

# 雪冰中黑碳的测试分析方法综述

明 镜<sup>1,2,3</sup>, 效存德<sup>2,3</sup>, 孙俊英<sup>2,3</sup>

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029; 2. 中国气象科学研究院, 北京 100081;  
3. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 兰州 730000)

**摘 要** 储存在雪冰介质中的黑碳是了解古气候、古环境的变化以及人类活动历史的重要工具. 然而, 雪冰中黑碳信息的准确提取却不同于一般的常规离子, 在测试分析的每个环节(样品采集, 预处理, 精确测定)都需要特别处理. 本文就上个世纪 80 年代雪冰黑碳开始研究以来已有的测试分析方法进行了综述.

**关键词** 黑碳, 雪冰, 分析方法

中图分类号 P631

文献标识码 A

文章编号 1004-2903(2005)03-0859-05

## The general statement on the measuring methods for black carbon in snow and ice

MING Jing<sup>1, 2, 3</sup>, XIAO Cun-de<sup>2, 3</sup>, SUN Jun-ying<sup>2, 3</sup>

(1. *Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100029, China*; 2. *Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China*; 3. *Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, CAREERI, CAS, Lanzhou 730000, China*)

**Abstract** Black carbon in snow and ice is an important indicator of environment change and human activities. However, the recovery of black carbon history from snow and ice, unlike the common ions, is a relative difficult task. Special treatments are needed in the whole processes, including samples collecting, pretreating and measuring. Here, we review the measuring methods for black carbon in snow and ice used by some scientific institutions/laboratories since the 1980's.

**Keywords** black carbon, snow and ice, measuring method

### 0 引 言

“黑碳”作为一种大气气溶胶越来越为科学家所重视. 目前, 科学界对它的研究主要集中在其对气候强迫的贡献率上. “政府间气候变化专门委员会”(IPCC)第三次评估报告对自 1750 年以来不同辐射强迫源的全球年平均辐射强迫做出总结, 认为当前对黑碳的辐射强迫的科学理解水平仍然很低<sup>[1]</sup>.

冰川是良好的大气化学沉降载体, 雪冰中的各种记录已对全球变化研究做出很大贡献, 其中冰芯更是以其时间序列长(几十万年)、分辨率高(年、季)、信息量大和保真度高(低温环境)而受到科学家的青睐<sup>[2]</sup>, 雪冰在古气候、古环境变化历史重建以及

反演人类活动等方面具有公认的优势. 欧美国家在上个世纪 80 年代初就开始雪冰黑碳的研究, 并已经取得一定的成果, 我国在这方面的研究还未见报道. 通过大气传输, 各种大气气溶胶会以干、湿沉降的方式储存在雪冰之中, 形成“档案”, 我们可以从中获取大气信息变化的历史记录, 当然也包括黑碳的历史记录. 该项研究无论在反演古代气候与环境的变迁以及人类活动历史等方面, 还是在探讨黑碳的辐射强迫对现代气候的影响方面, 其重要意义是不言而喻的. 雪冰中黑碳的含量低, 样品采集要求高、难度大. 与大气直接观测方法相比, 雪冰中黑碳的测试分析方法要复杂得多. 因此如何准确地测定雪冰中的黑碳含量是一个非常重要的问题, 本文仅就国际上

收稿日期 2004-05-10; 修回日期 2004-06-20.

作者简介 作者简介: 明镜, 男, 1980 年 7 月生, 安徽宁国人, 中国科学院地质与地球物理研究所研究生, 2002 年在浙江大学地球科学系获学士学位, 现在中国科学院地质与地球物理研究所从事冰川与第四纪气候及环境变化方面的研究.

(E-mail: mingjing@mail. igcas. ac. cn)

关于雪冰黑碳的测试分析方法的发展状况加以综述.

## 1 样品采集和预处理

规范采样是重要的第一步,它直接关系到检测的准确性.雪冰样品分为雪样和冰芯,其中冰芯样品的野外采集和储存已经相当程式化,这里不再赘述.雪样采集时需要注意的预防污染措施包括:首先,采用玻璃质容器而不采用塑料质容器,为避免雪样融化之后滋生的微生物对测量结果的影响,一般都对采集后的样品立即进行冷冻,并保持冷冻状态直到样品分析.其次,降雪中黑碳含量较低,现有的研究表明,从地球上不同区域采集的雪样中黑碳的含量都在 ng/g 级<sup>[3]</sup>,因而需要的样量较大,一般采集容量为 1~2L 的样品.

样品预处理包括样品的融化与过滤.融化过程中,由于雪冰样品中黑碳含量较低,为了避免因微生物繁殖造成影响,需加速融化样品,通常采用三种方法:

(1) 采用微波炉加热<sup>[4-8,10]</sup>;

(2) 热水浴并且用超声波振荡容器以减少容器壁上样品的残留<sup>[8]</sup>;

(3) 摇晃容器以加速融化<sup>[9]</sup>.

对于过滤,涉及滤膜的选择和预处理两个问题.为了使滤膜能够尽可能地截留样品中的黑碳,要注意选择孔径合适的滤膜.由于对黑碳的检测普遍采用光学、热学或两者结合的方法,所以一般选择石英质的滤膜,而且滤膜在过滤前要进行除碳处理.附表 1 中列出了国际上关于雪冰黑碳样品的预处理方法.

