



HAL
open science

Aldéhydes et cétones dans l'environnement : de la phase gaz à la phase condensée

Sebastien Perrier

► **To cite this version:**

Sebastien Perrier. Aldéhydes et cétones dans l'environnement : de la phase gaz à la phase condensée. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT : . tel-00753862

HAL Id: tel-00753862

<https://theses.hal.science/tel-00753862>

Submitted on 19 Nov 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TS 02/GRE1/0185/D
double

SX



DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT**



Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



Aldéhydes et cétones dans l'environnement :
de la phase gaz à la phase condensée.

Sébastien PERRIER

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers
Date de la soutenance : 19 Novembre 2002



Composition du jury :

- | | | |
|-----|------------------|--------------------|
| M. | Patrick Baussand | Président du Jury |
| M. | Henri Wortham | Rapporteur |
| M. | Gilles Poulet | Rapporteur |
| Mme | Andréa Flossmann | Examinateur |
| M. | Florent Dominé | Directeur de Thèse |

TS 02/GA21/0185
Double

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT



Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



Aldéhydes et cétones dans l'environnement :
de la phase gaz à la phase condensée.

Sébastien PERRIER

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Date de la soutenance : 19 Novembre 2002

Composition du jury :

M. Patrick Baussand	Président du Jury
M. Henri Wortham	Rapporteur
M. Gilles Poulet	Rapporteur
Mme Andréa Flossmann	Examineur
M. Florent Dominé	Directeur de Thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 - Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France



Ppm 071458352



*« c'est étonnant chez les marins ce
besoins de faire des phrases... »*

M. Audiard, 1963.

AVANT-PROPOS

Je tiens d'abord à remercier Patrick Baussand d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens également à remercier Henri Wortham et Gilles Poulet de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'être rapporteur sur ce manuscrit. Mes remerciements vont également à Andréa Flossmann qui a également accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Ces 3 années passées au LGGE n'auraient pu être aussi enrichissantes si Florent ne m'avait pas offert la possibilité de partir étudier la neige au nord du Canada. Je tiens particulièrement à le remercier pour la rigueur scientifique avec laquelle il m'a encadré au cours de cette thèse. Je le remercie également pour l'ambiance de travail agréable qu'il a su créer même dans les « petits coups de bourre », finalement pas toujours si petits.

Je tiens également à remercier Stéphan Houdier qui m'a permis de mettre un pied au laboratoire au cours de mon stage de DEA et qui a contribué à l'obtention des nombreux résultats de ce travail. Merci aussi à Axel et Loïc qui ont mesuré la surface spécifique de la neige si importante pour l'interprétation de nos résultats.

I would like to thank the Shepson group (Paul, Loulou, Amanda and Christophe), Meteorological Service of Canada for their collaboration and their help during the ALERT2000 field campaign. The personnel at CFS Alert are especially thanked for general logistical support.

Toute ma sympathie va aux membres de l'équipe chimie (Mimi : ex-boss, JLJ, Tartine, Bob, et Patricia) et également aux anciens thésards : Le P'tiot, Suzy, Vince que j'ai eu le plaisir d'avoir en face de moi pendant 2 ans, ainsi qu'à ceux qui sont encore là : Gillou pour sa chaleureuse compagnie, Marie Caroline à qui je souhaite bon courage et Hervé le Brésilien.

Je salue au passage tous les autres thésards du labo qu'ils aient fini ou non. En vrac : Fred, Oliv, Delph, Lol, Christophe avec qui j'ai également partagé le bureau, Gaël, la Bûche, Aurélien, Manu, Sophie, Blandine, $\frac{1}{2}$ Aurélie, Nat, même si tu n'es pas vraiment au labo, etc...(désolé pour ceux que j'oublie...).

J'exprime ma reconnaissance au personnel du laboratoire qui ont contribué par leur aide, leur bonne humeur ou leur connaissance des rouages administratifs, à la réalisation de ce travail. A ce titre, je tiens à remercier l'ensemble du personnel du service technique (Olivier, Jean-François pour ses frigos et les dépannages en tout genre, Jean-Louis, Philippe pour les soirées provençales, Jean-Philippe pour son dévouement, et Alain) sans qui les expérimentateurs ne seraient pas grand chose : merci donc pour leur efficacité, leur bonne humeur et les grillades !

Je tiens à saluer tous mes amis proches pour les moments passés dans tous les « à côté » d'une thèse. Je ne vais pas tous les citer car ce serait un peu long, mais globalement tous ceux de la mail-list, tous ceux qui ont vu Casimir, tous ceux avec qui j'ai passé pas mal de temps au ski au bord de la mer ou à Die et que je revois toujours avec autant de plaisir (Wooki ce permis c'est pour quand ?). Un merci assorti de mes félicitations à Dr. Jules qui vient aussi de quitter la vie étudiante avec qui j'ai passé pas mal de temps au cours de 3 années de thèse et dont le dévouement n'a d'égal que son entêtement : tous deux sont sans limite. Au passage je tiens à saluer Raph avec qui j'ai passé d'excellents moments à Grenoble avant de démarrer cette thèse et à qui je souhaite bon courage pour l'heureux événement qui l'attend dans les prochains mois.

Je tiens à remercier ma famille proche qui m'a fait confiance et qui m'a toujours soutenu à tout point de vue au cours de mes (longues ?) études.

Enfin je voudrais remercier Anna qui m'a soutenu au cours de cette thèse notamment en acceptant de quitter le pays du Père Noël pour venir vivre en France et en acceptant l'emploi plus qu'à temps complet de mère de famille pendant l'année qui a été nécessaire à l'aboutissement de ce travail. Un skoll à Fabien qui va bientôt souffler sa première bougie (pas sur qu'il y arrive) et qui a officié en tant que réveil-matin tout au long de cette dernière année de thèse. Il est désormais bien réglé et a compris qu'il n'était pas nécessaire d'aller au travail à 3 h du matin !

Résumé

Ces dernières années, de nombreuses mesures en région polaire ont montré que les concentrations de certains gaz traces réactifs (aldéhydes, oxydes d'azote) étaient très supérieures à ce que la chimie en phase gazeuse pouvait expliquer. Les hypothèses actuellement retenues pour expliquer ces observations comprennent l'émission de composés dissous ou adsorbés dans la neige, et leur production photochimique dans le manteau neigeux, à partir de composés à identifier.

Afin de tenter d'expliquer les rapports de mélange du formaldéhyde (HCHO) et de l'acétaldéhyde (CH₃CHO) dans l'arctique, des mesures simultanées ont été effectuées dans l'atmosphère et dans la neige, au cours de la campagne ALERT 2000, à Alert (Ellesmere Island, 82,5° N, 62,3° W) en février et avril 2000. Le développement préalable d'une méthode d'analyse sensible de ces composés dans la neige a été nécessaire.

Les évolutions temporelles des concentrations en formaldéhyde (HCHO) et en acétaldéhyde (CH₃CHO) dans les couches de neige fraîches ont été suivies pendant plusieurs jours. Comme le métamorphisme de la neige conduit à des cycles de sublimation/condensation à la fois de la glace et des espèces dissoutes, nous avons également suivi l'évolution de la microphysique de la neige. Les résultats obtenus nous ont permis de tester différents mécanismes possibles d'incorporation des aldéhydes dans la neige. Connaître le mécanisme prédominant est nécessaire pour quantifier la vitesse d'échange air-neige de ces composés. Les mécanismes possibles incluent l'adsorption à la surface des cristaux de neige, et la dissolution dans leur volume. Les données obtenues ont permis de tester ces différents mécanismes, et d'apporter des éléments nouveaux sur les processus par lesquels le manteau neigeux pouvait avoir un impact important sur la chimie de l'atmosphère. Nous avons notamment émis l'hypothèse que le formaldéhyde était incorporé en volume dans les cristaux de neige et que les échanges avec l'atmosphère se faisaient par diffusion en phase solide.

La vérification de ces résultats nécessitait cependant une confirmation par des expériences en laboratoire. Nous avons donc effectué une étude préliminaire de la solution solide HCHO-H₂O et nous avons obtenu le coefficient de diffusion du formaldéhyde dans la glace (D_{HCHO}) à -15°C : $D_{\text{HCHO}} = (8 \pm 5) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur de D_{HCHO} permet d'expliquer les variations des concentrations en formaldéhyde dans la neige que nous avons observé sur le terrain.

Abstract

Increasing evidence indicates that reactive gases such as aldehydes and NO_x are emitted from the snowpack to the atmosphere. This partly explains why atmospheric chemistry over snow-covered surfaces cannot be simulated by models using gas-phase processes only. Formaldehyde and acetaldehyde were simultaneously measured in the snow and in the atmosphere during both winter and spring campaigns of ALERT2000 in the Canadian Arctic. These measurements allowed us to suggest that HCHO was incorporated in the volume of ice crystals and was photochemically produced in the snowpack.

These results were confirmed by laboratory experiments : we performed a preliminary study of the HCHO- H_2O solid solution, and we obtained a diffusion coefficient value of HCHO in ice ($D_{\text{HCHO}} = (8 \pm 5) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at -15°C) which is consistent with the hypothesis that formaldehyde is incorporated in the ice lattice and its concentration evolves by solid state diffusion.

Sommaire

Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I

Aldéhydes et cétones dans l'atmosphère. Mécanismes d'incorporation dans la neige	8
---	----------

I.1. Aldéhydes et cétones dans l'atmosphère aux latitudes moyennes	8
I.1.1. Sources	9
I.1.2. Puits	13
I.2. Aldéhydes et cétones dans l'atmosphères aux hautes latitudes	16
I.3. Les aldéhydes et cétones dans la neige et la glace	17
I.3.1. Fonction de transfert air-neige	17
I.3.2. Structure de la glace	19
I.3.2.1. Différentes structures cristallines	19
I.3.2.2. Structure de la glace hexagonale I_h	20
I.3.2.3. Défauts de la glace hexagonale I_h	22
I.3.2.4. La surface de la glace	26
I.3.3. La glace dans la troposphère	28
I.3.3.1. Types de nuages de la troposphère	28
I.3.3.2. Structure et formation de la glace dans les nuages de la basse troposphère	29
I.3.4. Incorporation des composés carbonylés dans la glace des nuages	32
I.3.4.1. Adsorption à la surface des cristaux	32
I.3.4.2. Incorporation dans le réseau cristallin de la glace	33
(a). Le givrage	34
(b). La co-condensation	34
I.3.5. Mécanismes d'évolution post-dépôt des concentrations en composés carbonylés	35
I.3.5.1. Espèces en surface	35
I.3.5.2. Espèces en volume	35
I.3.5.3. Métamorphisme de la neige	36

Chapitre II

Méthode d'analyse des aldéhydes et cétones en phase aqueuse	38
II.1. Aperçu bibliographique et limitations	38
II.1.1. Méthode à la dinitrophénylhydrazine (DNPH)	39
II.1.2. Méthode à la dihydrolutidine (DLL)	40
II.2. Article : A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds : sensitivity improvement and application to environmental water samples	42

Chapitre III

Formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone dans la neige de l'Arctique : concentrations dans la neige, évolution et mécanismes d'incorporation	56
III.1. Préambule : la campagne Alert 2000	57
III.2. Article : Formaldehyde in the Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack	62
III.3. Article : Acetaldehyde and acetone in the Arctic snowpack during the ALERT2000 campaign. Snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact	74

Chapitre IV :

Thermodynamique de la solution solide HCHO-H₂O. Diffusion et solubilité : résultats préliminaires	85
---	-----------

IV.1. Diagramme d'équilibre du système binaire HCHO-H₂O	86
IV.1.1. Introduction	86
IV.1.2. Rappel sur la thermodynamique des mélanges binaires	88
IV.1.2.1. Grandeurs molaires partielles	88
IV.1.2.2. Grandeurs de mélange	89
IV.1.3. Diagrammes de phases	90
IV.1.3.1. Règle des phases	90
IV.1.3.2. Diagramme d'équilibre température-composition	90
IV.1.3.3. Diagramme d'équilibre température-pression partielle	93
IV.1.4. Etudes précédentes du système HCHO-H ₂ O	95
IV.1.4.1. Liquidus	95
IV.1.4.2. Solidus et solution solide	96
IV.1.5. Construction du diagramme de phase température-pression partielle	96
IV.1.5.1. Enveloppe des points de fusion	97
IV.1.5.2. Frontière solution solide-hydrate	100

IV.2. Procédé d'étude expérimental de la diffusion et de la solution solide HCHO-H₂O	102
IV.2.1. Introduction	102
IV.2.2. Préparation physique et mécanique des monocristaux de glace	103
IV.2.2.1. Principe général	103
IV.2.2.2. Croissance des monocristaux de glace	105
IV.2.2.3. Usinage	108
IV.2.3. Préparation des mélanges gazeux	111
IV.2.4. Dopage et obtention des profils de diffusion	113
IV.2.4.1. Dopage des cristaux de glace	113
IV.2.4.2. Découpe	116
IV.2.4.3. Analyse	119
IV.3. Article : Diffusion and solubility of HCHO in ice : preliminary results	120

Conclusion et perspectives	132
-----------------------------------	------------

Références bibliographiques	139
------------------------------------	------------

Introduction

Introduction

Impact de la neige sur la chimie atmosphérique

De nombreuses études menées depuis plus de 10 ans en régions polaires suggèrent que le manteau neigeux interagit avec l'atmosphère. Parmi ces interactions, une des mieux documentée est sans doute la destruction de l'ozone (O_3) observée dans la couche limite marine de l'arctique. Cette destruction met en jeu des mécanismes radicalaires impliquant les radicaux Br (Bottenheim et al., 1986 ; Barrie et al., 1988 ; Mickle et al., 1989 ; Anlauf et al., 1994 ; Soldberg et al., 1994). Il est fortement suspecté qu'une ou plusieurs étapes d'activation de la chimie du brome, responsable de cette destruction d'ozone aient pour support les cristaux de neige du manteau neigeux (Spicer et al., 2002), comme nous le verrons dans la suite du manuscrit.

D'une manière plus générale, d'autres espèces chimiques voient leurs concentrations atmosphériques affectées par la présence de neige. Le Tableau 1 (Dominé et Shepson, 2002) illustre la différence qu'il y a entre les concentrations calculées à partir de modèles de chimie atmosphérique et celles mesurées en présence de neige pour le formaldéhyde (HCHO), l'acétaldéhyde (CH_3CHO), les NO_x ($= NO + NO_2$), HONO, OH, HO_2 , O_3 et Hg.

Tableau 1. Concentrations mesurées (ou calculées) pour des espèces gazeuses à Alert, fin Avril 2000, comparées aux valeurs calculées par les modèles qui ne tiennent compte que de la chimie en phase gazeuse. (1 ppbv correspond à 1 nmole/mole-air ; 1000 pptv = 1ppbv)

Espèces	Valeurs mesurées au dessus de la neige	Valeurs calculées par un modèle de chimie atmosphérique (Grannas et al., 2002)
HCHO	200 pptv	70 pptv
CH ₃ CHO	80 pptv	40 pptv
NO _x	25 pptv	1 pptv
HONO	20 pptv	1 pptv
OH	0.03 pptv*	0.003 pptv
HO ₂	3.7 pptv*	0.9 pptv
O ₃	0.07 ppbv	30-45 ppbv
Hg ⁰	0.02 pptv	0.17 pptv

*Calculé dans Yang et al. (2002) ; Grannas et al. (2002)

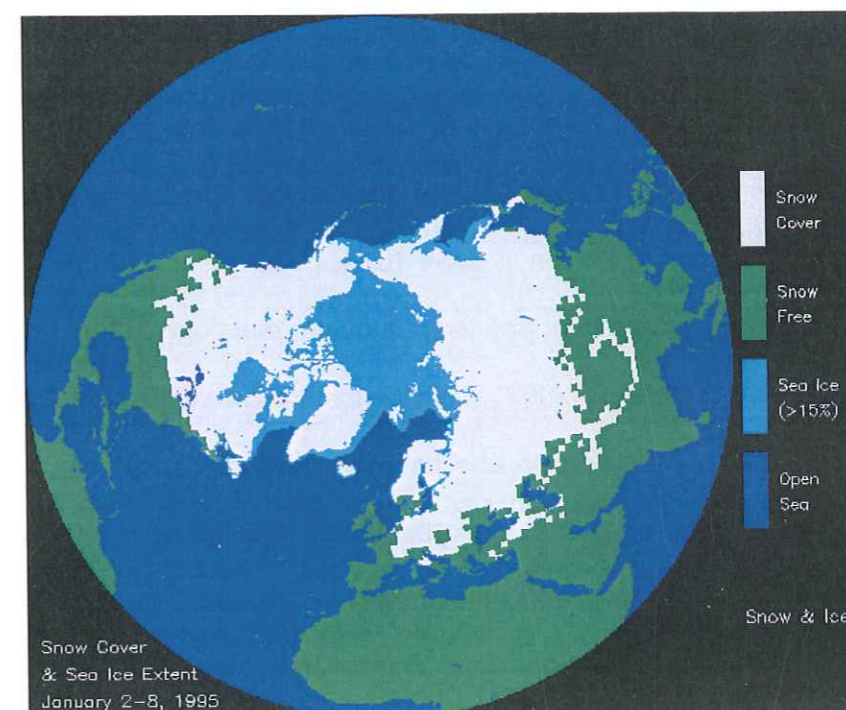
La modification des concentrations de ces composés a un impact considérable sur la chimie de l'atmosphère puisque :

- (1) OH, HO₂, et O₃ sont les principaux oxydants de l'atmosphère. Les variations de leurs concentrations dans les zones recouvertes de neige va donc modifier localement la capacité oxydante de l'atmosphère, moteur essentiel de la chimie atmosphérique.
- (2) Les aldéhydes sont également perturbés par la présence de neige, et comme nous le verrons dans la suite du manuscrit, ces espèces ont une influence sur la production de radicaux OH (Lary and Shallcross, 2000), en particulier en zone polaire (Sumner and Shepson, 1999).
- (3) Les NO_x conduisent par photolyse de NO₂ à la formation de O₃ qui est aussi un précurseur de OH.

