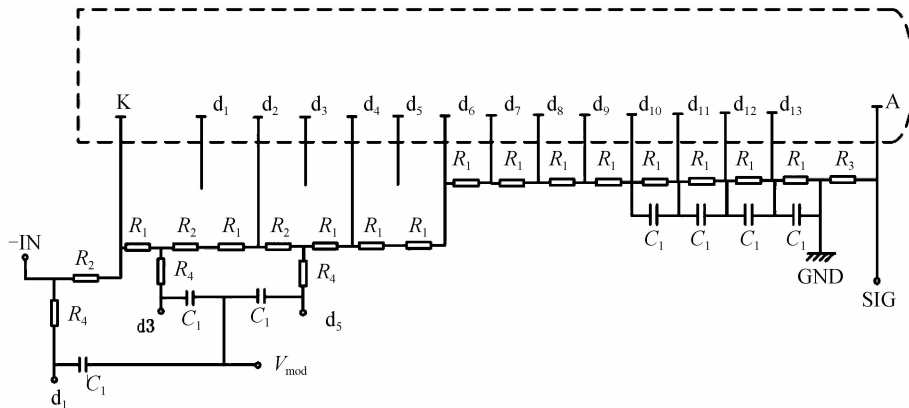
为了获得 PMT 开关的调制特性及响应开关比等参量, 设计三种调制电路对 PMT 进行门控, 分别为单极调制 (调制 d_1)、双极调制 (调制 $d_1 d_3$) 和三极调制 (调制 $d_1 d_3 d_5$). 以阴极供电 -1 050 V 的三极调制电路为例进行说明, 电路图如图 3. K 为阴极, d_n 为打拿极, A 为阳极. 主干电路由高压电源提供固定电压 ($-IN = -1 085 V$), 调制电压 $V_{Mod} (+175 V)$ 由 TTL 控制. 开关调制电路 TTL 信号为低电平时, $V_{mod} = 0 V$, d_1 、 d_3 、



$R_1 = 5.1\text{k}\Omega, R_2 = 50\Omega, R_3 = 2\text{k}\Omega, R_4 = 100\Omega, C_1 = 100\mu\text{F}, C_2 = 10\text{nF}, C_3 = 100\text{pF}$

图 2 高压开关调制电路

Fig. 2 Circuit diagram of high voltage modulation



$-IN = -1.085\text{ V}, V_{\text{mod}} = +175\text{ V}, R_1 = 330\text{ k}\Omega, R_2 = 165\text{ k}\Omega, R_3 = 100\text{ k}\Omega, R_4 = 2\text{ M}\Omega, C_1 = 10\text{ nF}$

图 3 PMT 门控分压电路

Fig. 3 Voltage divider of PMT gating system

d_5 电压与对应上一极电势差为 -35 V , 电子不能通过, PMT 工作为常闭模式; TTL 为高电平时, $V_{\text{mod}} = +175\text{ V}$, d_1, d_3, d_5 极电压恢复为正常供电, PMT 达到正常响应状态。

3 PMT 门控性能测试

3.1 调制电压性能测试

PMT 门控电路的电气性能主要包括电路开启的延迟时间、上升沿时间以及电压稳定性等。对图 2 所示高压开关调制电路进行测试, 分别提供电路 $+5\text{ V}$ 供电和 TTL 信号, 待调制电压信号为 $+175\text{ V}$, 采用数字示波器测量高压调制电路的输出电压 V_{mod} (如图 4)。为了获取良好的上升沿时间和波形, 对电路电容电阻匹配值进行了调节。测试得到调制电压信号相对 TTL 触发的延迟时间约为 168 ns , 信号上升沿时间约 20 ns 。