## 2 雪冰样品中黑碳的检测方法

雪冰黑碳的检测方法是由气溶胶黑碳的检测方法发展而来的,因此,雪冰黑碳的测量方法随着气溶胶黑碳的测量技术的发展而发展.纵观上个世纪 80 年代以来历次研究中所采用的方法,都是利用了热学或是光学的原理<sup>[4-11]</sup>.下文对这些方法加以简要介绍.

### 2.1 光学估算法

大气中两种最常见的吸光物质就是黑碳和粉尘,而且二者对光的吸收能力不同<sup>[5]</sup>,所以根据其对光总吸收的贡献率来区分两者比较有效.测量方法是 Integrating Plate(IP)<sup>[12]</sup>和 Integrating sandwich(IS)<sup>[13]</sup>,这两种方法开始是用于气溶胶黑碳的测量的.用于雪冰样品时步骤如下:使用微波快速融化样品后,让融水通过 Nuclepore 膜过滤,干燥后分别使用不同波长的光(435 nm, 525 nm, 660 nm 和 800 nm)照射膜,得到 4 个波长下的光吸收率  $\Delta I/I_0$ ,然后把其中的 3 个都除以 525 nm 波长下的吸收率,得到 4 个相对吸收率 $(\Delta I/I_0)'$ ,可以计算相对吸收-波长斜率  $k$

$$k = \frac{(\Delta I/I_0)'_{\lambda_1} - (\Delta I/I_0)'_{\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2} \mu m^{-1}, \quad (1)$$

其中  $I_0$  是滤膜上入射光的强度,  $\Delta I$  是透过滤膜后光强的衰减量,一般  $\lambda_1 = 525 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 660 \text{ nm}$ , 因为仪器在这两个波长下的突出显示反应最好.

如果相对吸收率与波长之间呈线性关系,则可以绘制相对吸收-波长曲线(图 1),其中涉及两个校准物-标准黑碳(Monarch71,简称“M71”)和火山灰(Volcanic ash,简称“VA”).M71 一般被认为同大气黑碳具有相似组成,而 VA 则被看作全部是粉尘

表 1 1980 s 以来雪冰黑碳样品预处理方法一览  
Table 1 The methods of pretreatment for the samples since 1980 s

文献	样品	滤膜		滤膜 预处理	加速融化 方式	融化控制 时间	过滤效果
		型号	孔径( $\mu\text{m}$ )				
Clarke and Noone, 1985 <sup>[4]</sup>	雪样	Nuclepore	0.4	\	微波	快速	约 100%#
Chylek et al., 1987 <sup>[10]</sup>	雪样;冰芯样	Pallflex 2500 QAO	\	800°C 高 温烧灼	微波	快速	约 90%
		Millipore BD(PVC)	0.6	\			
Warren and Clarke, 1990 <sup>[5]</sup>	雪样	Nuclepore	0.4	\	微波	快速	\
Chylek et al., 1992 <sup>[7]</sup>	冰芯样	Pallflex 2500 QAO	\	800°C 高 温烧灼	微波	快速	>85%
Cachier and Pertuisot, 1994 <sup>[8]</sup>	雪样;冰芯样	Whatman GF/F	\	除碳	热水浴或微 波;超声振荡	<6 小时	>97%
		Whatman QMA	\				
Lavanchy et al, 1999 <sup>[9]</sup>	冰芯样	Tissuequartz QAO 2500, Pall	\	800°C 高 温灼烧 两小时	室温摇晃 加速融化	<4 小时	95%

注:“\”表示原文献中未提及或无需此处理;“#”表示经过多重过滤可以使过滤效果接近 100%

组成的,这两种物质在该方法中作为参照物,它们在  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  波长区间上各有一个斜率值,分别记为  $S_1$  和  $S_2$ . 同样每个雪样都获得一个斜率  $S$ , 当  $|S| < |S_1|$  时,说明该样品中的吸光组分全部是黑碳; 当  $|S| = |S_2|$  时,说明该样品中的吸光组分全部是粉尘,没有黑碳; 当  $|S_1| < |S| < |S_2|$  时,说明两种组分都有. 总的吸光组分含量  $Q$  可以通过以下算式计算