Il est clair que la modification de la capacité oxydante de l'atmosphère induite par la présence de neige est un élément crucial dont il faut rendre compte dans les modèles, car cette capacité oxydante détermine le temps de vie des espèces chimiques, et donc leurs concentrations atmosphériques.

L'étude des processus ayant lieu dans le manteau neigeux est indispensable pour décrire la chimie et la composition de la basse atmosphère polaire. L'importance de ce travail est renforcée par le fait que les zones recouvertes de neige représentent, de façon saisonnière une fraction importante des continents : jusqu'à 50% des terres émergées de l'hémisphère Nord pendant l'hiver (Robinson et al., 1993) comme le montre la Figure 1.

Figure 1. Surface du globe recouverte de neige ou de glace de mer dans l'hémisphère Nord au mois de Janvier 1995



Implication de cette chimie polaire dans les enregistrements climatiques

La chimie atmosphérique actuelle n'est pas le seul domaine où les interactions air-neige ont un intérêt. Dans les régions polaires ou en haute montagne, la neige s'accumule depuis de nombreuses années et se transforme en calottes polaires ou en glaciers. L'analyse des carottes de glace qui en sont extraites est pour l'instant le seul moyen d'obtenir des informations détaillées et assez complètes sur la composition passée de l'atmosphère. Cependant, le potentiel d'information contenu dans ces carottes n'est pas totalement

exploité, car notre connaissance de la relation reliant la concentration d'un gaz trace dans la glace à sa concentration dans l'air n'est pas suffisante. Notre connaissance dans ce domaine dépend des espèces étudiées. Les espèces comme les aérosols par exemple (sel de mer, poussières terrigènes etc...) ne sont en général pas réactives ni volatiles. Leur dépôt dans la neige est donc essentiellement irréversible et les variations de leur signal enregistré dans les carottes de glace reflète bien les variations de leurs concentrations atmosphériques passées (Jaffrezo et al., 1994 ; Mosher et al., 1993 ; Legrand et Mayewski, 1997). Le comportement des espèces gazeuses est souvent plus complexe. Quelques gaz, comme CH_4 , n'interagissent pas avec la glace. Ils ont de plus un temps de vie suffisamment long (le temps de vie du méthane est de l'ordre de 10 ans) pour que leur concentration dans l'atmosphère soit spatialement assez homogène et que l'analyse des bulles piégées dans la glace soit le reflet de leur concentration passée (Chappelaz et al., 1990). D'autres gaz comme le propane (C_3H_8) n'interagissent pas avec la glace, mais ont un temps de vie court (quelques jours, Dominé et Shepson, 2002). Leur concentration va pouvoir être perturbée par des phénomènes locaux, par exemple une capacité oxydante accrue au voisinage ou dans le manteau neigeux avant d'être incorporé dans les bulles de la glace. Leur concentration dans la glace ne sera donc pas forcément le reflet de leur concentration atmosphérique. Cependant, la plupart des gaz comme HCl , HNO_3 , HF , H_2O_2 , HCHO et certains acides carboxyliques interagissent, parfois de manière très forte, avec la glace et ces interactions rendent l'interprétation des variations de leurs concentrations très complexe (Legrand et al., 1994, Dominé et al., 1995).

Pour de nombreuses espèces chimiques, la compréhension des signaux enregistrés dans les carottes de glace impose donc non seulement de comprendre le lien entre les concentrations que l'on mesure dans la glace et les concentrations atmosphériques au dessus du manteau neigeux, mais aussi de quantifier la différence entre les concentrations en zones polaires où la neige s'accumule et les concentrations moyennes dans l'atmosphère.

Ce sont ces deux raisons qui nous ont conduit à étudier les interactions entre la neige et l'atmosphère. Parmi toutes les espèces qui jouent un rôle important dans ces interactions en région polaire, notre choix s'est porté sur les aldéhydes et les cétones, que l'on regroupe sous le nom de composés carbonylés, car :

- à cause des limitations des méthodes analytiques seul le formaldéhyde avait été mesuré dans les neiges polaires.
- ils ont un rôle important dans la capacité oxydante de l'atmosphère en région polaire.
- leur émission par le manteau neigeux est a été observée mais le mécanisme d'émission est controversé : Sumner et Shepson (1999) ont proposé que le formaldéhyde était produit photochimiquement dans le manteau neigeux alors que Hutterli et al. (1999) ont plutôt proposé un relargage des couches de neige de surface après leur dépôt.

Pour mieux comprendre comment le manteau neigeux peut affecter les concentrations atmosphériques en composés carbonylés, la mesure de leurs concentrations à la fois dans la neige et dans l'atmosphère était indispensable, et nous avons au laboratoire la possibilité de développer une méthode analytique pour leur mesure en phase aqueuse.

Plan du manuscrit

Dans le chapitre I, nous commencerons par donner un aperçu bibliographique sur la chimie des aldéhydes et cétones dans l'atmosphère, sur leur incorporation dans la neige et sur les mécanismes d'échange avec l'atmosphère.

Dans le second chapitre, après avoir présenté rapidement les méthodes qui existent pour l'analyse des composés carbonylés en phase aqueuse, nous présenterons sous forme

d'article la méthode analytique qui a été développée en collaboration avec Stéphan Houdier et un laboratoire de chimie (LEDSS VI, Grenoble).

Le chapitre III décrit sous forme d'articles la mise en œuvre de cette méthode dans le cadre de la campagne ALERT 2000. Au cours de cette campagne nous avons réalisé un travail d'équipe avec d'autres personnes du LGGE et différents laboratoires. L'objectif de ce travail était de réaliser de façon simultanée des mesures :

- des concentrations en carbonyles dans la phase neige.
- des concentrations en carbonyles dans la phase gaz.
- de la microphysique de la neige.

C'est la synthèse de l'ensemble de ces résultats qui nous a permis d'émettre des hypothèses sur les mécanismes d'incorporation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans la neige ainsi que de mettre en évidence la production d'acétaldéhyde dans le manteau neigeux. La vérification de ces résultats nécessitait cependant une confirmation par des expériences en laboratoire. Les dispositifs expérimentaux présents au LGGE nous ont donné l'opportunité de confirmer une partie de nos interprétations par la mesure de certains paramètres thermodynamiques.

Le chapitre IV sera donc dédié à l'étude de la thermodynamique de la solution solide du formaldéhyde dans la glace. Le but est de vérifier si le formaldéhyde est incorporé en volume dans les cristaux de neige et si il peut diffuser dans le réseau cristallin de la glace afin d'être échangé avec l'atmosphère. Nous présenterons d'abord les rappels de thermodynamique nécessaires à cette étude, puis nous détaillerons la méthode expérimentale. Enfin nous présenterons sous forme d'article les résultats préliminaires que nous avons obtenus.

Nous verrons enfin dans une conclusion générale ce que l'ensemble de ces résultats a pu apporter à la problématique initiale, à savoir, comment les composés carbonyles contenus dans le manteau neigeux peuvent affecter les concentrations atmosphériques. Nous

aborderons également les limitations de ce travail et nous suggérerons des expérimentations complémentaires qui pourraient être réalisées dans le but de compléter cette étude.

Chapitre I

**Aldéhydes et cétones
dans l'atmosphère.**

**Mécanismes
d'incorporation**

Aldéhydes et cétones dans l'atmosphère.

Mécanismes d'incorporation dans la neige

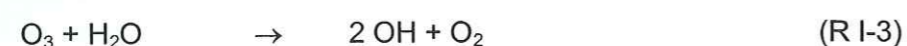
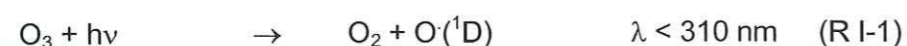
I.1. Aldéhydes et cétones dans l'atmosphère aux latitudes moyennes

L'atmosphère de la Terre, vue sous l'angle de la chimie, peut être considérée comme un réacteur chimique multiphasique où des espèces réduites, émises par la biosphère ou par les activités humaines, sont oxydées. Cette capacité de l'atmosphère à oxyder les espèces est une notion fondamentale de la chimie atmosphérique. Elle détermine en partie le temps de vie d'une espèce chimique dans l'atmosphère.

Toute modification de la « capacité oxydante de l'atmosphère » (C.O.A.) (Thompson, 1992) peut alors avoir une influence sur le potentiel de notre atmosphère à éliminer ses polluants dont certains, comme le méthane, contribuent à l'effet de serre et influencent donc le climat. Une modification de la COA va modifier, outre la concentration de gaz émis directement par la biosphère et les activités humaines, celles des intermédiaires d'oxydation. Parmi ces espèces on trouve, regroupés sous le nom de composés carbonylés, les aldéhydes (RHC=O) et cétones (RR'C=O) où R et R' sont des radicaux alkyles ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$). Il est désormais établi que ces composés qui sont des intermédiaires d'oxydation d'hydrocarbures sont une source de radicaux pour l'atmosphère.

I.1.1. Sources

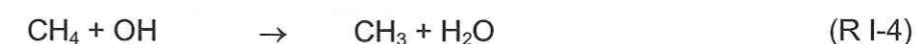
Les représentants atmosphériques les plus importants sont le formaldéhyde (HCHO), l'acétaldéhyde (CH₃CHO) et l'acétone (CH₃COCH₃), qui proviennent essentiellement de l'oxydation des hydrocarbures naturels ou anthropiques. Ces hydrocarbures sont principalement des alcanes à chaîne courte ou des composés insaturés (alcènes, diènes, aromatiques, ...). Si les seconds réagissent avec la plupart des oxydants atmosphériques (O₃, NO₃, H₂O₂, ...), les alcanes réagissent principalement avec le plus puissant d'entre eux : le radical hydroxyle OH. Si la C.O.A. est une notion complexe qui n'est pas simplement quantifiable, la concentration atmosphérique en radicaux OH peut en fournir une première approximation. La production des OH est avant tout un processus photochimique dépendant de l'intensité du rayonnement ultra-violet (réaction I-1) pénétrant l'atmosphère et de la quantité de vapeur d'eau (réaction I-2). En ce sens la concentration en radicaux hydroxyles est largement déterminée par le climat.



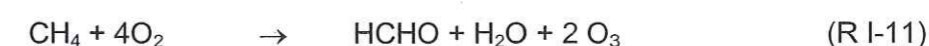
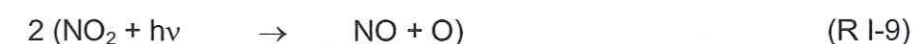
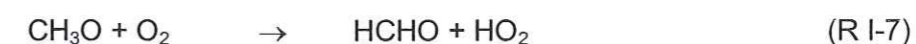
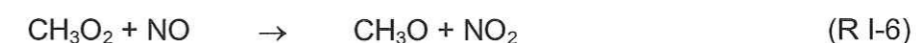
Nous décrivons ici plus en détail la chaîne d'oxydation du méthane (CH₄), gaz trace le plus abondant dans l'atmosphère, conduisant à la formation du formaldéhyde. La formation de nombreux autres composés carbonylés atmosphériques se déroule selon le même type de schéma réactionnel. Les sources principales d'acétaldéhyde et d'acétone sont en effet l'oxydation de l'éthane et du propane par le radical OH. Nous ne décrivons pas ici le mécanisme (plus complexe) de l'oxydation des composés insaturés par OH ou par l'ozone,

mécanismes qui peuvent être dominants dans certains environnements particuliers (forêts : oxydation de l'isoprène ou de l' α -pinène par exemple..., Finlayson-Pitts et Pitts, 2001).

L'oxydation de CH₄ est initiée par l'attaque du radical hydroxyle et conduit à la formation intermédiaire du radical méthylperoxy CH₃O₂ :

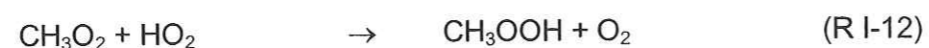


La suite de la chaîne d'oxydation est plus complexe car elle dépend de la concentration en oxydes d'azote NO_x dans l'atmosphère (NO_x = NO + NO₂). En milieu à forte concentration en NO_x (généralement en milieu urbain) le radical CH₃O₂ réagira préférentiellement avec NO :



La réaction (I-11) met en évidence le fait que la production de HCHO par oxydation du méthane dans ce type de milieu n'a pas d'influence sur le bilan des HO_x (HO_x = OH + HO₂).

En milieu océanique ou continental éloigné des sources anthropiques, où se retrouvent les plus faibles concentrations en NO_x, CH₃O₂ réagira plus efficacement avec HO₂ qui est un autre radical important dans l'atmosphère (Finlayson-Pitts et Pitts, 2001) :



On peut noter que l'oxydation du méthane en milieu éloigné de source de pollution consomme deux radicaux HO_x (R I-14).

Quelle que soit la situation, l'oxydation de CH₄ se traduit par la formation de formaldéhyde. On notera que dans la situation à forte concentration en NO_x il y a production d'ozone. Ce processus est une des composantes qui contribue à accroître la production d'ozone qui conduit aux fortes concentrations rencontrées dans les épisodes de pollution en milieu urbanisé. D'une façon plus générale, la concentration en composés carbonyles dans l'atmosphère dépend donc intimement de celles en oxydants et en hydrocarbures. On comprend alors aisément comment les concentrations en aldéhydes-cétones atmosphériques peuvent être le reflet, d'une part de l'activité solaire (concentrations en oxydants) et d'autre part des phénomènes de pollution (concentrations en hydrocarbures).

Si l'oxydation des hydrocarbures peut être considérée comme la source majoritaire des carbonyles atmosphériques, les sources directes ne doivent cependant pas être négligées. Par exemple, dans le cas de l'acétone les sources primaires représenteraient 49% de l'acétone atmosphérique : 21% seraient dus aux émissions biogéniques, 25% aux feux de biomasse et 3% aux rejets industriels (solvant) et automobiles (Singh, 1994). Il a par ailleurs été montré que les feux de biomasse étaient une source importante de formaldéhyde (Lee, 1997).

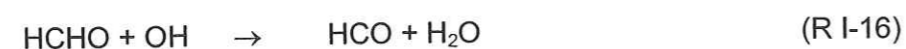
Le formaldéhyde a été le composé carbonyle le plus étudié et mesuré. On relève des concentrations de l'ordre de 5 à 15 ppbv en zone urbaine avec des pics de près de 100 ppbv au cours d'épisodes de pollution particulièrement marqués (Grosjean, 1993). Des concentrations beaucoup plus faibles, de l'ordre de 40 à plus de 500 pptv ont été mesurées au site d'Alert (Canada, 82,5°N), éloigné des sources anthropiques (Sumner et al., 1999, 2002).

Pour sa part, l'acétaldéhyde voit sa concentration varier de 100 à 400 pptv dans les basses couches de l'hémisphère nord et de 20 à 100 pptv dans l'hémisphère sud (Arlander, 1995). Dans les régions urbanisées ses teneurs peuvent dépasser 35 ppbv (Grosjean et al., 1983). Des concentrations variant entre 25 et 450 pptv ont également été mesurées dans l'arctique canadien à Alert (Boudries et al., 2002, Grannas et al., 2002).

Singh et al. (1995) estiment à 500 pptv la concentration moyenne d'acétone aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord, valeur chutant à 200 pptv dans l'hémisphère sud. Des valeurs beaucoup plus fortes (20-35 ppbv) peuvent, bien entendu, être enregistrées en zone urbaine (Carlier et al., 1986). Au site d'Alert (Canada) des concentrations en acétone très variables ont été mesurées allant de 350 à 1500 pptv (Guimbaud et al., 2002). Dans la haute troposphère, Arnold et al. (1997) rapportent des valeurs pouvant atteindre 2 ppbv.

I.1.2. Puits

Le formaldéhyde est une molécule à temps de vie relativement court. Il est facilement photolysé à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm (Finlayson-Pitts et Pitts, 2001) mais il réagit aussi rapidement avec le radical OH :

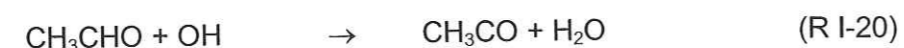
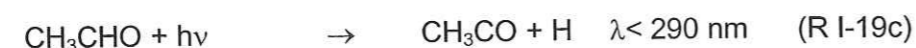
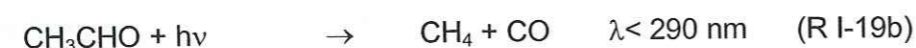
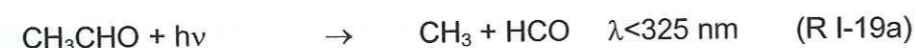


Les radicaux formés peuvent réagir avec le dioxygène présent dans l'atmosphère pour former des radicaux HO₂ et du monoxyde de carbone (CO) selon les réactions :



On peut estimer que le temps de vie moyen du formaldéhyde dans la troposphère est d'environ 6 h (Grannas et al., 2002).