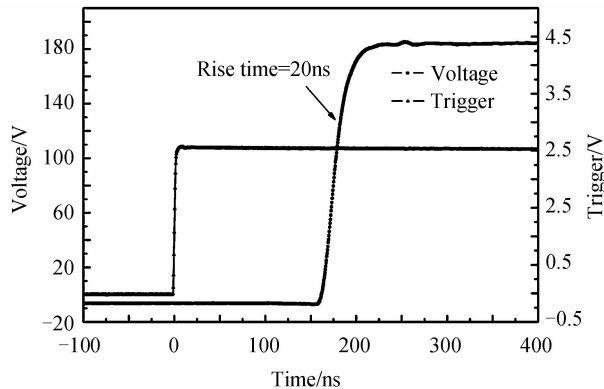


图 4 调制电压示意图

Fig. 4 Modulation voltage

3.2 调制电路噪声

在高压开关调制时,由于电压的短时段变,电路内部器件放电干扰等影响会使 PMT 产生一定的射频噪声(Radio frequency noise),噪声时间从 PMT 开启时产生,持续时间约几百纳秒.由于噪声正处于激光诱导荧光较强的位置,且噪声幅值比光子信号探测阈值大很多,稳定存在的噪声信号比概率产生的荧光信号计数高几个量级,严重影响自由基荧光信号的探测,因此在光子计数时需避开射频噪声较高的时间段,延后荧光信号探测开始的时间.通过对 PMT 增加电磁屏蔽罩,以及对调制开关电路与 PMT 分压电路进行器件优化调整,使得射频噪声幅值和时间长度得到一定的抑制.噪声信号如图 5,在计数卡荧光探测阈值选为 -0.024 V (由 PMT 响应的脉冲高度分布决定)的条件下,影响测量的噪声持续到 PMT 开启后约 210 ns .

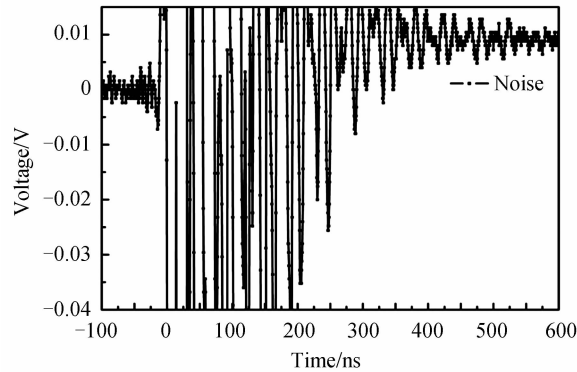


图 5 信号噪声示意图

Fig. 5 Radio frequency noise

3.3 调制电路响应

采用稳定的氙灯作为光源进行电路响应测试实验,通过漫反射等手段将氙灯部分光线引入荧光探测腔体,探测固定强度光强下三种调制电路在开启时间段内的 PMT 响应.测试时 PMT 工作在常开状态,计数卡采集 PMT 开启一段时间内的光子数,每点的采集时间为 250 ns ,累积次数为 200 万次.图 6(a)为同一光强下三种调制电路的响应及开关比对比,为进一步测量三极调制的开关比,进行相对更高光强下响应测试,如图 6(b) (为保护 PMT 未进行更高强度的氙灯连续光测试).实验表明: $d_1 d_3$ 两级调制开关比为 $4\ 000 : 1$, $d_1 d_3 d_5$ 三极调制开关比优于 $10^5 : 1$.多级调制可以获得更高的 PMT 开关比,更好地抑制荧光探测前的激光杂散光及其引起的后脉冲效应,提高 PMT 对荧光的探测灵敏度.同时实验也发现,调制的打拿极越多,电路调节和电场稳定越趋于复杂, PMT 的响应也会有略微降低的趋势.结合测试结果, $d_1 d_3 d_5$ 三极调制的门控电路的开关比能有效抑制激光杂散光,满足响应要求,可作为 OH 自由基荧光信号检测的控制电路.