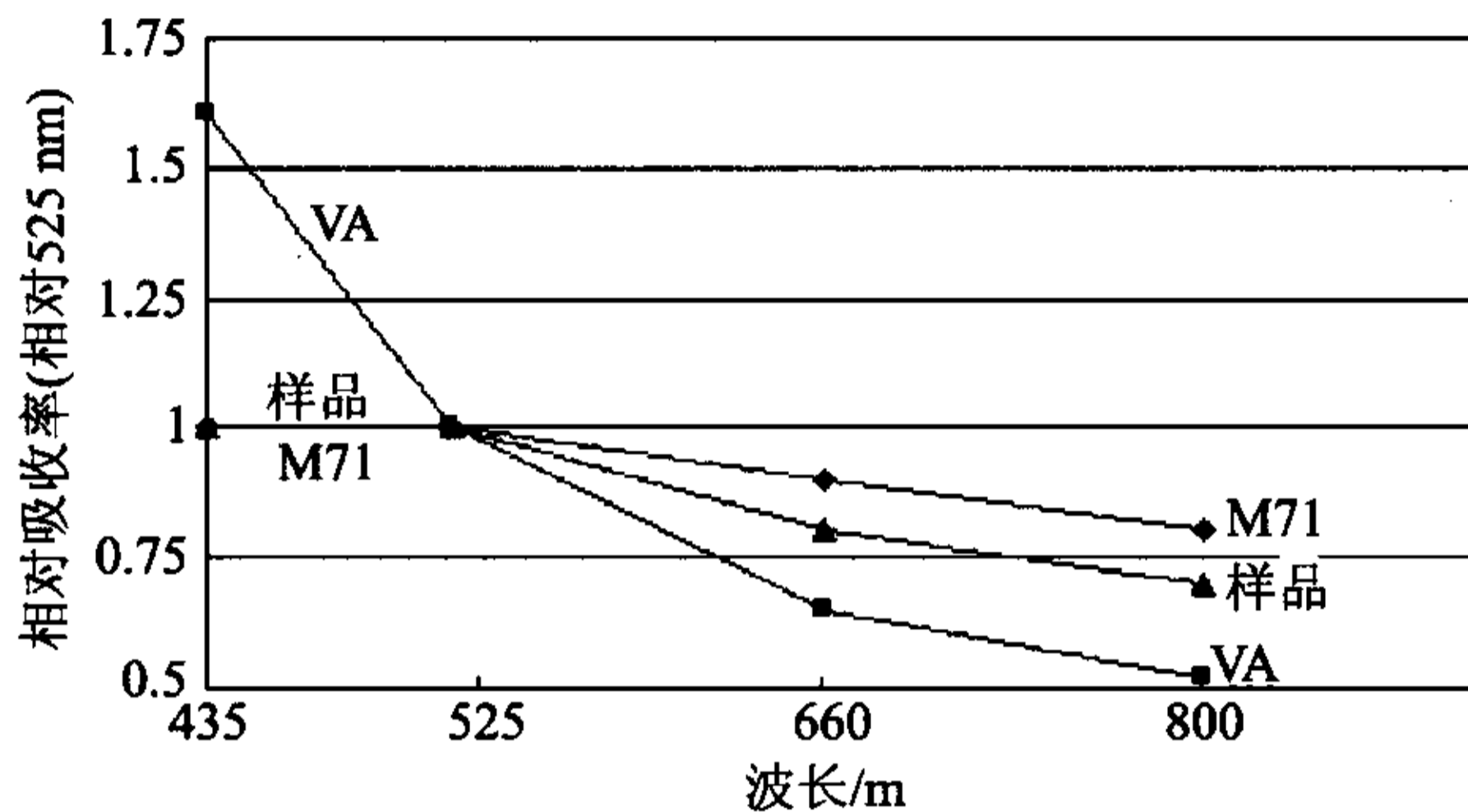


图1 波长与相对吸收率关系示意<sup>[3]</sup>

Fig1 Sketch of the relationship between wavelength and relative absorption<sup>[3]</sup>

$$Q = \frac{ATN}{B} = 100 \times \frac{\ln(I/I_0)}{B}, \quad (2)$$

其中,  $ATN$  是光线衰减系数;  $B$  是仪器吸收效率, 一般取  $9.68 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $I$  为光线通过载样过滤器后的光强.

通常情况下, 样品中两种吸光组分是并存的, 假设黑碳含量与斜率之间存在线性关系, 作出黑碳含量分数—斜率的曲线(如图 2 所示), 由此, 根据每个样品的斜率值, 便可估算出样品的平均黑碳含量分数, 从而计算出样品的黑碳含量. 本方法检测限可达  $\text{ng/g}$ , Clarke 和 Noone<sup>[4]</sup> 以及 Warren 和 Clarke<sup>[5]</sup> 都使用了这种方法, 但是, 用这种方法计算得来的黑碳值也有以下不足:

(1) 该方法的计算基础是假设的, 因此计算出来的 BC 值只是估算值, 而不是真实值;

(2) 该方法使用的滤膜的光照面积太大, 会影响灵敏度;

(3) 对于确定吸光组分含量至关重要的  $B$  值没有进行校准, 只取了常用值, 并不能代表特定情况下的真实值.

## 2.2 热学分析方法

Chylek 等应用了首先由 Malissa 等设计<sup>[14]</sup> 并由 Dod 等改进<sup>[15]</sup> 的测量方法<sup>[10]</sup>: 把雪样融水过滤到石英质滤膜上, 把滤膜放进燃烧炉中, 用 He—Ne 激光照射,

然后把炉温慢慢地从室温升高到  $700^\circ\text{C}$ , 滤膜透射光强由光电倍增管记录下来, 光强的改变量可以换算成  $\text{CO}_2$  浓度, 并显示在仪器上, 于是得到一条释放出的  $\text{CO}_2$  浓度—温度的曲线, 其中有 3 个  $\text{CO}_2$  浓度波峰:

(1) 低温的  $\text{CO}_2$  峰, 主要由挥发组分引起;

(2) 在  $300\sim 350^\circ\text{C}$ , 有一个主要由有机碳造成的峰;

(3) 在  $450\sim 500^\circ\text{C}$  的高温段, 有一个由黑碳造成的峰(如图 3 所示).