De même, l'acétaldéhyde peut être oxydé soit par photolyse à des longueurs d'onde inférieures à 325 nm (Finlayson-Pitts et Pitts, 2001) soit par le radical OH :



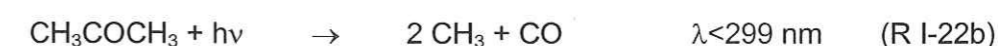
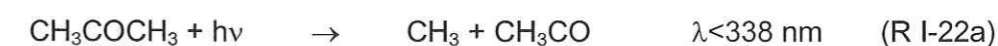
Le rendement quantique de la réaction (I-19c) est inférieur à 0.01 pour toutes les longueurs d'onde inférieures à 290 nm (Atkinson et al, 1997). La réaction (I-19b) va être quasiment impossible dans l'atmosphère à basse altitude étant donnée l'énergie qui lui est nécessaire ($\lambda < 290 \text{ nm}$). Ces deux réactions peuvent donc être ignorées et on peut considérer que l'acétaldéhyde n'est photolysé que via la réaction (I-19a). L'ensemble de ces réactions conduit de façon minoritaire à la formation de produits stables comme le méthane (CH₄) et le

monoxyde de carbone, mais surtout à la formation de radicaux dont le devenir a été décrit précédemment par les réactions (I-5), (I-6) et (I-7).



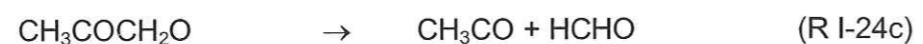
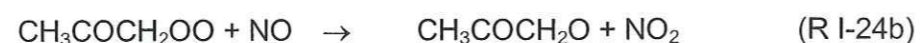
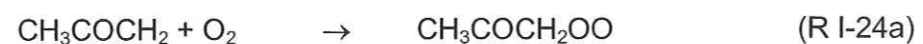
Les radicaux HCO et H réagissent selon les réactions (I-17) et (I-18) que nous avons décrites précédemment. Le radical CH₃ réagit avec O₂, puis NO (réactions (I-5), (I-6) et (I-7)) pour former NO₂, du formaldéhyde et un radical HO₂. La réaction du radical CH₃CO (réactions I-21a et b) conduit à la formation du Peroxy-Acétyl-Nitrate (PAN), polluant majeur et cancérogène des atmosphères urbaines. Il contribue de plus au transport des NO_x vers les hautes latitudes en hiver (Finlayson-Pitts et Pitts, 2001). Arlander et al. (1995) ont estimé le temps de vie de l'acétaldéhyde à plusieurs mois en hiver (hémisphère nord, 60° latitude) et à 12 h au niveau des tropiques.

Comme le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, l'acétone peut être détruite soit par photolyse, soit par oxydation par le radical OH (Arnold et al., 1997, Finlayson-Pitts et Pitts, 2001) :



Dans la basse atmosphère, la destruction de l'acétone par la réaction (I-22b) va être négligeable comparée aux deux autres réactions. Gierczak et al. (1998) ont montré qu'au sol, la photolyse n'est pas le mode de destruction majoritaire de CH₃COCH₃. Plus en altitude, quand la pression diminue, la photolyse va avoir une part plus importante en même temps que la réaction d'oxydation par OH (I-23) va être ralentie à cause des plus faibles concentrations en OH et des plus faibles températures. Outre la formation d'eau et de CO (minoritaire) la destruction de l'acétone conduit à la formation de radicaux CH₃ et CH₃CO dont le devenir est décrit respectivement par les réactions ((I-5), (I-6) et (I-7)) et (I-21 a et b, formation de PAN). CH₃COCH₂ va réagir avec O₂ et NO (réactions I-24 a, b, c) pour former

du formaldéhyde, NO₂ et le radical CH₃CO qui pourra former à son tour du PAN via les réactions (I-21 a, b).



Singh et al. (1995) ont montré qu'environ 50% du PAN avait pour origine les radicaux peroxyacétyles provenant de la photo-oxydation de l'acétone. Arnold et al. (1997) ont évalué le temps de vie de l'acétone à 20 jours en été et Singh et al. (1994) l'ont évalué à 170 jours en hiver.

Dans les milieux très pollués, où le rapport HO₂/HO est grand et les concentrations en NO_x sont importantes, les composés carbonylés peuvent aussi être oxydés par les radicaux HO₂ et former les acides carboxyliques correspondants (Carlier et al., 1986, Arnold et al., 1997, Finlayson-Pitts et Pitts, 2001). Seul le cas du formaldéhyde est traité dans les réactions (I-25 a, b, c).



De même l'oxydation de l'acétaldéhyde et de l'acétone conduisent à la formation d'acide acétique CH₃COOH.

Les voies d'élimination des aldéhydes-cétones évoquées ci-dessus sont des processus chimiques ou photo-chimiques. Ces mêmes composés peuvent aussi se déposer sur des surfaces (« dépôt sec ») ou être éliminés par les précipitations atmosphériques (« dépôt humide »). L'importance du « dépôt sec » n'a pas, à notre connaissance, été estimée mais la forte solubilité des composés carbonylés dans l'eau laisse entrevoir l'importance plus grande du lessivage par les précipitations.

L'ensemble des réactions de destruction de ces composés carbonylés conduit à la formation de un ou plusieurs radicaux. Le bilan des HO_x lors de la formation/destruction de ces intermédiaires d'oxydation que sont les composés carbonylés est positif. Si, sous nos latitudes, le mode de production des radicaux reste principalement la photolyse de l'ozone, il n'en sera pas forcément de même aux hautes latitudes où le flux solaire et la température sont réduits.

I.2. Aldéhydes et cétones dans l'atmosphère aux hautes latitudes

Dans les régions polaires, la production de radicaux OH par photolyse de l'ozone atmosphérique est réduite à cause de l'incidence rasante du soleil (réaction I-1 ralentie) et des températures très faibles qui conduisent à de très faibles quantités de vapeur d'eau (réaction I-2 ralentie). Grannas et al. (2002) ont d'ailleurs calculé que moins de 2% de la concentration en radicaux OH étaient formés par la réaction de photolyse de l'ozone (réaction I-3). Cependant, les concentrations [OH] mesurées à Pôle Sud (Mauldin et al., 2001) ou bien modélisées pour des sites de l'arctique à partir des concentrations à l'état quasi-stationnaire (Grannas et al., 2002 ; Yang et al., 2002) sont au moins égales à celles mesurées aux tropiques et environ 10 fois plus fortes que ce que prévoient les modèles de chimie ne prenant en compte que la phase gazeuse (Grannas et al., 2002 ; Chen et al., 2001). Certains composés tels que HONO, H₂O₂, HCHO et CH₃CHO (Jacobi et al., 2002 ; Yang et al., 2002 ; Shepson et al., 1996) ont des concentrations atmosphériques supérieures à celles calculées par les modèles ne prenant en compte que la chimie atmosphérique. Il a été montré récemment que ces espèces chimiques étaient émises par le manteau neigeux (Zhou et al., 2001 ; Sumner and Shepson, 1999 ; Hutterli et al., 1999 ; Couch et al., 2000). La photolyse de ces composés peut constituer une source importante de OH via les réactions (I-26), (I-27) pour HONO et H₂O₂ respectivement et par les réactions de photolyse des composés carbonylés que nous avons vues dans les paragraphes précédents.



Ces concentrations plus élevées en radical OH vont avoir pour conséquence de diminuer le temps de vie de nombreuses espèces gazeuses comme les polluants, réduisant ainsi leurs concentrations proche de la surface du manteau neigeux, ce qui crée localement un puits important pour les espèces chimiques atmosphériques à long temps de vie. Les composés carbonylés émis par la neige et photolysés dans l'atmosphère vont donc augmenter les concentrations en radicaux dans l'atmosphère et ainsi modifier la chimie atmosphérique. Pour comprendre comment les composés carbonylés contenus dans la neige peuvent avoir un impact sur les concentrations atmosphériques, il faut savoir comment ils sont incorporés dans la neige. Nous allons donc étudier maintenant le mode d'incorporation des aldéhydes et des cétones dans les cristaux de neige et la manière dont ils peuvent être restitués à l'atmosphère après le dépôt au sol.

I.3. Les aldéhydes et cétones dans la neige et la glace

I.3.1. Fonction de transfert air-neige

L'étude des précipitations qui s'accumulent sur les calottes polaires (Antarctique et Groenland) depuis plusieurs milliers d'années représente aujourd'hui le meilleur moyen d'obtenir des informations détaillées sur la composition atmosphérique préindustrielle et ses variations en réponse aux changements climatiques (Legrand, 1994). Cependant l'interprétation de ces archives glaciaires est à ce jour limitée par notre faible connaissance de la fonction reliant la composition de la neige à celle de l'atmosphère au moment du dépôt (Dominé et al., 1995).

La complexité de cette fonction, appelée fonction de transfert air-neige, dépend beaucoup de la nature (gazeuse ou particulaire) des composés étudiés. Pour les composés non réactifs et non volatils apportés par des aérosols (tels que le sel de mer ou les poussières terrigènes), l'incorporation dans la précipitation solide est en règle générale définitive, et on peut considérer que les signaux enregistrés dans la glace traduisent en grande partie les variations atmosphériques (Mosher et al., 1993 ; Jaffrezo et al., 1994). En ce qui concerne les espèces gazeuses, la fonction de transfert est en général beaucoup compliquée (Dominé et al., 1995). Quelques gaz comme CH_4 , et dans une moindre mesure CO_2 , interagissent peu avec la glace et se retrouvent dans des bulles d'air piégées dans la glace. L'analyse de ces gaz a permis de reconstituer leurs concentrations atmosphériques du passé (Chappellaz et al., 1990 ; Delmas et al., 1980). Cependant, pour la plupart des gaz qui interagissent avec la glace (tels que HCl , HNO_3 , HF , H_2O_2 , HCHO , CH_3CHO et les acides carboxyliques CH_3COOH et HCOOH , Legrand et al., 1996), la fonction de transfert est beaucoup plus compliquée du fait des nombreux processus physico-chimiques pouvant intervenir pendant la formation des cristaux et après leur dépôt au sol (appelés processus post-dépôt). La nature et l'amplitude des mécanismes a certainement changé au cours du passé en fonction des conditions météorologiques et climatiques (température, taux d'accumulation des précipitations, etc...).

Ces processus comprennent entre autres la solubilisation des gaz dans les gouttelettes d'eau des nuages, leur devenir lors de la rupture de surfusion des gouttelettes (givrage) et leur incorporation lors de la croissance depuis la phase gazeuse des cristaux de neige dans l'atmosphère. Les gaz peuvent aussi être simplement adsorbés à la surface de la glace et leur concentration peut évoluer en fonction de la température dans le manteau neigeux. Parmi les processus post-dépôt, la diffusion des gaz dans le réseau de la glace et la redistribution des composés entre les phases solide et gazeuse sont aussi des processus importants. Ce phénomène de redistribution a été observé pour HCl (De Angelis et Legrand, 1995), HNO_3 (Mayewsky et Legrand, 1990, Neubauer et Heumann, 1988, Silvente et

Legrand, 1995), et d'autres composés comme les acides organiques (Legrand et De Angelis, 1996), H_2O_2 et $HCHO$ (Sigg et al., 1992 ; Staffelbach et al., 1991, Fuhrer et al., 1996, Hutterli et al., 1999). L'ensemble de ces processus d'échange de gaz traces entre l'atmosphère et la neige vont dépendre très fortement des mécanismes d'incorporation et de la localisation des gaz traces dans la glace (en surface, dans le réseau cristallin, dans les défauts de la glace, aux joints de grains, etc...). Pour comprendre ces mécanismes, nous allons donc étudier la structure de la surface, du volume et des défauts de la glace.

I.3.2. Structure de la glace

Nous faisons dans cette section une présentation de la structure de la glace hexagonale qui compose les cristaux de neige formés dans la troposphère. Nous nous sommes inspirés des revues bibliographiques de Hobbs (1974), Schmitt (1986), Rey-Hanot (1999), Thibert (1996) et Cabanes (2002) qui proposent une littérature plus détaillée sur la structure de la glace.

I.3.2.1. Différentes structures cristallines

La molécule d'eau composée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène possède une géométrie non linéaire et un moment dipolaire lui permettant de créer en phase condensée des liaisons hydrogène avec 4 molécules voisines selon une structure tétraédrique. C'est cette structure qui constitue le motif de base du système dans lequel la glace cristallise.

De nombreuses formes cristallines de la glace ont été répertoriées, cependant, seule la forme I_h est stable sous pression atmosphérique et à une température supérieure à 195 K, ce qui inclue les conditions de cette étude. En effet dans les nuages de la troposphère, aux températures comprises entre -60 et $0^\circ C$, la glace cristallise sous sa forme hexagonale I_h (Pruppacher et Klett, 1978).

I.3.2.2. Structure de la glace hexagonale I_h

La glace cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (symboles d'Hermann et Mauguin). La maille est hexagonale, l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé est l'axe c (0001). Les paramètres de maille sont : $a = 4,523 \text{ \AA}$ et $c = 7,367 \text{ \AA}$ ce qui donne un rapport $c/a = 1,629$ voisin de la valeur 1,633 correspondant à l'empilement hexagonal compact. La maille élémentaire contient 4 atomes d'oxygène. La Figure I-1 représente la maille élémentaire et les positions des 4 atomes composant le motif. La coordinence est de 4 (nombre de premiers voisins).

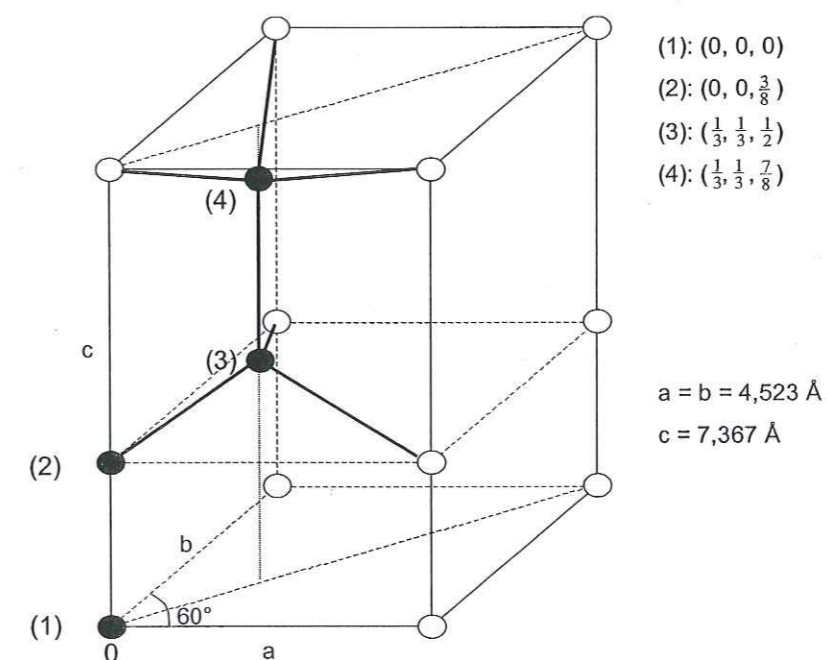


Figure I-1. Maille hexagonale de la glace I_h . Les sphères noires représentent les positions des quatre atomes d'oxygène composant le motif de la maille élémentaire.

Les deux atomes d'hydrogène associés à l'atome d'oxygène sont situés sur deux des quatre axes oxygène-oxygène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas situés à égale distance des deux oxygènes. Bernal et Fowler (1933) suggèrent qu'ils soient situés à 1 et 1.76 Å des deux oxygènes les environnant. L'arrangement dans le cristal complet est tel que chaque atome d'oxygène a deux atomes d'hydrogène à environ 1 Å de lui. L'angle entre deux liaisons covalente est de 109° contre $104^\circ 5'$ dans la phase vapeur.

Pauling (1935), considérant les propriétés diélectriques de la glace I_h étudiées par Debye (1929), indiqua que les atomes d'hydrogène pouvaient prendre n'importe quel arrangement proposé par Bernal et Fowler (Figure I-2).

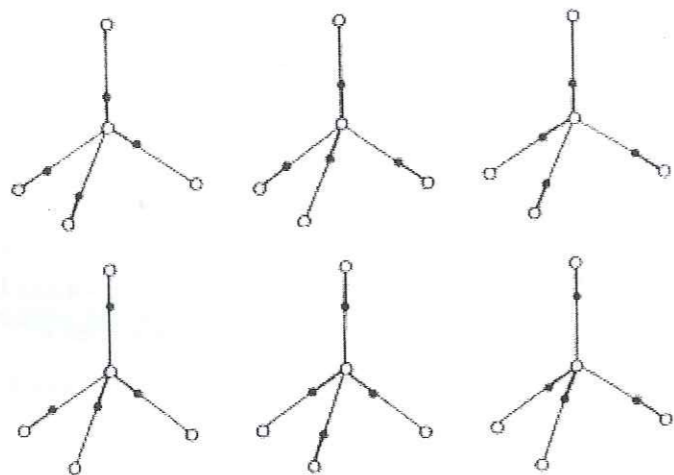


Figure I-2. Les six arrangements possibles des atomes d'hydrogène sur les quatre liaisons autour de chaque oxygène dans la glace I_h (d'après Hobbs, 1974). ○ : oxygène, ● : hydrogène

Il proposa alors un modèle statistique plus précis pour la glace I_h basé sur les règles suivantes :

- (i) Chaque atome d'oxygène est lié de façon covalente à deux atomes d'hydrogène, chacun à une distance d'environ 0.95 Å, formant ainsi une molécule d'eau. Il est également lié par liaisons hydrogène à deux autres H, à des distances de 1.8 Å.
- (ii) Chaque molécule d'eau est orientée de telle façon que ses deux hydrogènes soient dirigés approximativement vers deux des quatre oxygènes qui l'entourent tétraédriquement.
- (iii) L'orientation des molécules d'eau adjacentes est telle qu'il existe un seul hydrogène entre les deux oxygènes.
- (iv) Sous des conditions ordinaires, la glace I_h peut exister dans n'importe quelle configuration, chacune de celle-ci correspondant à une certaine distribution des atomes d'hydrogène par rapport aux atomes d'oxygène.