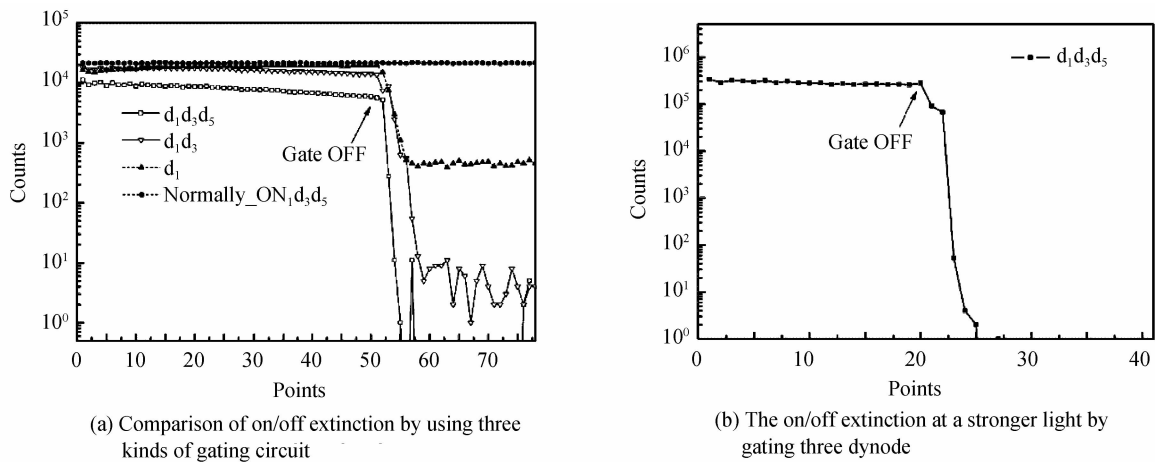


图 6 PMT 响应开关比测试

Fig. 6 The on/off extinction of the PMT

采用激光光源对 $d_1 d_3 d_5$ 三极调制的门控 PMT 进行了测试,功率为 45 mW 的激光扩束后经激光臂从腔体中心穿过, PMT 工作在常闭状态(即未加载调制电压时),发现 PMT 对激光无响应,即 PMT 在关闭状态

能完全避免激光杂散光的影响.

4 荧光测试结果及分析

为了测试 PMT 门控系统的工作特性,将门控系统应用于 OH 自由基共振荧光信号的探测.待测 OH 自由基通过汞灯 185 nm 线同时光解 H_2O 和 O_2 的方式获取,在荧光池正上方的另一反应腔体内光解产生,根据腔体内测量的臭氧浓度和水汽浓度,估算出产生的 OH 自由基浓度约为 10^9 molecule/ cm^3 .自由基通过荧光池采样孔引入腔体,保持腔内压力为 350 Pa.采用的激光波长为 308 nm,脉冲频率为 8.5 kHz,功率为 20 mW,扩束后激光光斑直径约 5 mm.荧光探测时间为激光结束后 230 ns,单次荧光探测时间长度为 650 ns,积分时间为 1 s,采用光子计数卡对 PMT 输出信号进行计数测量.在非激发线位置,PMT 的背景响应信号主要为激光杂散光和汞灯杂散光的影响.将激光器输出波长在 307.8~308.2 nm 内进行扫描,获得该波段内的 OH 自由基荧光激发谱线,如图 7.门控系统的应用避免了 PMT 的响应非线性,且大大减弱由激光杂散光引起的 PMT 后脉冲影响.由图 7 可知,在实验选定的积分时间和光子脉冲阈值条件下,激发线位置荧光强度超过 2000 counts,背景信号约 15 counts,信号具有很好的信噪比,满足荧光探测的要求,根据 OH 自由基浓度和荧光强度进行对比计算,系统使用 $Q_1(2)$ 等激发波长可进一步应用于更低浓度量级 OH 自由基的监测.

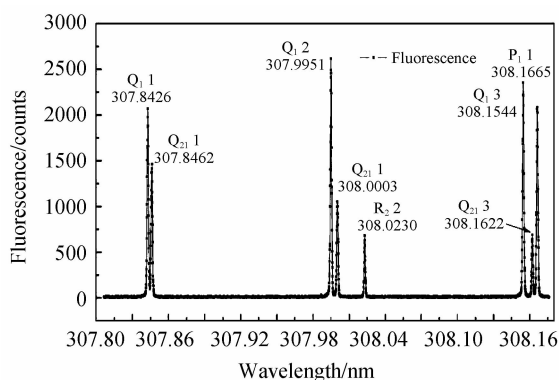


图 7 荧光激发线示意图

Fig. 7 Excited line of fluorescence

5 结论

本文提出一种用于气体扩张激光诱导荧光技术探测大气 OH 自由基的门控光子计数系统,结合设计的高压开关调制电路,设计三种不同调制方式(调制 d_1 级、调制 $d_1 d_3$ 级、调制 $d_1 d_3 d_5$ 级)的 PMT 分压电路并进行了测试,获得相应的 PMT 响应特征.结果表明:该电路能实现电压的纳秒级调制,达到 PMT 在特定时序内的门控目的;可将高压开关引入的噪声降低至 210 ns 以内,同时调制 $d_1 d_3 d_5$ 级 PMT 开关优于 10^5 .将门控系统用于 OH 自由基探测,发现系统能有效抑制激光杂散光及其后脉冲的影响;对产生的高浓度 OH 自由基进行探测,有效地获取荧光信号.对 307.8~308.2 nm 范围内的 OH 自由基激发线分布进行了测量.该系统能够有效地应用于气体扩张激光诱导技术测量 OH 自由基的实时监测,为特定时序的微弱荧光信号测量提供了有力的手段.同时,该系统适用于其他各波段类似信号的分辨检测,相对滤光片而言,均可达到截止深度 OD_5 以上,但门控系统无需考虑波长选取因素,适用性更广,更利于荧光信号及相似信号的检测.