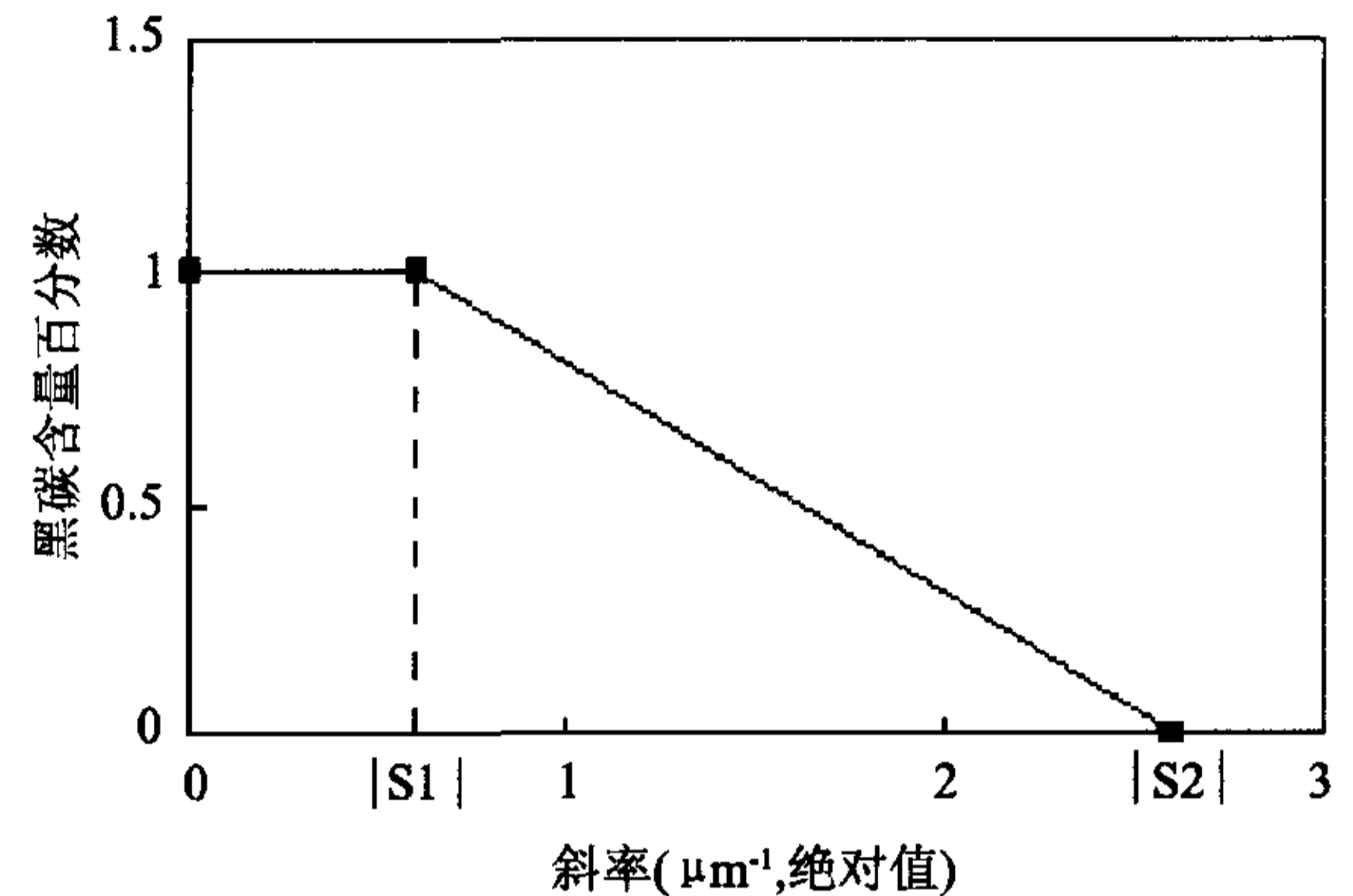


图2 黑碳含量估算分数—斜率的曲线<sup>[3]</sup>

Fig2 Estimated soot fraction—Slope<sup>[3]</sup>

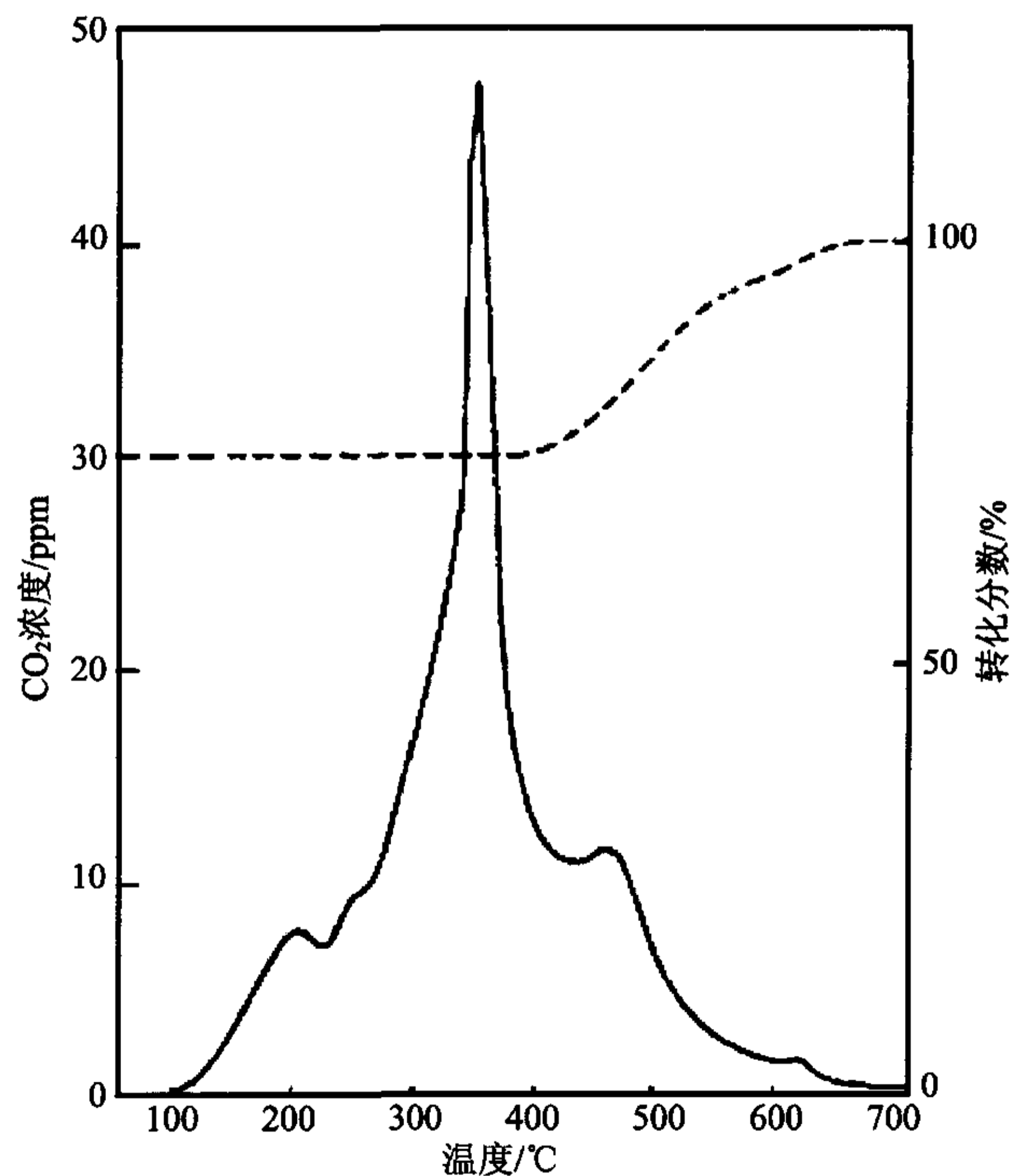


图3 加热中  $\text{CO}_2$  析出曲线<sup>[9]</sup>

Fig3 Amount of  $\text{CO}_2$  evolved during heating<sup>[9]</sup>

当样品中含有大量的有机碳时, 第 3 个峰就变得十分不明显. 这时, 需要在  $800^\circ\text{C}$  下加热 15 分钟

以除去其中的挥发组分和有机碳,在此之前和之后分别测量滤膜的光强变化,可以推算出样品中黑碳的含量. Chylek 等用这种方法测得新墨西哥、西德克萨斯地区新鲜雪样以及格陵兰 Camp Century 冰芯样品和两个表层雪样中的 BC 浓度<sup>[10,11]</sup>. 这种方法通过挥发组分,有机碳和黑碳的物理、化学性质的差别以及黑碳的光学性质,直接测量样品中的黑碳含量,与前种方法相比,结果较为精确. 但是,其仍有以下缺陷:

(1) 该方法没有考虑样品中的粉尘,它的吸光能力虽然比黑碳小,但也不可忽视;

(2) 当样品中含有大量的有机碳时,在加热过程中会有部分黑碳也被氧化,会使测量结果失真.

Chylek 等在测量南极 Byrd 站采集的 22 个冰芯样品中的黑碳浓度<sup>[6]</sup>时对这种方法做了以下改进:

(1) 减小滤膜有效光照面积以提高灵敏度;

(2) 添加一个滤膜固定器可以消除基线漂移,为每个滤膜提供空白值以及消除滤膜内部材质不均匀的影响;

(3) 提高了测量的稳定性,消除了滤膜在加热过程中会造成部分黑碳损失的影响. 沿用上述方法, Chylek 等检测了格陵兰 Dye-3 冰芯样品中的黑碳浓度<sup>[7]</sup>.