Les règles énoncées ci dessus sont appelées « règles de Bernal-Fowler ».

Les cristaux parfaits formés par répétition périodique d'une maille élémentaire se rencontrent très rarement. Un cristal de glace comporte un ensemble de défauts dans son volume qui peuvent affecter certaines propriétés du solide, voire même de la surface car certains défauts peuvent y émerger.

I.3.2.3. Défauts de la glace hexagonale I_h

Défauts ponctuels

Le terme « ponctuel » signifie que les défauts sont situés en des points spécifiques du cristal. Leur extension spatiale se limite à une ou deux mailles élémentaires, bien que la déformation élastique produite par ces défauts puisse se propager sur de plus grandes distances. Il existe plusieurs types de défauts ponctuels : moléculaires, ioniques et les défauts de Bjerrum.

Les défauts moléculaires de la glace peuvent se caractériser par une lacune, c'est à dire l'absence d'une molécule d'eau dans le réseau cristallin de la glace, ou par la présence d'une molécule supplémentaire située en position interstitielle. Ces défauts peuvent se créer par paire, en déplaçant une molécule d'eau de son site normal à un site interstitiel, mais ils peuvent se former indépendamment. Les molécules d'eau peuvent diffuser dans le réseau de la glace par ces sites vacants ou interstitiels : ce mécanisme est appelé « auto-diffusion ». Des observations par topographie de rayons X (Hondoh et al., 1987) ont révélés que le défaut ponctuel majoritaire dans la glace à $T > -50^{\circ}\text{C}$ est le site interstitiel et que l'auto-diffusion est due à la migration de ces défauts à travers le réseau cristallin de la glace.

Le désordre des atomes d'hydrogène dans le réseau de la glace hexagonale, et plus particulièrement la violation des règles de Bernal-Fowler, sont responsables d'autres types de défauts : les défauts ioniques et les défauts de Bjerrum (Bjerrum, 1951). La violation de ces lois conduit à la création de 4 types de défauts décrits sur la Figure I-3.

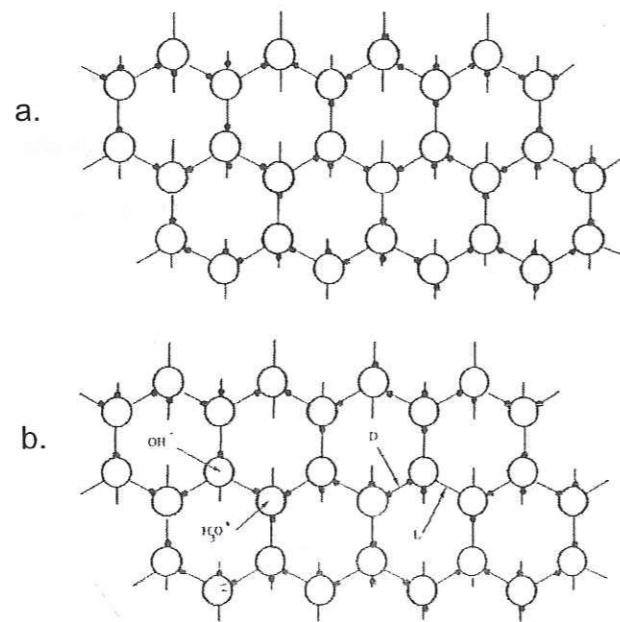


Figure I-3. Structures de la glace I_h . (a) Structure parfaite. (b) Structure avec des ions H_3O^+ et OH^- , ainsi que des défauts de Bjerrum L et D.

Les défauts ioniques sont formés par glissement d'un proton le long de la liaison hydrogène conduisant à la formation d'ions H_3O^+ et OH^- . Les défauts de Bjerrum quant à eux sont formés par la rotation d'une molécule d'eau. La présence de deux atomes d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène constitue un défaut de Bjerrum de type D. L'absence d'atome d'hydrogène constitue un défaut de type L. Dans la glace pure, les deux défauts sont généralement associés. Ces défauts de Bjerrum peuvent être décrits comme un défaut d'orientation des molécules d'eau dans le réseau de la glace. L'énergie d'une paire de défauts L-D est estimée à $67,4 \text{ kJ/mol}$ (Hobbs, 1974).

L'introduction de ces défauts change considérablement les forces existantes entre atomes adjacents, ce qui conduit à la relaxation du réseau autour du défaut et donc à un réarrangement des atomes. La maille du réseau peut alors être déformée car les distances entre les atomes ont changés. Les défauts ponctuels jouent un rôle fondamental dans beaucoup de processus physiques tels que la diffusion (défauts moléculaires), la conductivité électrique (défauts protoniques) l'absorption optique, etc...la mobilité de ces défauts dans la glace est grande pour des températures supérieures à 100 K .

Les dislocations

Les dislocations sont des défauts unidimensionnels qui peuvent être considérés comme un alignement de défauts ponctuels. La présence d'une dislocation implique une distorsion élastique de tout le cristal. La Figure I-4 représente un exemple de dislocation dans un réseau cubique. La ligne de dislocation marque l'extrémité du plan atomique (P). Cette dernière région, qu'on appelle le cœur de la dislocation, offre un volume d'insertion plus grand que le reste du réseau et constitue un court-circuit interne fréquent à la diffusion de volume.

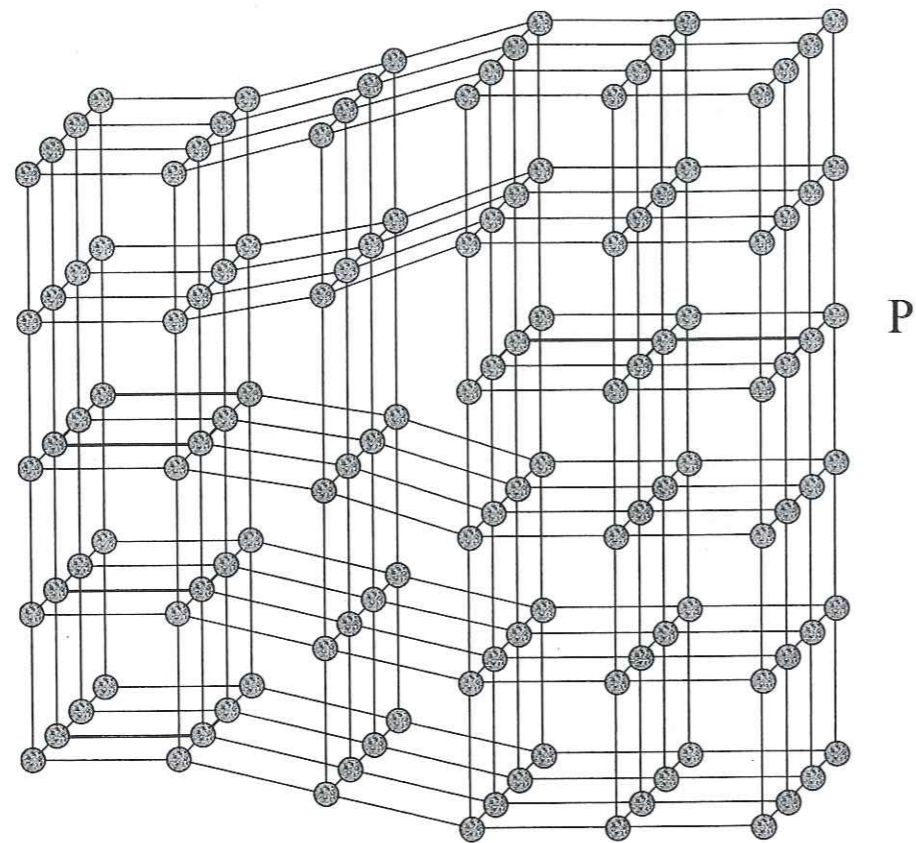


Figure I-4. Structure d'une dislocation dans un réseau cubique. La déformation du cristal est identique à celle créée en introduisant un plan atomique supplémentaire (P).

Les sous joints

Les sous joints sont un regroupement de plusieurs dislocations qui conduisent à une désorientation du réseau d'une fraction de degré (angle θ). Nous avons représenté un sous joint sur la Figure I-5.

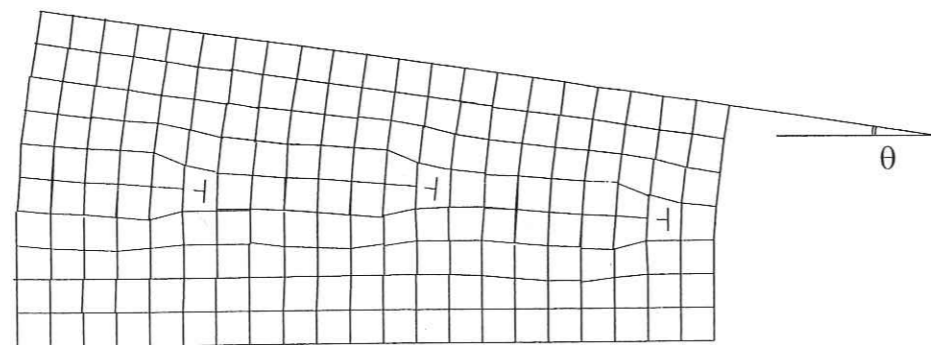


Figure I-5. Sous joint symétrique dans un réseau cubique simple (empilement de trois dislocations).

Les joints de grains

Il s'agit de défauts de structure propres aux glaces polycristallines : les joints entre les cristaux individuels que l'on appelle aussi « grains » peuvent être considérés comme des défauts plans appelés joints de grains. Ils sont formés de plusieurs formes, tailles, orientations, dépendantes de l'histoire thermique et mécanique de l'échantillon. Pour un cristal recuit, l'énergie de surface est minimisée et les joints sont approximativement plats. Ce sont des zones où les concentrations de défauts sont grandes et qui peuvent par conséquent accueillir certaines impuretés. De fortes concentrations de SO_4^{2-} ont notamment été mesurées aux intersections des joints de grains de la glace d'Antarctique (Mylvaney et al., 1988).

Il existe donc un grand nombre de défauts dans le réseau cristallin de la glace qui peuvent être fonction des conditions de formation ainsi que de l'histoire thermique et mécanique de la glace. Ces défauts vont avoir un rôle pour comprendre les mécanismes d'incorporation des gaz traces dans le cristal de glace ainsi que le mécanisme d'évolution des concentrations en différentes espèces dans le manteau neigeux, le névé et la glace.

I.3.2.4. La surface de la glace

La surface de la glace est très importante puisqu'elle constitue l'interface entre le volume de la glace et l'atmosphère et va donc gouverner les échanges de gaz traces entre l'air et la glace. C'est en particulier là que les gaz peuvent venir s'adsorber. Cette surface est hétérogène et à l'échelle moléculaire on peut dans certaines conditions observer des marches. A l'échelle macroscopique l'hétérogénéité se caractérise par des creux ou des cavités sur les faces cristallographiques illustrée par la Figure I-6 représentant différents types de cristaux observés par microscopie électronique à balayage (MEB).

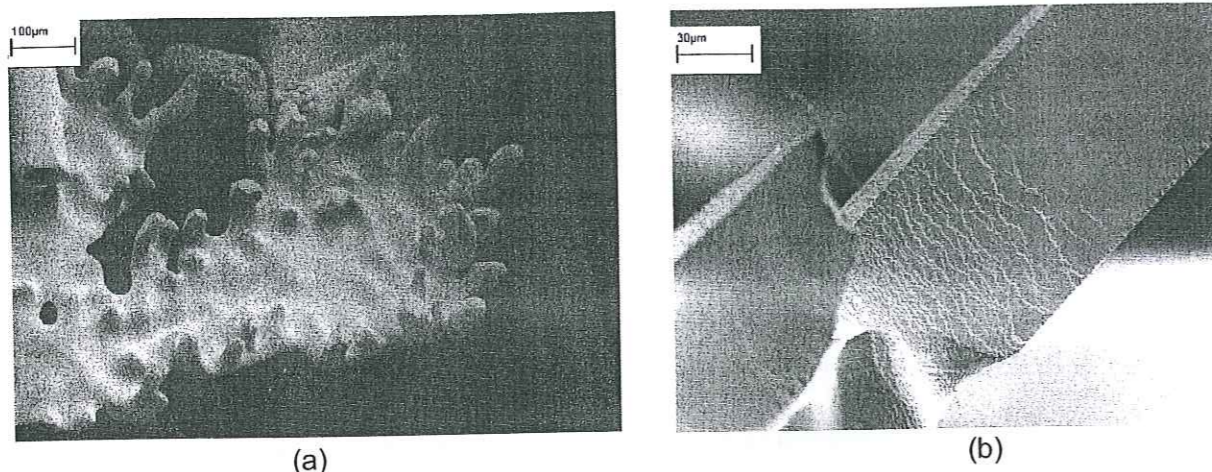


Figure I-6. Observation au microscope électronique à balayage (MEB) de cristaux de neige. L'hétérogénéité de surface est bien visible.

Aux températures atmosphériques, le désordre de la surface est grand : récemment, Girardet et Toubin (2001) ont effectué des simulations de dynamique moléculaire afin de déterminer la structure et les propriétés dynamiques d'un film de glace. Le film de glace simulé consiste en six bicouches de glace « mobiles » fixées sur deux bicouches de glace « fixes ». La Figure I-7 illustre les résultats obtenus à 190, 235 et 270 K. Elle met en évidence le désordre de la couche de surface à 235 K qui se propage à plusieurs bicouches à 270 K en supprimant l'ordre cristallin. L'adsorption peut donc dépendre de l'hétérogénéité de la surface à l'échelle microscopique et macroscopique, mais aussi du désordre moléculaire de surface qui va affecter les propriétés d'adsorption des gaz.

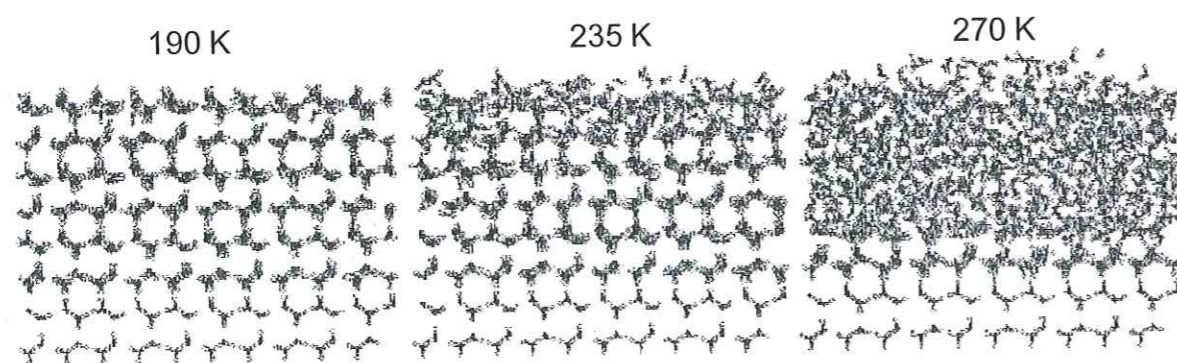


Figure I-7. Simulation d'un film de glace constitué de 6 bicouches déposées sur 2 bicouches de glace fixes à températures variables (Girardet et Toubin, 2001).

Nous avons vu que les cristaux de glace qui forment la neige appartiennent à la structure hexagonale I_h . Ces cristaux naissent dans les nuages où les températures rencontrées peuvent être très différentes. Nous allons voir comment se forment ces cristaux et pourquoi ils se présentent sous différents aspects.

I.3.3. La glace dans la troposphère

La troposphère est la partie basse de l'atmosphère, qui s'étend du sol jusqu'à 8 à 16 km d'altitude suivant la latitude. Elle contient 85% de la masse atmosphérique totale ainsi que tous les nuages atmosphériques influençant les conditions météorologiques quotidiennes. Différents types de nuages sont rencontrés en fonction de l'altitude.

I.3.3.1. Types de nuages de la troposphère

Dans la haute troposphère, se trouvent les cirrus, les cirrostratus ainsi que les traînées de condensation des avions issues de la vapeur d'eau rejetée par les moteurs. Ces nuages ont des températures comprises entre -40 et -60°C et sont constitués uniquement de glace. La quantité de vapeur d'eau qu'ils contiennent est faible et ils ne génèrent pas de précipitations qui arrivent au sol.