参考文献

- [1] HOFZUMAHUS A, ROHRER F, LU K, *et al.* Amplified trace gas removal in the troposphere[J]. *Science*, 2009, **324**(5935): 1702-1704.
- [2] STONE D, WHALLEY L K, HEARD D E. Tropospheric OH and HO_2 radicals: field measurements and model comparisons [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(19): 6348-6404.
- [3] LU Ke-ding, ZHANG Yuan-hang. Observations of HO_x radical in field studies and the analysis of its chemical mechanism [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, **22**(z1): 500-514.
陆克定,张远航. HO_x 自由基的实地测量及其化学机制解析[J]. *化学进展*, 2010, **22**(z1): 500-514.
- [4] MAO J, REN X, ZHANG L, *et al.* Insights into hydroxyl measurements and atmospheric oxidation in a California forest

- [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2012, **12**(17): 8009-8020.
- [5] HEARD D E, PILLING M J. Measurement of OH and HO₂ in the Troposphere[J]. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12): 5163-5198.
- [6] FALOONA I C, TAN D, LESHNER R L, *et al.* A laser-induced fluorescence instrument for detecting tropospheric OH and HO₂: characteristics and calibration[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004, **47**(2): 139-167.
- [7] AMEDRO D, MIYAZAKI K, PARKER A, *et al.* Atmospheric and kinetic studies of OH and HO₂ by the FAGE technique[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(1): 78-86.
- [8] FUCHS H, DORN H.-P. BACHNER M, *et al.* Comparison of OH concentration measurements by DOAS and LIF during SAPHIR chamber experiments at high OH reactivity and low NO concentration[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, **5**(2): 1611-1626.
- [9] ZHU Yan-wu, XIE Pin-hua, LIU Wen-qing, *et al.* Long path differential optical absorption spectroscopy based on CCD [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(11): 2257-2263.
朱燕舞,谢品华,刘文清等. 以 CCD 为探测器的长程差分吸收光谱系统[J]. *光子学报*, 2008, **37**(11): 2257-2263.
- [10] MAULDIN R L, CANTRELL C A, ZONDLO M A, *et al.* Highlights of OH, H₂SO₄, and methane sulfonic acid measurements made aboard the NASA P-3B during transport and chemical evolution over the pacific[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2003, **108**(D4): 8366.
- [11] FUCHS H, HOLLAND F, HOFZUMAHAUS A. Measurement of tropospheric RO₂ and HO₂ radicals by a laser-induced fluorescence instrument[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2008, **79**(8): 084104.
- [12] LOU S, HOLLAND F, ROHRER F, *et al.* Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta-China in summer 2006: measurement and model results[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2010, **10**(22):11243-11260.
- [13] WHALLEY L K, BLITZ M A, DESSERTAZ M, *et al.* Reporting the sensitivity of laser-induced fluorescence instruments used for HO₂ detection to an interference from RO₂ radicals and introducing a novel approach that enables HO₂ and certain RO₂ types to be selectively measured[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, **6**: 3425-3440.
- [14] WINIBERG F A F, SMITH S C, BEJAN I, *et al.* Pressure-dependent calibration of the OH and HO₂ channels of a FAGE HO_x instrument using the Highly Instrumented Reactor for Atmospheric Chemistry (HIRAC)[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, **8**: 523-540.
- [15] HARD T M, O'BRIEN R J, CHAN C Y, *et al.* Tropospheric free radical determination by FAGE[J]. *Environmental Science and Technology*, 1984, **18**: 768-777.
- [16] KANAYA Y, SADANAGA Y, HIROKAWA J, *et al.* Development of a ground-based LIF instrument for measuring HO_x radicals: instrumentation and calibrations[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2001, **38**(1): 73-110.
- [17] CHEN Wen-yang, ZOU Ming-qiang, LIU Feng, *et al.* Photon counting statistical analysis for chemiluminescence detection[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(7): 854-859.
陈文洋,邹明强,刘峰,等. 化学发光检测光子计数的统计特性[J]. *发光学报*, 2015, **36**(7): 854-859.
- [18] NOVELLI A, HENS K, ERNEST C T, *et al.* Characterisation of an inlet pre-injector laser-induced fluorescence instrument for the measurement of atmospheric hydroxyl radicals[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, **7**(10): 3413-3430.
- [19] HOLLAND F, HOFZUMAHAUS A, SCHAFFER J, *et al.* Measurements of OH and HO₂ radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108**(D4): PHO 2.

Foundation item: The Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDB05040200), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 61575206,41275038,61108031,41305139) and the Key Laboratory Program of Environmental Optics & Technology, Chinese Academy of Sciences (No. 2005DP173065-2013-05)