### 2.3 Cachier 和 Pertuisot 的方法

Cachier 和 Pertuisot 对 Eurocore 冰芯及现代雪样中的黑碳含量进行了测量<sup>[8]</sup>. 他们先把雪冰样品用微波炉加热,当有一小部分融化时,再置于室温下并手工搅动融化,融化后的样品在超声波下振荡 15 min 后,在真空下用 Millipore 过滤器快速过滤,为了除去滤膜上的碳酸盐,把滤膜置于 HCl 气体中 6 h,再用 NaOH 小球除去滤膜上的 HCl,然后把滤膜放在管状炉中在 340°C 下通纯氧气流 2 h,除去其中的有机碳,再用 Magee Scientific Aethalometer 分析其中的黑碳含量,测量原理同算式(2). 这种方法测量黑碳含量可以精确到 ng 级,然而它也有缺陷: 1) 该方法同样只假设黑碳是样品中的唯一有效吸光组分,没有考虑粉尘的影响; 2) 用 Aethalometer 测量黑碳含量时,涉及仪器吸收效率 B,这个参数很大程度上依赖于 BC 的源(不同的源相差达 4 个数量级),却从未进行校准,影响黑碳值的真实性.

### 2.4 Lavanchy 等的光学和热学结合法

Lavanchy 等设计了一套基于光学和热学相结合的方法对欧洲的 Alps 冰芯进行黑碳分析<sup>[9,16]</sup>. 步

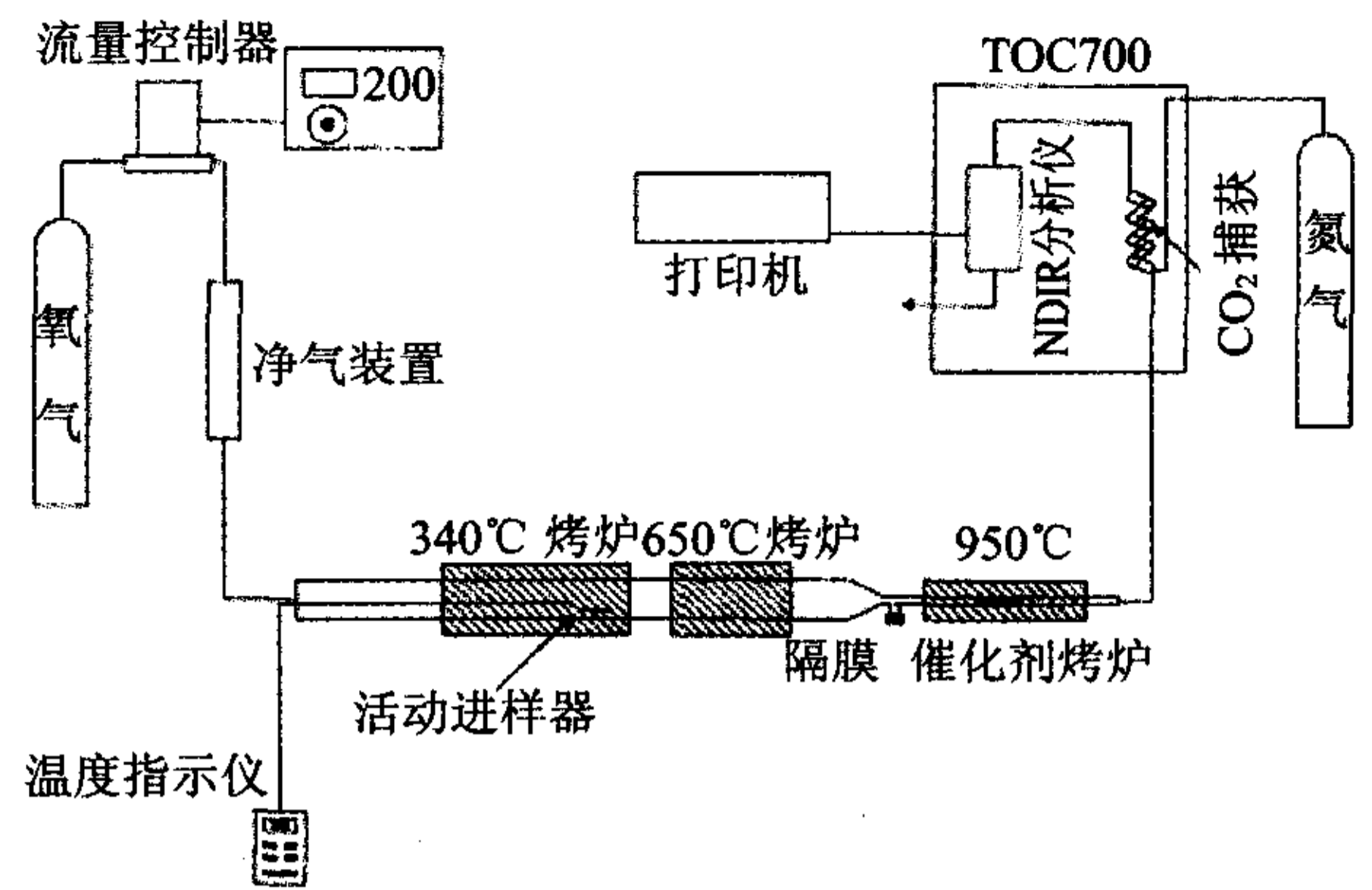


图 4 Lavanchy 等的光热结合测试法示意<sup>[15]</sup>

Fig4 Sketch of black carbon measurements with a thermal method and an aethalometer designed by Lavanchy et al. <sup>[15]</sup>