A plus basse altitude, dans la moyenne et basse troposphère, les principaux nuages sont les stratus, strato-cumulus, nimbostratus, ainsi que les cumulus et les cumulonimbus qui sont des nuages à développement vertical pouvant atteindre la haute troposphère. Tous ces nuages ont des températures comprises entre -40 et $+10^\circ\text{C}$ et sont à l'origine de la grande majorité des précipitations que nous observons sous forme de neige, pluie, et grêle. Aux températures où les phases solides et liquides coexistent, on parle de nuages mixtes.

1.3.3.2. Structure et formation de la glace dans les nuages de la basse troposphère

La glace dans les nuages peut se former par condensation de vapeur d'eau ou par congélation d'eau liquide. Cependant, ces changements de phase ne sont pas spontanés dans l'atmosphère et sont initiés par des aérosols : les noyaux de condensation initient la naissance de gouttelettes d'eau et les noyaux glaçogènes sont à l'origine des cristaux de glace. La température de congélation de l'eau qui recouvre les noyaux glaçogènes va dépendre de la nature même du noyau et peut se produire dans une gamme de température allant de -1 à -40°C (Pruppacher et Klett, 1978).

Mécanisme de croissance cristalline par condensation de vapeur d'eau

Dans la plupart des nuages mixtes et des nuages de glace, la masse de glace est principalement formée par condensation de vapeur d'eau. Comme la pression de vapeur d'eau à l'équilibre au dessus de la phase liquide est plus élevée qu'au dessus de la phase solide, il se crée un gradient de vapeur d'eau entre une gouttelette d'eau et un cristal de glace, qui va entraîner l'évaporation des gouttelettes d'eau et la recondensation sur la glace. Ce phénomène appelé effet Bergeron (Bergeron, 1935) va conduire à la croissance d'un cristal de glace, qui va durer jusqu'à la disparition des gouttelettes surfondues ou la précipitation des cristaux. Le cristal sera monocristallin s'il est issu d'un noyau glaçogène initié par un aérosol tandis que s'il est issu d'une gouttelette gelée, généralement polycristalline, il sera polycristallin et se développera dans différentes directions autour du noyau de condensation (Figure I-8). Ce second type de cristal est important dans les nuages et peut constituer jusqu'à 48% des cristaux observés dans les nuages à une température de $-15/-16^{\circ}\text{C}$ (Auer, 1972).

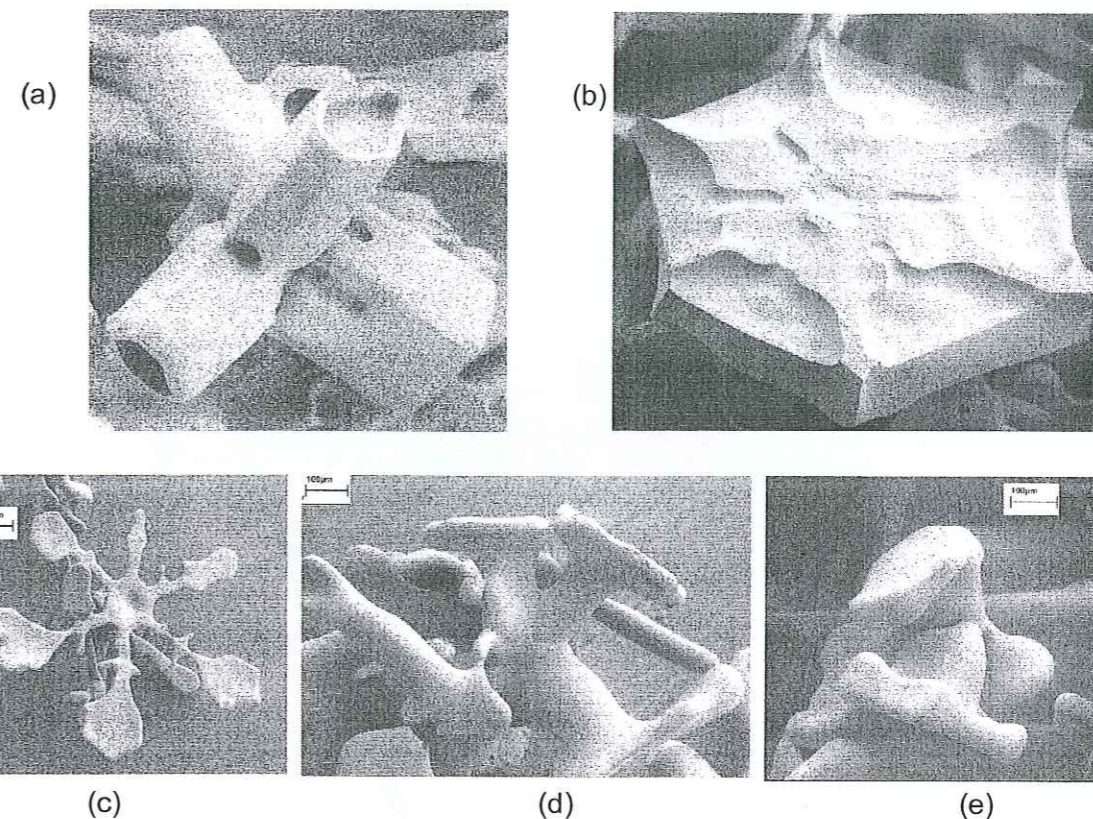


Figure I-8. Observations au MEB d'échantillons de neige. (a), (d) et (e) sont des cristaux polycristallins. (b) et (c) sont monocristallins.

A l'échelle moléculaire, la croissance d'un cristal se produit lorsque des molécules d'eau diffusent depuis la phase gaz, entrent en contact avec la surface du cristal puis s'incorporent au réseau cristallin. L'énergie de liaison d'une molécule étant généralement plus forte sur une marche que sur un plan (Kittel, 1968), la structure cristalline va se développer par propagation de marches moléculaires pouvant atteindre $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (Lamb et Scott, 1972 ; Hobbs, 1974). Les molécules adsorbées à la surface peuvent également se désorber avant d'atteindre un site d'incorporation adéquat. Une autre possibilité pour une molécule adsorbée est de diffuser dans le volume du cristal pour occuper un site vacant ou un site interstitiel dans le réseau cristallin (Figure I-9) (Tiller, 1991). De nouvelles marches moléculaires peuvent être générées par nucléation homogène de nouvelles couches moléculaires ou par des lignes de défauts de surface comme les dislocations vis (Frank, 1949). D'après Nelson et Knight (1998), c'est le mécanisme de croissance par nucléation homogène de marches aux arêtes qui semble être dominant pour la croissance des cristaux de neige.

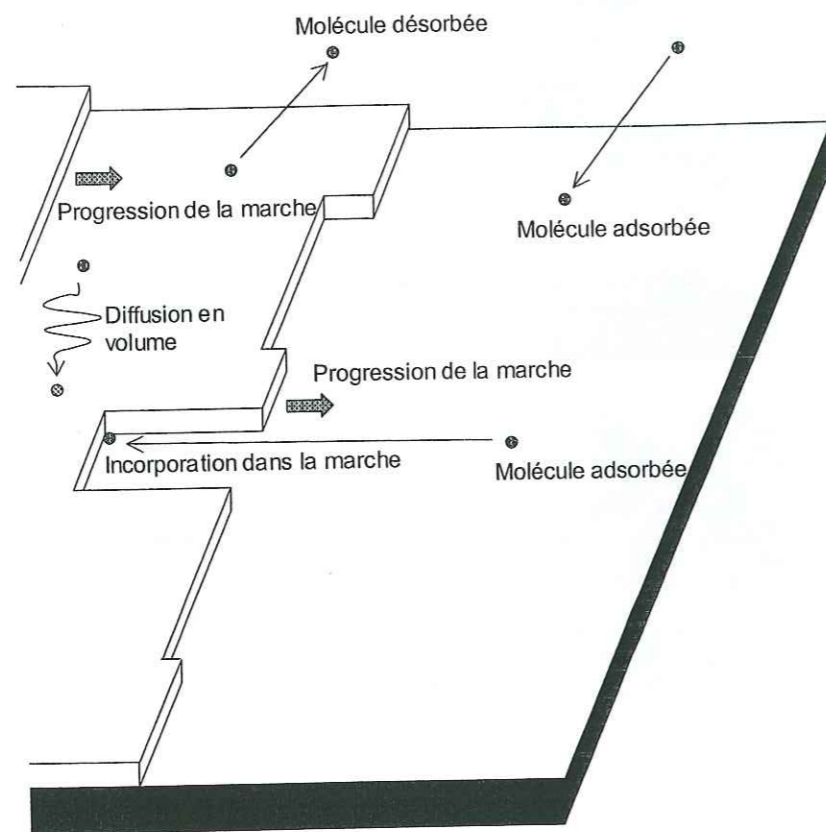


Figure I-9. Principaux processus pouvant avoir lieu lors de la croissance des cristaux de glace.

Le givrage

Lorsqu'il y a coexistence d'eau liquide et de glace, les gouttelettes d'eau surfondues peuvent entrer en collision avec un cristal de glace et geler à sa surface (Figure I-10). Ce processus est couramment appelé givrage. Sa part relative dans la masse totale d'un cristal est très variable et dépend de la température du nuage. On va généralement l'observer dans les nuages dont la température est supérieure à -20°C (Pruppacher et Klett, 1978).

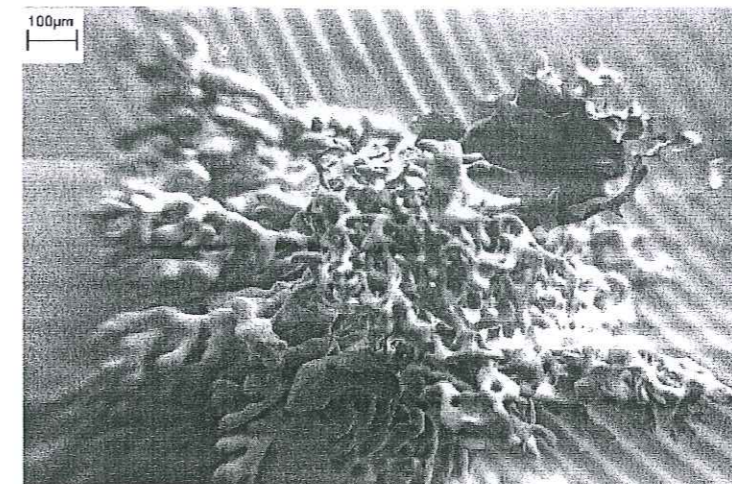


Figure I-10. Observation au MEB d'un cristal de neige complètement recouvert de givre.

I.3.4. Incorporation des composés carbonylés dans la glace des nuages

Les composés carbonylés peuvent être incorporés dans la glace de deux façons différentes :

- (i) par adsorption à la surface de la glace.
- (ii) par incorporation dans le réseau cristallin ou dans les défauts de la glace. La fonction carbonyle $\text{C}=\text{O}$ des aldéhydes et des cétones leur conférant un caractère polaire, on peut suspecter qu'ils aient une affinité pour la glace.

I.3.4.1. Adsorption à la surface des cristaux

L'adsorption se produit grâce aux forces qui existent entre le solide et les molécules du gaz. Ces forces sont de deux types (Israelachvili, 1985) : physiques ou chimiques et elles donnent lieu à de la physisorption ou de la chimisorption, respectivement.

La physisorption résulte de l'établissement de forces de Van der Waals entre les molécules de gaz et le solide. Ces forces sont dues à la fluctuation rapide de la densité électronique créant simultanément des forces de répulsion (London, 1930) et d'attraction autour des atomes. L'énergie mise en jeu est de l'ordre de quelques kJ/mol . La chimisorption résulte de la création d'une liaison chimique entre la molécule de gaz et le solide (plusieurs dizaines de

kJ/mol). L'adsorption d'un gaz sur un solide est exothermique (enthalpie $\Delta H < 0$) car il y a établissement d'interactions globalement attractives qui libèrent de l'énergie. Ce phénomène rapide est à la fois fonction de la température, de la pression du gaz, de la nature du solide et du gaz, et de la surface accessible au gaz.

1.3.4.2. Incorporation dans le réseau cristallin de la glace

Les gaz traces peuvent être incorporés dans le volume des particules de glace essentiellement par deux mécanismes (Figure I-11) : (a) le premier est l'incorporation de gouttelettes d'eau surfondue, qui par impaction gèle à la surface d'un cristal de glace, et (b) la co-condensation des gaz traces avec la vapeur d'eau.

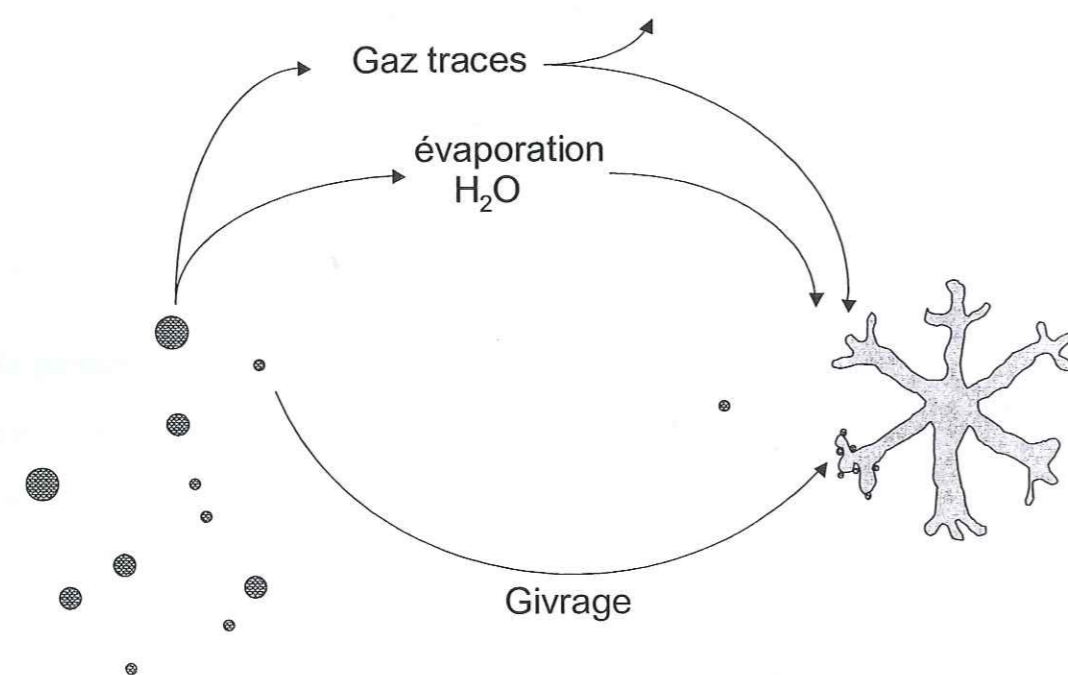


Figure I-11. Les deux principaux mécanismes qui contribuent à l'incorporation de gaz traces en volume pendant la croissance de la glace :
 (a) le givrage i.e. la congélation de gouttelettes d'eau surfondue à la surface des cristaux.
 (b) le transfert de vapeur d'eau et de gaz traces par la phase gazeuse.

(a). Le givrage

Le givrage contribue de façon significative au contenu en impuretés de la précipitation solide aux moyennes latitudes (Mitchel et Lamb, 1989). Les gaz traces sont beaucoup moins solubles dans la glace que dans l'eau, et il peut y avoir rétention de solutés au cours du processus de givrage conduisant à la sursaturation de la glace par rapport à l'atmosphère. La quantité de solutés retenus dans la glace au cours du givrage (coefficient de rétention) n'est pas facile à estimer car les processus mis en jeu sont complexes et mal compris pour l'instant. Les expériences de laboratoire et les mesures de terrain donnent des résultats différents. Iribarne et Pyshnov (1990) ont observé en laboratoire que H_2O_2 était intégralement incorporé dans la glace pendant le givrage alors que Snider et al. (1998) qui ont réalisé des mesures dans les nuages ont trouvé un coefficient de rétention pour la même espèce compris entre 0.01 et 0.35. C'est en fait le rapport entre la vitesse de croissance de la glace et la vitesse de migration des espèces dans la phase liquide qui va déterminer le coefficient de rétention d'une espèce. Ce rapport va dépendre entre autres du type d'interface glace/liquide qui se développe au cours de la croissance cristalline, et des gradients de température et de densité dans le liquide (Lehmann et al., 1999).

(b). La co-condensation

Pendant la croissance cristalline de la glace, les gaz possédant un moment dipolaire peuvent s'adsorber à la surface de la glace et rester prisonnier de la structure cristalline.

Un mécanisme d'incorporation des gaz traces pendant la croissance cristalline a été proposé par Dominé et Thibert (1996). L'idée est que la composition de chaque nouvelle couche qui se dépose est déterminée par la cinétique de co-condensation. En général la composition de cette nouvelle couche ne va pas être à l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère. La diffusion à l'état solide peut cependant faire évoluer la composition dans cette marche atomique pour tendre vers la concentration à l'équilibre thermodynamique jusqu'à ce que la couche suivante soit à son tour déposée. Une fois la marche atomique suivante déposée, la

quantité totale de gaz dissout dans la neige recouverte ne peut plus évoluer (à l'échelle de temps de la formation et de la précipitation des flocons de neige) car elle est isolée de sa source de gaz trace.

1.3.5. Mécanismes d'évolution post-dépôt des concentrations en composés carbonylés

Au niveau du sol, les pressions partielles en gaz trace et la température sont généralement différentes de celles au moment de la formation des cristaux de glace. Les concentrations dans la neige vont donc évoluer et les cristaux de glace vont échanger avec l'atmosphère pour tendre vers l'équilibre thermodynamique.

1.3.5.1. Espèces en surface

Pour les espèces incorporées en surface les échanges se feront par adsorption/désorption, l'équilibre sera rapide et dépendra de la pression partielle en gaz trace, de la température et de la surface des cristaux de glace. L'évolution de la forme des cristaux et donc de leur surface dans le manteau neigeux (métamorphisme) va donc être une des composantes qui déterminera la concentration de ces composés.

1.3.5.2. Espèces en volume

Pour les espèces incorporées dans le volume de la glace l'évolution des concentrations dans la neige va se faire par diffusion à l'état solide. L'équilibre sera donc lent et dépendra de la pression partielle en gaz trace et de la température. Plus la surface des cristaux sera grande, plus les échanges avec l'atmosphère se feront rapidement. Les cycles de sublimation/condensation qui gouvernent le métamorphisme de la neige une fois déposée au sol sont aussi susceptibles de générer des échanges de gaz entre la neige et l'atmosphère car des flux de solutés vont accompagner les flux de vapeur d'eau. Cependant ce processus, qui peut être rapide comme on le verra dans le paragraphe suivant, ne va pas forcément

conduire à l'équilibre thermodynamique entre les concentrations en gaz traces dans la neige et dans l'atmosphère.

1.3.5.3. Métamorphisme de la neige

Lors de leur dépôt sol, les cristaux de neige vont former des couches de neige aux propriétés parfois différentes qui vont s'empiler les unes sur les autres et former un assemblage hétérogène que l'on appelle manteau neigeux. Dans les régions où la température reste basse même l'été, la neige ne disparaît pas complètement à la fin de l'été, et va se transformer lentement en névé, puis en glace pour former des glaciers ou des calottes polaires.

Deux particularités du manteau neigeux sont à l'origine de ses propriétés physiques et des transformations qui y sont observées. Tout d'abord, le manteau neigeux est un mélange de glace et d'air où l'air occupe le plus grand volume. Ceci lui confère des propriétés mécaniques et thermiques très différentes des autres solides comme une mauvaise conductivité thermique à l'origine de gradients de température. Ensuite la glace a une forte tension de vapeur, qui dépend de la température. La présence de gradients de température va donc produire des gradients de vapeur d'eau qui vont pouvoir provoquer des transformations morphologiques importantes. Deux types d'actions simultanées et interdépendantes vont diriger le métamorphisme : une action mécanique et une action thermodynamique.

Action mécanique

L'action mécanique est la première action qui intervient dans le métamorphisme de la neige. Elle est généralement rapide et se traduit par la destruction des cristaux de neige fraîche pour former des particules de neige plus petites. Elle peut être provoquée par le vent ou par une compression due au poids des couches supérieures. L'efficacité de cette action va dépendre de la force du vent, de la nature des cristaux et de la quantité de neige qui tombe.

Action thermodynamique

L'échange de vapeur d'eau entre les cristaux contribue également à cette évolution. Ces échanges résultent d'une recherche permanente d'équilibre thermodynamique entre les phases solide et gazeuse. Le vent et le compactage facilitent l'évolution vers cet équilibre thermodynamique en accélérant les échanges de vapeur d'eau et en réduisant les espaces entre les grains.

Cette évolution des propriétés physiques du manteau neigeux, comme les variations de température ou de concentration atmosphérique en composés carbonylés vont conduire à des échanges de ces gaz entre le manteau neigeux et l'atmosphère. Dans l'ensemble de ce chapitre on a vu l'importance des composés carbonylés dans la chimie de l'atmosphère en général, et leur rôle encore plus fort dans les atmosphères polaires où ils constituent une des sources principale de radicaux qui déterminent le temps de vie des polluants. Il est apparu que la neige est une source importante de ces composés pour l'atmosphère. Il semble donc important de pouvoir mesurer précisément les concentrations en composés carbonylés à la fois dans l'air et dans la neige. Si les méthodes existantes concernant les mesures atmosphériques des composés carbonylés semblent performantes, il n'en est pas de même pour la mesure de la phase condensée.

Chapitre II

Méthode d'analyse des aldéhydes et cétones en phase aqueuse

Méthode d'analyse des aldéhydes et cétones en phase aqueuse

II.1. Aperçu bibliographique et limitations

Les méthodes analytiques actuellement utilisées pour mesurer les composés carbonylés en phase aqueuse sont les méthodes dites de « dérivation » pour lesquelles le composé à analyser est chimiquement transformé avant d'être mesuré. Le principe de ces techniques consiste en l'ajout d'une sonde moléculaire (un composé chimique) qui va réagir avec les composés que l'on désire mesurer. Le produit de cette réaction doit posséder des propriétés spectroscopiques spécifiques permettant leur dosage de façon sensible. Lorsque l'on désire doser des échantillons de neige ou de glace, il suffit de faire fondre les échantillons puis de procéder comme pour l'analyse d'une solution aqueuse.

Parmi toutes ces méthodes seules deux, à notre connaissance, ont été utilisées pour la mesure des composés carbonylés dans des échantillons naturels en phase aqueuse.

II.1.1. Méthode à la Dinitrophénylhydrazine (DNPH)

La méthode utilisant la dinitrophénylhydrazine (DNPH) comme sonde moléculaire est sans conteste la méthode la plus largement utilisée. Cette technique de « dérivation » est basée sur la réactivité entre le carbone électrophile (δ^+) de la fonction C=O des aldéhydes et cétones avec la fonction hydrazine (-NH-NH₂) de la DNPH (Figure II-1).

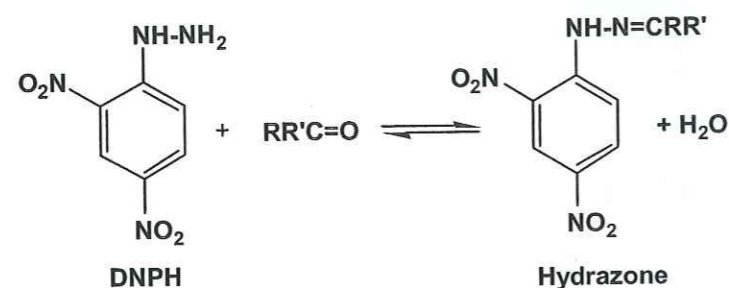


Figure II-1. Réaction de la DNPH avec les composés carbonylés.

Les produits de cette réaction équilibrée sont les hydrazones et l'eau. Les différentes hydrazones obtenues à partir des différents composés de l'échantillon analysé sont ensuite facilement séparées par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP ou HPLC en anglais) et détectées par spectroscopie UV (généralement à 360 nm). Le fait que l'on forme de l'eau et que l'on soit en solution aqueuse va donc déplacer l'équilibre vers la gauche. Pour pallier ce problème, on travaille en solvant organique, ce qui permet de diminuer l'activité de l'eau. D'autre part, le rendement et la cinétique de cette réaction dépendent du pH et le rendement optimum n'est pas obtenu pour le même pH pour tous les composés carbonylés (Vairavamurthy et al., 1992). Cette méthode présente donc les inconvénients suivants :

- travailler en solvant organique est une source potentielle de contamination en composés carbonylés.

- ajouter un acide pour obtenir un rendement de réaction suffisant est une source supplémentaire de contamination.
- Enfin la sensibilité de cette méthode est limitée par la détection par spectroscopie UV (moins sensible par exemple que la spectroscopie de fluorescence) des hydrazones après séparation par HPLC.

Gunz et al. (1990) utilisant cette méthode rapportent des limites de détection de l'ordre de 11 ppbw et 20 ppbw respectivement pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde (1 ppbw correspond à 1 ng de composé par gramme d'eau. 1 ppbw de HCHO correspond à $3.33 \cdot 10^{-8}$ M et 1 ppbw de CH₃CHO correspond à $2.27 \cdot 10^{-8}$ M). Si de telles limites de détection semblent suffisantes pour l'analyse de neiges issues de milieux relativement pollués sous nos latitudes, elles restent trop élevées pour permettre l'analyse des neiges et glaces polaires.

Pour abaisser les limites de détection, on peut envisager d'utiliser des méthodes beaucoup plus sensibles en utilisant des sondes moléculaires qui conduisent à des dérivés fluorescents.

II.1.2. Méthode à la Dihydrolutidine (DDL)

Cette méthode de dosage est basée sur la réaction de Hantzsch (Nash, 1953). Dans cette réaction la 2,4-pentanedione réagit en présence d'ammoniaque avec le formaldéhyde (Figure II-2). Le dérivé obtenu (3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine, DDL) est détecté par fluorescence ce qui permet de mesurer des quantités beaucoup plus faibles de HCHO qu'avec la DNPH. La limite de détection, de l'ordre de 1 ppbw, a permis le dosage du formaldéhyde dans les neiges et les glaces polaires (Fuhrer et al, 1993 ; Sumner et al., 1999 ; Hutterli et al., 1999). Cette méthode a de plus l'avantage de ne pas nécessiter de séparation par HPLC puisque seul le formaldéhyde réagit. Cet avantage est également le

principal défaut de cette méthode qui ne permet pas le dosage d'autres composés carbonylés que le formaldéhyde.

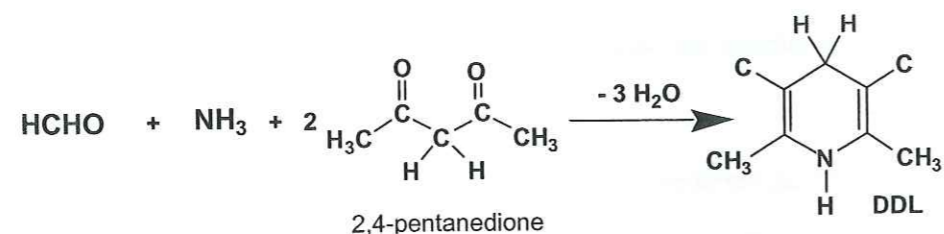


Figure II-2. Principe du dosage de HCHO par formation de DDL.

Les limitations évoquées ci-dessus montrent l'intérêt de pouvoir disposer d'une sonde moléculaire différente combinant les avantages des deux méthodes précédentes et sans leurs inconvénients. Cette méthode devrait permettre le dosage rapide des aldéhydes et des cétones (moins réactives) en solution aqueuse avec une limite de détection de l'ordre de 1 ppbw.

C'est dans ce but qu'une nouvelle molécule réagissant avec les composés carbonylés et donnant un fort signal de fluorescence, nommée dansylacétamidooxyamine ou DNSAOA a été synthétisée au LGGE en collaboration avec le LEDSS VI.

II.2. Article : A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds : sensitivity improvement and application to environmental water samples.

Cet article décrit brièvement dans son introduction les intérêts et limitations d'une sonde moléculaire (DNSOA) pour la mesure des composés carbonylés en solution. Cette sonde, précédemment utilisée au LGGE par Houdier et al. (1999), s'est révélée inutilisable pour le dosage de neiges ou glaces polaires faiblement concentrées. La contamination initiale en adduits de composés carbonylés était responsable de cette mauvaise limite de détection. Pour ce travail il a donc été envisagé de développer une autre sonde moléculaire, la sonde dansylacétamidooxyamine (DNSAOA), semblable à la précédente dans son principe, mais dont la fonction réactive vis à vis des composés carbonylés est chimiquement protégée jusqu'à son utilisation. L'étape finale de déprotection de la fonction réactive oxyamine est explicitée dans la suite de cet article.

Ma contribution à ce travail a été l'étude de la réactivité de DNSAOA avec les composés carbonylés ainsi que la validation de la méthode pour le dosage de ces composés dans des échantillons naturels : eau de nuages, neiges et glaces polaires.

A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvement and application to environmental water samples

Stéphan Houdier^{a,*}, Sébastien Perrier^a, Eric Defrancq^b, Michel Legrand^a

^a Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, UPR CNRS 5151, 54 rue Molière, BP 96, 38402 St. Martin d'Hères Cédex, France

^b Chimie Bioorganique, LEDSS, Unité Mixte CNRS/Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble, Cédex 9, France

Received 15 July 1999; received in revised form 18 November 1999; accepted 19 November 1999

Abstract

The use of 2-aminooxy-*N*-[3-(5-dimethylamino-naphtalene-1-sulfonylamino)-propyl]-acetamide (dansylacetamidooxyamine, DNSAOA, **2**) as a new molecular probe for trace measurement of carbonyl compounds (i.e. aldehydes and ketones) in water samples is reported. **2** can be considered as an evolution of the parent *N*-(5-dimethylamino-1-naphtalenesulphonamido)-3-oxopentane-1,5-dioxyamine (dansyloxyamine, DNSOA, **1**) molecule that was initially proposed in a recent paper. An updated procedure for the synthesis of **2** leading to higher purity of such oxyamino probes and a subsequent better sensitivity of the method was described. The reactivity behaviour of **2** with solutions containing small amounts of formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde and acetone is also described: even for concentrations less than 1 μM, C1–C3 aldehydes can be fully derivatized within 10 h and only one calibration curve is needed. Longer reaction times are nevertheless required for accurate measurements of the less reactive acetone. Very low limits of detection (LODs), mainly depending on the initial purity of the probe, have been obtained: 10 nM of formaldehyde and 5 nM of the other carbonyls can be detected. The limit of quantification (LOQ) of the method is close to 25 fmol. **2** was used in measuring the carbonyl content of snow, ice and cloud-water samples. The first data concerning acetaldehyde in alpine and polar snow, and a first estimation of acetone in cloud-water droplets are reported here. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Dansylacetamidooxyamine (DNSAOA); Carbonyl compounds; Derivatization; Liquid chromatography; Fluorescence spectroscopy; Snow; Ice; Fog-water

1. Introduction

Carbonyl compounds (i.e. aldehydes (RCHO) and ketones (RCOR')) play an important role as reactive trace gases in tropospheric chemistry. They mainly originate from the photo-chemical oxidation of both

anthropogenic and biogenic hydrocarbons [1,2], but they are also directly emitted by plants [3], motor traffic or industrial processes [4]. In addition, photolysis of carbonyls contributes largely to atmospheric free-radical production (OH[•] and RO[•]) and photo-oxidant formation [5].

Aldehydes and ketones being soluble in water are present in rain-, cloud- or fog-water [6–8] as well as in snow and ice. Their measurements in polar ice can

provide useful information on the atmospheric composition having prevailed at the time of the deposition of snow.

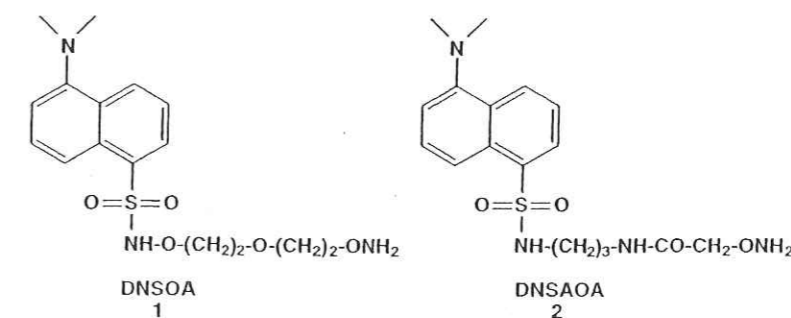
While a few studies have been dedicated to the analysis of aldehydes and ketones in water [9], very little data is available on snow or ice. Gunz and Hoffmann [10] have measured the carbonyl content of snow samples collected in California by using the classical 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatization method. Using this method, the DNPH-hydrazone produced are subsequently separated by liquid chromatography (LC) and detected by ultraviolet spectroscopy. To measure the low carbonyl concentrations of snow samples and given the relatively weak sensitivity of the UV detection, the hydrazones have been extracted with an organic solvent before concentration and analysis by LC. Such a procedure should privilege the extraction of one hydrazone derivative relative to another and should give a composition of the final mixture which could be not representative of the initial sample. A limit of detection (LOD) of 5–10 nM has nevertheless been obtained in aqueous samples by using the DNPH method, but large volumes (>1 ml) of the reacting solution had to be injected into the LC system to overcome the lack of sensitivity of UV detection [11]. The derivatization is also acid-catalyzed and requires an adjustment of the pH of samples to obtain high conversion yields and short reaction times [11]. Such addition of an acid (usually H₃PO₄, H₂SO₄ or HCl) should be a possible source of contamination in measuring low-content samples.

Formaldehyde (HCHO) has also been measured in polar ice cores [12,13] by measuring the fluorescence emission of 3,5-diacetyl-1,4-dihydropyridine (DDL) formed by the reaction of formaldehyde with

ammonium acetate and 2,4-pentanedione (Hantzsch reaction) [14]. Fluorescence detection allows the measurement of HCHO at the μg l⁻¹ level as encountered in polar ice samples but is restricted to the determination of formaldehyde.

Houdier et al. [15] recently reported the use of *N*-(5-dimethylamino-1-naphtalenesulphonamido)-3-oxopentane-1,5-dioxyamine (dansyloxyamine, DNSOA, denoted **1**) (Scheme 1) for the determination of carbonyl compounds in water samples. The reactive oxyamino function (ONH₂) of **1** leads to an efficient derivatization of carbonyls without any addition of catalyst even in aqueous samples. The dansyl label permits, after their separation by reversed-phase LC, a sensitive detection of the addition products (oxime ethers) by fluorescence spectroscopy. However, some difficulties were encountered in the purification of **1** leading to significant blank values. Thus, Houdier et al. [15] obtained a LOD of about 20 μg l⁻¹ for HCHO and of 5–10 μg l⁻¹ for both acetaldehyde (CH₃CHO) and acetone ((CH₃)₂CO), rendering impossible the detection of trace levels in polar snow and ice.