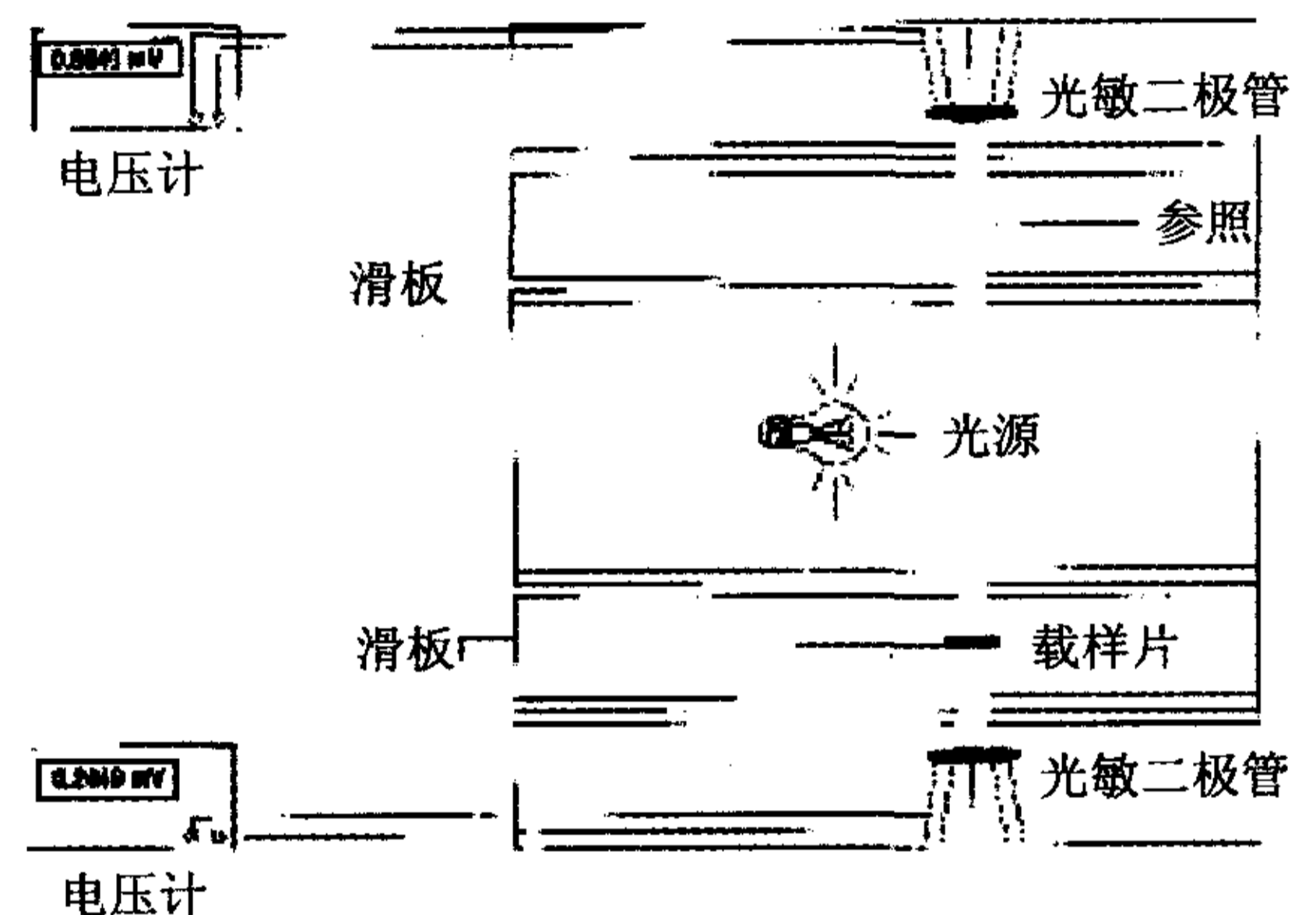


图 5 Aethalometer 工作原理示意图<sup>[8]</sup>

Fig5 Sketch of the principle of aethalometer<sup>[8]</sup>

骤如下:

(1) 样品装在聚乙烯瓶子中在室温下融化,融化之后立即称重,然后通过石英纤维过滤器 (Tissuequartz QAO 2500, Pall) 过滤,容器用 10 ml 纯水冲洗两遍确保容器中的溶液全部通过了过滤器;

(2) 对滤膜进行热学分析,在载样器的样品上 3 次滴加 50  $\mu$ l 0.1-M HCl 溶液以除去碳酸盐,然后把滤膜放在管状炉子中在 340°C 下通纯氧气流 42 min,除去其中的有机碳,再在第二个炉子中在 650°C 下通纯氧以氧化黑碳,用 NDIR 分析仪可以分析氧化过程中产生的 CO<sub>2</sub> 的量,从而可以换算为黑碳的含量(附图 4). 如果样品中的黑碳含量较高,这样处理就可以了,但雪冰样品中的黑碳值往往是很低的,直接用热学方法测量有限的样品,灵敏度不够. 直接用光学测量灵敏度则能够达到要求的精度,然而正如上文的分析,其中涉及一个参数 B 的校