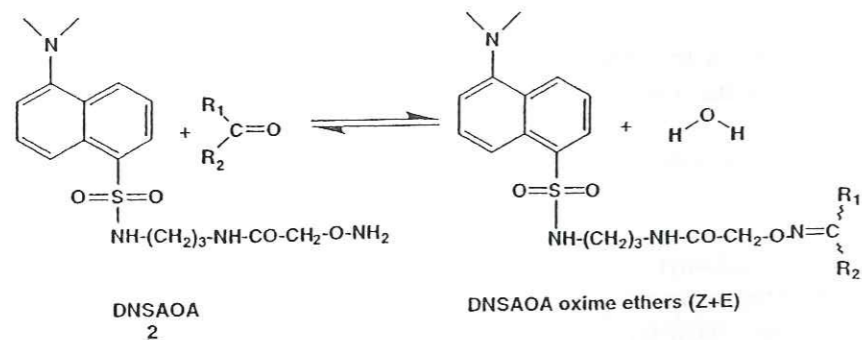
In the present paper, we propose to use 2-aminooxy-*N*-[3-(5-dimethylamino-naphtalene-1-sulfonylamino)-propyl]-acetamide (dansylacetamidooxyamine, DNSAOA, **2**) (Scheme 1), a slightly modified version of the dansyloxyamine probe **1**, as a new derivatization agent for carbonyl compounds (Scheme 2). Preparation of **2** was achieved, with the aim of limiting its contamination, by following a synthetic route along which the ONH₂ reactive function is protected until the final stage of the synthesis and can easily be deprotected just before its use. The synthesis of **2** has recently been published [16], but we present here a modification of the key deprotection step which dra-



Scheme 1. Chemical structures of DNSOA (**1**) and DNSAOA (**2**).

* Corresponding author. Fax: +33-476824201.

E-mail address: houdier@glaciog.ujf-grenoble.fr (S. Houdier)



Scheme 2. Derivatization of carbonyl compounds with dansylacetamidooxyamine (DNSAOA) to form oxime ether derivatives.

matically increases the purity of the molecule. The reactivity behaviour of **2** in water is discussed and the molecule is used for the determination of carbonyl concentrations in natural cloud-water, snow and ice samples.

2. Experimental

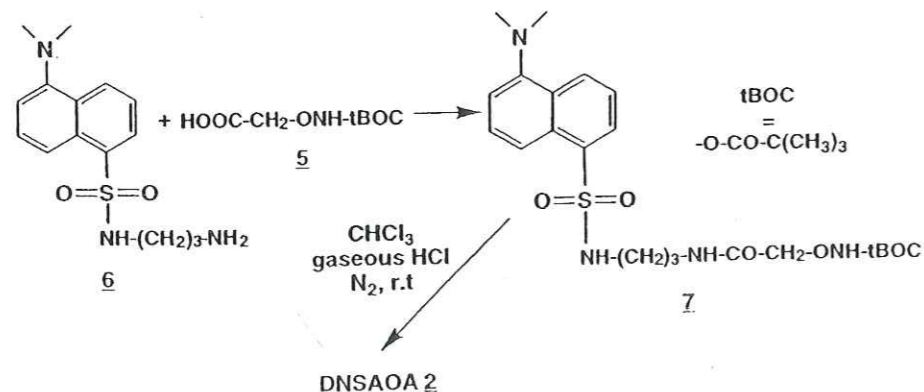
2.1. Chemicals

Formaldehyde (37%), acetaldehyde, propionaldehyde and acetone were purchased from Aldrich Chemie (Steinheim, Germany) in the highest quality available. At high concentrations, formaldehyde forms oligomeric poly-oxymethylene glycols [17]. To permit depolymerization, the commercial formaldehyde (37% aq. solution) was diluted 100 times and the resulting 0.134 M solution stored at room temperature for a minimum of 24 h before its use. All other commercial carbonyls were used without any treatment.

Hydrogen chloride (electronic HCl, B04 packing, pressure: 37 bar) was supplied by Air Liquide (Paris, France). Chloroform (Chromanorm HPLC grade) and sodium borohydride were purchased from Prolabo (Nogent sur Marne, France). Acetonitrile was supplied by Carlo Erba (Milan, Italy). Water, delivered by a Milli-RO 10 TS system (Millipore, Bedford, MA) was subsequently purified with a Maxima HPLC system (Elga, High Wycombe Bucks, England). The Elga system provided an estimation of the total organic carbon (TOC) content of the water. The water was sampled when the lowest level of TOC, indicated as 'trace' ($\text{TOC} < 5 \mu\text{g l}^{-1}$), was attained.

2.2. Preparation of stock solutions of **2**

The synthesis of **2** has been reported elsewhere [16]. Here, the crucial deprotection reaction of protected DNSAOA **7** (DNSAOA-*t*-butyloxycarbamate (DNSAOA-*t*-BOC)) to give **2** (see Scheme 3) is described. Typically, 4.8 mg (10^{-5} mol) of compound **7**,

Scheme 3. Synthesis of probe **2**.

available as a fine yellow powder, is dissolved in 5 ml of CHCl_3 . This solvent has been treated with NaBH_4 to reduce possible traces of carbonyl compounds 12 h before its use. Pure gaseous hydrogen chloride is then passed into the solution by using gentle bubbling until the liquid becomes opaque. The opacity of the solution indicates the precipitation of **2** as its hydrochloride. The HCl source is then removed and the mixture is stirred for 1.5 h at room temperature under a nitrogen atmosphere. The solvent is finally evaporated under vacuum and the residual oil obtained is readily dissolved in 10 ml of purified water. This solution is divided into five portions of 2 ml which are stored at -15°C until their use. The removal of the protecting *t*-BOC group is quantitative, and thus, the concentration of these solutions is equal to 1 mM.

2.3. Synthesis and characterization of DNSAOA oxime ethers

A mixture of 2.6 ml of the stock solution of **2** (0.026 mmol) and carbonyl compound (0.039 mmol) was stirred at room temperature until analysis by LC showed a complete reaction. The solvent was then evaporated under vacuum, giving the corresponding oxime ether as a yellow powder. These compounds were characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and by their fast atom bombardment (FAB) or desorption chemical ionization (DCI) mass spectra. Results obtained from the latter technique are only reported here:

DNSAOA-F (HCHO) : DCI (NH_3 + isobutane),
 $m/z = 393 [\text{M} + \text{H}]^+$, 366, 334

DNSAOA-A (CH_3CHO) : DCI (NH_3 + isobutane),
 $m/z = 407 [\text{M} + \text{H}]^+$, 366

DNSAOA-P ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) : DCI (NH_3 + isobutane),
 $m/z = 421 [\text{M} + \text{H}]^+$, 366, 334

DNSAOA-a ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) : FAB (glycerol matrix),
 $m/z = 421 [\text{M} + \text{H}]^+$

A chromatogram of the LC analysis of a mixture of DNSAOA-F, DNSAOA-A, DNSAOA-P, and

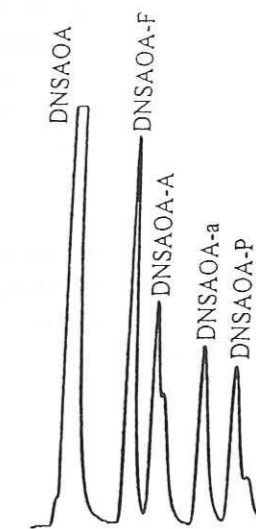


Fig. 1. Chromatogram of a mixture of DNSAOA and DNSAOA adducts of formaldehyde (DNSAOA-F), acetaldehyde (DNSAOA-A), propionaldehyde (DNSAOA-P) and acetone (DNSAOA-a). Retention times are 4.14, 6.05, 6.88, 9.47 and 8.42 min, respectively. Eluent: $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 48/52$. Flow = 1 ml min^{-1} .

DNSAOA-a is presented in Fig. 1. Two peaks were observed for the non-symmetric aldehydes (i.e. acetaldehyde and propionaldehyde) which correspond to the *Z*- and *E*-isomers (see Scheme 2) of DNSAOA-A and DNSAOA-P.

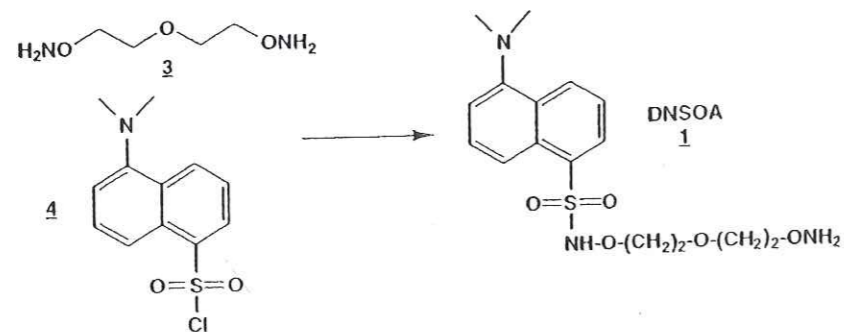
2.4. Procedure for sample analysis

After collection of snow and cloud-water or subsampling of ice cores [18], all samples were stored at -15°C in 100 ml Duran® glass bottles (Schott, Mainz, Germany). The sample handling and the derivatization reaction were performed in a field laboratory equipped with a clean air bench. Samples were melted right before the time of analysis. For the typical concentrations encountered in alpine snow and ice samples, the derivatization solution was prepared as follows: 50 μl of the 1 mM stock solution of **2** was added to an aliquot of 5 ml of melted water sample. 1.4 ml of the resulting solution was readily transferred into a 1.5 ml conical screw cap microtube (514-SC model, Quality Scientific Plastics, USA) and was allowed to react at room temperature for 40 h.

This procedure was only slightly modified for the analysis of the lower or higher concentrated samples.

To minimize the contamination by the reagent, the volume of the **2** solution was reduced to 12 μl for the analysis of snow samples collected in Greenland. Despite this lower concentration of **2**, a reaction time of 40 h still remains sufficient to obtain a complete derivatization of major carbonyls (i.e. formaldehyde and acetaldehyde). On the other hand, the concentrated cloud-water samples were preliminary diluted (typically 500 μl in 4.5 ml) with purified water before addition of 50 μl of the **2** solution. This procedure allows the measurement of major carbonyls within 40 h. The analysis of minor carbonyls (i.e. acetone, propionaldehyde) was achieved by using a reacting solution prepared by adding 100 μl of the reagent solution to 2 ml of cloud-water. To ensure satisfactory derivatization yields for acetone, 3–5 days of reaction were required before LC analysis.

Blank and standards solutions were prepared with volumes of purified water and reagent solution identical to those used for the corresponding sample preparation. Adequate volumes of freshly prepared carbonyl solutions (typically 8×10^{-5} M) were added to give the standard mixtures. To determine the initial contamination of the **2** solution, the blank solution was analyzed by LC immediately after its preparation (see Section 3.2.). When observed, the peak areas of **2**-adducts were thereafter subtracted from the ones measured in samples. To ensure the same derivatization times, the blank and standard solutions were analyzed concomitantly with the samples. The blank contamination levels were used to correct the **2**-adduct areas of the standards and of the samples when diluted with water.

Scheme 4. Synthesis of probe **1**.

2.5. LC apparatus

The derivatized carbonyls were separated by using an LC system which consists of a Model 515 pump (Waters, Milford, MA), a Model 7725i Rheodyne (Rheodyne, Cotati, CA) injector mounted with a 5 μl sample loop, a Model 474 fluorescence detector (Waters) equipped with a 150 W Xenon lamp and a 16 μl flow cell, and an HP 3390A integrator (Helwett-Packard, USA). Excitation and emission wavelengths were selected at 330 and 530 nm, respectively. Separation was performed on a Macherey-Nagel (Düren, Germany) type 720014 Nucleosil C18 column (particle size, 5 μm ; column dimensions, 250 mm \times 4 mm) with an isocratic mixture of acetonitrile and water (48/52, v/v) flowed at 1 ml min^{-1} .

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of **2**

The preparation of **1** has been performed through a one-step non-selective approach by coupling the bis-aminoxy chain **3** with dansyl chloride **4** [16] (Scheme 4). However, this synthetic method permits the reaction of the free ONH_2 function with the carbonyls which can be present in the solvent or in the atmosphere. Such a contamination can occur during both coupling and purification steps and can possibly explain the low purity and the relatively high LOD previously obtained with **1** [15].

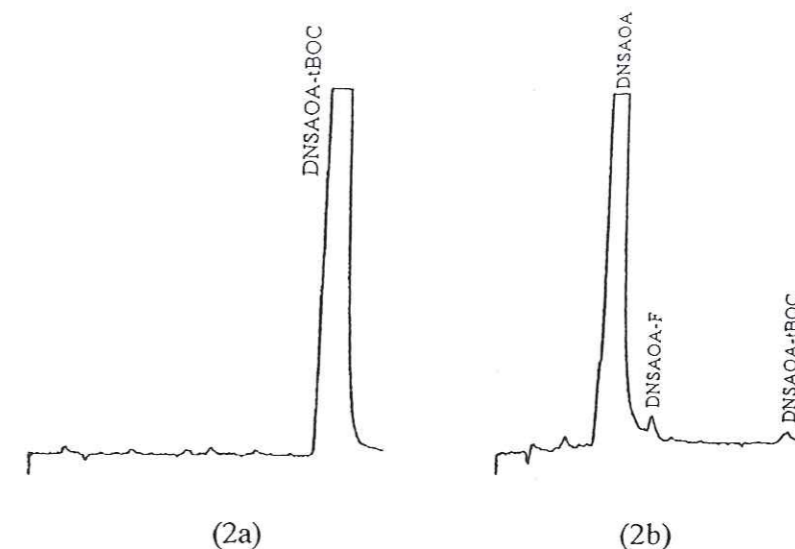


Fig. 2. Chromatogram of DNSAOA-*t*-BOC (**7**) before (1a) and of DNSAOA (**2**) after removal of the *t*-BOC protecting group (1b). Retention times are 4.14, 6.05 and 11.35 min for DNSAOA, DNSAOA-F and DNSAOA-*t*-BOC, respectively. Eluent: $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}=48/52$. Flow=1 ml min^{-1} .

The synthesis of **2** [16] involves the introduction of the reactive ONH_2 function from the already protected *O*-(carboxymethyl)-hydroxylamine (**5**). The coupling reaction of **5** with *N*-dansyl-1,3-diaminopropane (**6**) gives **7**, the *tert*-butyloxycarbonyl (*t*-BOC, $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) protected precursor of **2** (Scheme 3). **7** is obtained as a yellow powder which is easy to handle. At this stage, the contamination of **7**, as verified by LC, is below the LOD (Fig. 2a).

The final removal of the *t*-BOC group will therefore mainly determine the purity of **2**. The *t*-BOC group has been extensively used in peptide synthesis for amine protection and many methods have been reported for its cleavage [19]. The deprotection of **7** can be carried out following classical methods, i.e. by using HCl/AcOH or HCl/AcOEt [20] mixtures. However, even when using carefully distilled AcOH or AcOEt solvents, the LC analysis of the reacting solution shows high levels of **2**-adducts of formaldehyde (DNSAOA-F), acetaldehyde (DNSAOA-A) and acetone (DNSAOA-a). These carbonyls can be dissolved in solvents, but the observed contamination can also originate from redox by-reactions involving the solvent itself or its impurities. We therefore investigated the use of non-oxygenated organic solvents such as chloroform (CHCl_3) or methylene chloride (CH_2Cl_2). To ensure a low carbonyl contamination, solvents were

treated with a reducing agent before dissolution of **7** (Scheme 3). The cleavage of the *t*-BOC group is performed under a nitrogen atmosphere by bubbling of pure gaseous HCl and it gives **2** in a quantitative yield. After evaporation to dryness, the residue is dissolved in purified water to provide typically 1 mM stock solutions which are kept frozen until their use.

3.2. Initial contamination of **2**

Being a major factor in determining the LOD of the method, the contamination level of the **2** solution must be estimated before its use. It was determined by LC with a **2** solution of a concentration identical to that which will be used for the analysis of natural samples. After thawing, an aliquot of the stock solution was diluted in purified water (typically 25 μl in 5 ml) and the resulting solution was immediately injected into the LC system to avoid a reaction between **2** and the residual carbonyl content of the water. A chromatogram obtained from a diluted 5 μM **2** solution is displayed in Fig. 2b along with the chromatogram of **7** before removal of the *t*-BOC group. The peak located at 11.35 min corresponds to the small amount of unreacted **7**. One can observe a little contamination by DNSAOA-F whose peak area varies from one exper-

iment to another from 0.1 to 0.5% of the 2 peak area. These values correspond to DNSAOA-F concentrations ranging from 5×10^{-9} to 2.5×10^{-8} M for a $5 \mu\text{M}$ 2 solution. Furthermore, no traces of other aldehydes or ketones adducts have been detected. These data encouraged us to use this new synthetic procedure.