准,这样就需要把两者结合起来,取长补短.在每次过滤之前,要用 Aethalometer 测量滤膜的光学衰减  $ATN_0$  (附图 5),过滤之后再测量载样滤膜的总衰减  $ATN_t$ ,在第二次氧化完成之后测量滤膜的光学衰减  $ATN_e$ ,这是用来校准由粉尘和过滤器空白对衰减造成的影响.则黑碳的光学衰减为

$$ATN_{BC} = ATN_t - ATN_e,$$

同时可以计算地壳粉尘的光学衰减为

$$ATN_{mp} = ATN_e - ATN_0,$$

对于每个样品,都能得到一个光学衰减量  $(ATN_{BC})_x$ ,  $x=1,2,3,\dots,n$ ,可以求得  $\sum_{x=1}^n ATN_{BC}$ ,每个样品所占份额是

$$(ATN_{BC})_x \sum_{x=1}^n ATN_{BC}.$$

把这些滤膜合在一起再进行热学分析,就可以弥补灵敏度不足的问题,热学分析出的总黑碳含量分别乘以每个份额就得到了每个样品的黑碳含量(与 Benjamin Guinot 私人交流).

### 3 结 论

目前,关于雪冰介质中黑碳的研究主要集中在南极,格陵兰和其他北极地区,有“世界屋脊”之称的青藏高原,对全球气候环境有着重要影响,青藏高原上分布着的大量冰川对全球气候变化和区域环境改变反应敏感,在青藏高原展开雪冰黑碳方面的研究工作是非常有益的.

本文对上个世纪 80 年代以来已见报道的 4 种分析方法做出评述并进行了比较,从早期的光学估算法到后来的光热结合的方法,认为 Lavanchy 等设计的方法能将热学和光学原理结合起来<sup>[9,16]</sup>,做到取长补短,是目前较为先进的雪冰黑碳分析技术.国际上关于雪冰黑碳研究的报道尚不多见,关于雪冰黑碳的测试分析方法更是屈指可数,而国内的有关雪冰黑碳的研究还未见报道.现在,中国科学院兰州寒区旱区环境与工程研究所的冰芯与寒区环境研究室正在建设一个关于雪冰黑碳测定的实验室.如果成功建成,这无疑将对我国雪冰介质中的黑碳研究有很大的帮助.

**致 谢** 感谢徐柏青研究员为本文提出了大量指导意见,感谢陆龙骅研究员在图件绘制方面提供的帮助,感谢法国 Helene Cachier 博士, Benjamin Guinot 博士为本文提供的有关材料和指导.

### 参 考 文 献 (References):

- [1] Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, *et al.* IPCC, 2001: Climate Change 2001: The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[M]. Cambridge, U. K. and New York, U. S. A.: Cambridge University Press, 2001, 37.
- [2] 施雅风,黄茂桓,姚檀栋,等. 中国冰川与环境[M]. 北京:科学出版社,2000,285.
- [3] Hansen J, Nazarenko L. Soot climate forcing via snow and ice albedos[J]. Proceedings of the national academy of sciences, 2003, 101(2): 423~428.
- [4] Clarke A D, Noone K J. Soot in the Arctic snowpack: a cause for perturbation in radiative transfer [J]. Atmos Environ, 1985, 19(12): 2045~2053.
- [5] Warren S G, Clarke A D. Soot in the atmosphere and snow surface of antarctica[J]. J Geophys Res, 1990, 95: 1811~1816.
- [6] Chylek P, Johnson B, Wu H. Black carbon concentration in Byrd Station ice core: from 13,000 to 700 years before present [J]. Ann Geophysicae, 1992, 10: 625~629.
- [7] Chylek P, Johnson B, Wu H. Black carbon concentration in a Greenland DYE-3 ice core[J]. Geophys Res Lett, 1992, 19(19): 1951~1953.
- [8] Cachier H, Pertuisot M H. Particulate carbon in arctic ice[J]. Analysis Magazine, 1994, 22: M34~M37.
- [9] Lavanchy V M H, Gaggler H W, Schotterer U, *et al.* Historical record of carbonaceous particle concentrations from a european high-alpine glacier (Colle Gnifetti, Switzerland) [J]. J Geophys Res, 1999, 104(D17): 21,227~21,236.
- [10] Chylek P, Srivastava V, Cahenzli L, *et al.* Aerosol and graphitic carbon content of snow[J]. J Geophys Res. 1987, 92: 9801~9809.
- [11] Chylek P, Johnson B, Damiano P A, *et al.* Biomass burning record and black carbon in the GISP2 ice core[J]. J Geophys Res, 1995, 22(2): 89~92.
- [12] Lin C, Baker M, Charlson R J. Absorption coefficient of atmospheric aerosol; a method for measurement[J]. Appl Opt, 1973, 12(6): 1356~1363.
- [13] Clarke A D. Integrating sandwich: a new method of measurement of the light absorption coefficient for atmospheric particles[J]. Appl Opt, 1982, 21(16): 3011~3031.
- [14] Malissa H, Puxbaum H, Pell E. Simultaneous relative-conductometric determination of carbon and sulfur in dusts[J]. Z Anal Chem, 1976, 282: 109~113.
- [15] Dod T L, Rosen H, Novakov T. Optico-thermal analysis of the Carbonaceous fraction of aerosol particles[R]. Univ of Calif, Berkeley, 1978. Rep. LBL-8696.
- [16] Lavanchy V M H, Gaggler H W, Nyeki S, *et al.* Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch[J]. Atmos. Environ, 1999, 33: 2759~2769.