3.3. Reactivity of 2

As reported by Houdier et al. [15], the enhanced reactivity of the oxyamino function relative to the hydrazino one (used in the classical DNPH method) allows measurement of carbonyl compounds dissolved in water without addition of an acid catalyst. They showed that the derivatization of carbonyls with 1 is achieved very rapidly for carbonyl concentrations ranging from 10^{-2} to 10^{-4} M. The reaction of oxyamino compounds with carbonyls is pH-dependent: the rate of formation of the oximes is maximum at a pH close to 4 [21], but Houdier et al. [15] did not observe significant variations of the reaction behaviour for pH values ranging between 2.5 and 5.5.

We investigated here the reactivity of 2 with the main atmospheric carbonyl compounds (i.e. formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde and acetone)

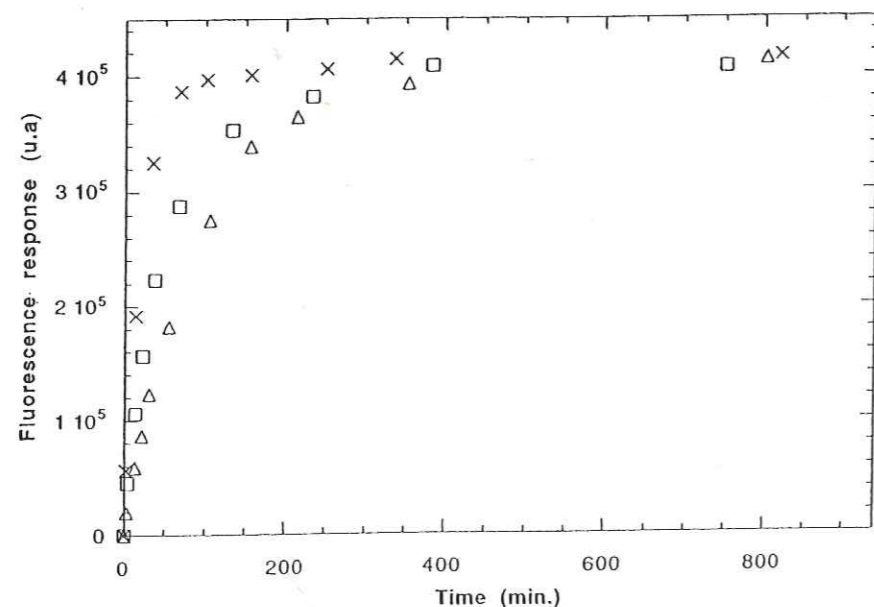


Fig. 3. Temporal evolution of the reaction between DNSAOA and acetaldehyde as a function of the [DNSAOA]/[CH₃CHO] ratio. Initial conditions: [CH₃CHO]=0.4425 μM , [DNSAOA]=3 (Δ), 5 (\square) and 7.5 μM (\times), $T=25^\circ\text{C}$.

when present at low concentrations as the ones encountered in natural samples. Reactions were followed by LC and were performed at room temperature at pH 5.5 (i.e. the pH of water provided by the purification system after equilibration with atmospheric CO₂).

As shown in Scheme 2, the derivatization reaction of carbonyls with oxyamines is equilibrated and an excess of the reagent has to be used to displace this equilibrium towards the formation of the oxime ethers. We thus investigated the influence of the [2]/[RCHO] ratio on both reaction rate and yield. These experiments were performed with solutions of acetaldehyde at 0.4425 μM and different 2 (3, 5, 7.5 μM) concentrations (Fig. 3). As expected, the reaction was faster for higher ratios. More than 95% of acetaldehyde is converted into its 2 derivative in less than 1.5 h for [2]/[RCHO]=18 and in less than 6 h for a ratio of 7. An additional experiment conducted with a reagent/acetaldehyde excess of 3 confirmed that behaviour but more than 2 days of reaction were needed to reach completion. Finally, a [2]/[RCHO] ratio of 10 seems to be a good compromise and will be applied in the following.

The progress of the reactions with time between 2 (11 μM) and 1 μM solutions of formaldehyde, acetaldehyde and propionaldehyde are displayed in

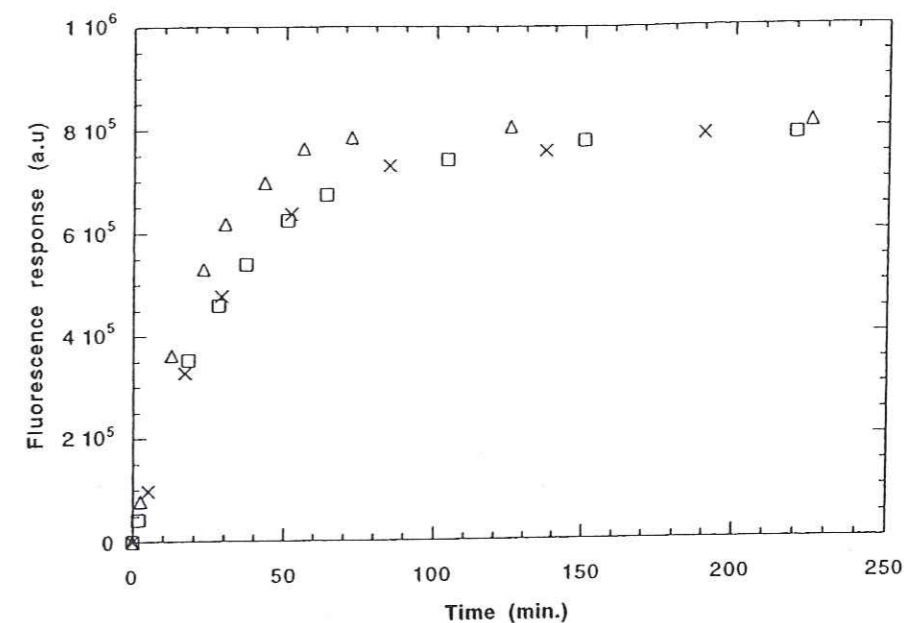


Fig. 4. Concentration vs. time curves for the formation of DNSAOA-F (\times), DNSAOA-A (Δ) and DNSAOA-P (\square). Initial conditions: [DNSAOA]=11 μM , [HCHO]=[CH₃CHO]=[C₂H₅CHO]=1 μM .

Fig. 4. Assuming pseudo-first-order kinetics, rate constants of 0.029, 0.036 and 0.029 min^{-1} were calculated for HCHO, CH₃CHO and C₂H₅CHO, respectively. One could expect the derivatization reaction to proceed faster for carbonyls of lower molecular weight, but formaldehyde exhibits a rate constant which is less than that observed with acetaldehyde. Carbonyl compounds, especially light aldehydes, are equilibrated in water with their diol form (Scheme 5): essentially, formaldehyde is entirely in the form of methylene glycol, whereas only 50% of acetaldehyde or propionaldehyde are in the form of the diol [22]. Such a behaviour explains the lower reactivity generally observed for carbonyls in water and more particularly explains the lower rate constant observed for HCHO.

The reaction of 2 with acetone is considerably slower than the one of C1–C3 aldehydes: when 2 (typically 10^{-5} M) is in a 10–30-fold molar excess relative to (CH₃)₂CO, more than 20 days of reaction



Scheme 5. Keto/diol equilibrium of carbonyl compounds in water.

are needed for completion (see below). A rate constant of about 10^{-4}min^{-1} was calculated. Additionally to the keto/diol equilibrium, the lower electrophilicity of the carbonyl function of ketones, which leads to a strong shift of the derivatization equilibrium (see Scheme 2) towards the hydrolysis of oxime ethers, is very likely the cause for such a long reaction time. However, as discussed in the next section, a fully completed derivatization of acetone is not necessarily required for the measurement of this species at the $\mu\text{g l}^{-1}$ level. It has to be noted that, when the reaction is performed at higher temperature, a strong and fast contamination by HCHO, CH₃CHO and (CH₃)₂CO, probably originating from the vials, takes place.

3.4. Calibration experiments

The dansyl label and the reactive oxyamino function of 1 and 2 are tethered by linkers containing an ethyl ether junction and a peptide bond, respectively. Such a chain prevents influence of the nature of the carbonyl compound on the fluorescence properties of the oxime ethers. Houdier et al. [15] have already shown that identical responses for the formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde and acetone adducts

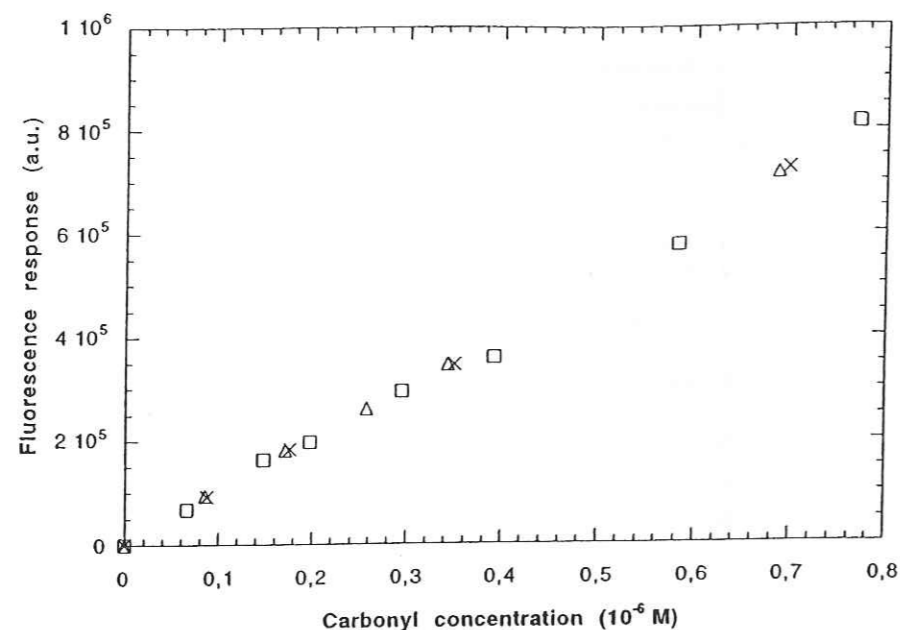


Fig. 5. Calibration plot for HCHO (x), CH₃CHO (□) and C₂H₅CHO (Δ) in the 0.1–0.8 μM range. Initial conditions: [DNSAOA]=10 μM, T=25°C.

of **1** are obtained when equal concentrations of these carbonyls are used. With the aim of confirming such a behaviour with the new probe, we performed an inter-comparison calibration experiment between HCHO, CH₃CHO and C₂H₅CHO. The too unreactive acetone was not used in this experiment. The **2** concentration was 10 μM and carbonyl concentrations were in the range from 0.05 to 1 μM as typically observed in most of the environmental samples. To ensure completion, the reaction mixtures were allowed to react at room temperature for 40 h before LC analysis. As expected, almost identical fluorometric responses were measured for each **2**-adduct (Fig. 5). A quasi-linear relationship can be observed between carbonyl concentration and peak area as determined from the chromatograms: [2-adduct] (in μM) = $9.6 \times 10^{-7} \times$ peak area (in arbitrary units), $r^2 > 0.99$. Additional calibration experiments show that the linearity of the fluorescence response is maintained for concentrations up to 100 μM. Thus, the determination of C1–C3 aldehydes in real samples only requires one calibration curve.

On account of its poor reactivity, determination of acetone at the μg l⁻¹ level is more difficult. Fig. 6 shows four calibration plots for acetone which were

obtained at different reaction times. Acetone concentrations were in the 0.08–0.34 μM range and the **2** concentration was 5 μM. Linear relationships are observed with a good correlation coefficient ($r^2 > 0.99$) except for the calibration of acetone carried out after 40 h of reaction. We also displayed in Fig. 6 a similar calibration plot for formaldehyde. The fluorescence responses observed for acetone only reached those observed for HCHO after 1 month of reaction. In spite of that, when using a large excess of the reagent, acetone can be completely derivatized into DNSAOA-a. The measurement of acetone, even at low concentrations as in the latter calibration experiment, is fortunately possible provided that the reaction time is long enough, i.e. over 2 or 3 days: even for the lowest acetone concentrations, the detected fluorescence intensities are clearly above the noise and allow accurate calculation of the DNSAOA-a peak areas.

In summary, measurement of C1–C3 aldehydes and acetone in natural samples will only require two calibration curves. Determination of aldehydes can be carried out within 1 day and a reliable measurement of (CH₃)₂CO requires 2 or 3 days of reaction before analysis.

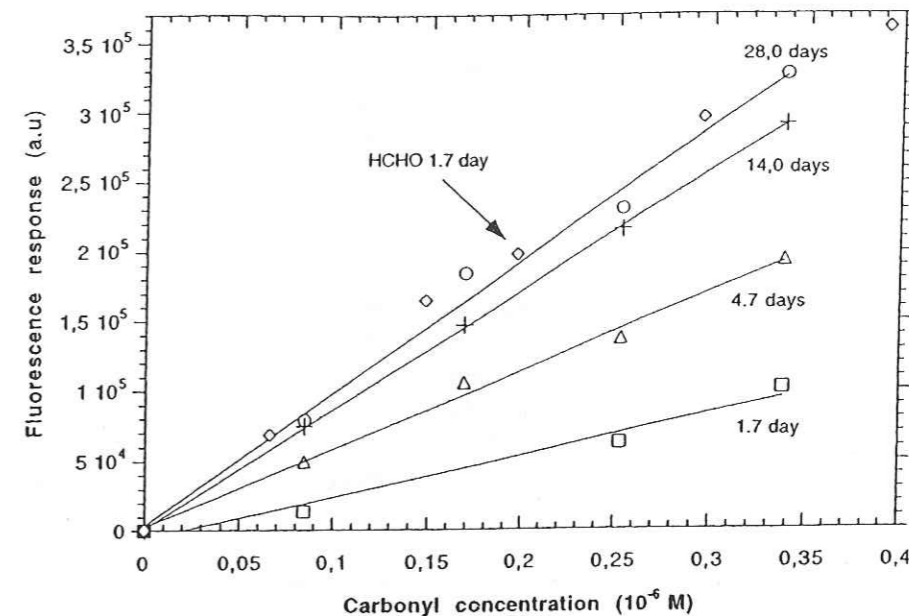


Fig. 6. Calibration plot for acetone and formaldehyde (losange) for different reaction times. Initial conditions: [DNSAOA]=5 μM, T=25°C.

3.5. Application to natural samples

As discussed above, the analytical procedure that will be used for the determination of carbonyls in natural samples has to take into account many parameters such as the initial purity of the probe, the pH of the sample or the available sample volume. Depending on the nature of sample, an estimation of its carbonyl content also has to be considered. Formaldehyde concentrations as high as 500 μM have been measured in fog-water [7] and concentrations less than 0.1 μM have been measured in the ice originating from Greenland or Antarctica [12,13] or in the snow collected in Greenland [23] and in the north-west Territories of Canada [24]. Intermediate concentrations of 0.6–30 μM for HCHO and 0.4–4.4 μM for CH₃CHO have been determined in the snow collected from storms episodes in California [10].

3.5.1. Sample contamination and cautions

Contamination of samples can occur during sampling, storage or during the analytical procedure. Atmospheric carbonyls can adsorb onto the snow and ice surfaces or more importantly can dissolve in melted sample. Such a contamination process can be strongly

minimized by keeping the samples frozen. Aldehydes and ketones are also directly released by many materials and consumer products [25] and therefore each vessel has to be tested before use. As experienced in the laboratory, most of the plastic containers seem to release carbonyls (or seem to be permeable to atmospheric carbonyls) more than the ones in glass. Contamination also appears to be larger when **2** is present in the solution. For instance, when using Duran[®] borosilicated glass containers (sealed with polypropylene (PP) caps), only a minor contamination can be observed with pure water, whereas a strong acetaldehyde contamination is measured in the presence of **2**. The **2** solution seems to draw carbonyls emitted by or diffusing through the cap into the solution. Thus, although such bottles can be used for the storage of samples, they cannot be used during the derivatization procedure. As no significant contamination can be inferred from their use, screw-capped siliconed PP microtubes (1.5 ml) were finally chosen to achieve the derivatization step.

Despite the use of a water purification system specifically designed for trace organic determination, carbonyl contamination still remains possible and can alter the quality of blanks and standards as well as the samples when diluted (cloud-water). Formaldehyde

concentrations ranging from 0.5 to $2 \mu\text{g l}^{-1}$ were currently measured. Other carbonyls were generally under the LOD.

3.5.2. pH influence

Fig. 7 shows the evolution of the derivatization reaction of **2** ($7 \mu\text{M}$) with the formaldehyde and the acetaldehyde content of a typical snow sample (sample 1a, see below). Less than 20 h were required to completely convert both carbonyls into DNSAOA-F or DNSAOA-A (acetone was not detected in this sample). Concentrations of $0.98 \mu\text{M}$ (i.e. $29.4 \mu\text{g l}^{-1}$) for HCHO and $0.21 \mu\text{M}$ (i.e. $9.3 \mu\text{g l}^{-1}$) for CH_3CHO were determined. The pH of the melted snow solution, calculated by checking the ionic imbalance between major cations and anions measured by ion chromatography, was 4.5, which is representative of the pH of high elevation snow samples in the summer [26]. The evolution of the derivatization reactions is very similar to that observed in aqueous solutions at pH 5.5 (Fig. 3, Section 3.3). These results confirm our previous observations [15] that the pH (as long as it ranges from 2.5 to 5.5) of the sample has only little effect on the kinetic behaviour of the derivatization reactions.

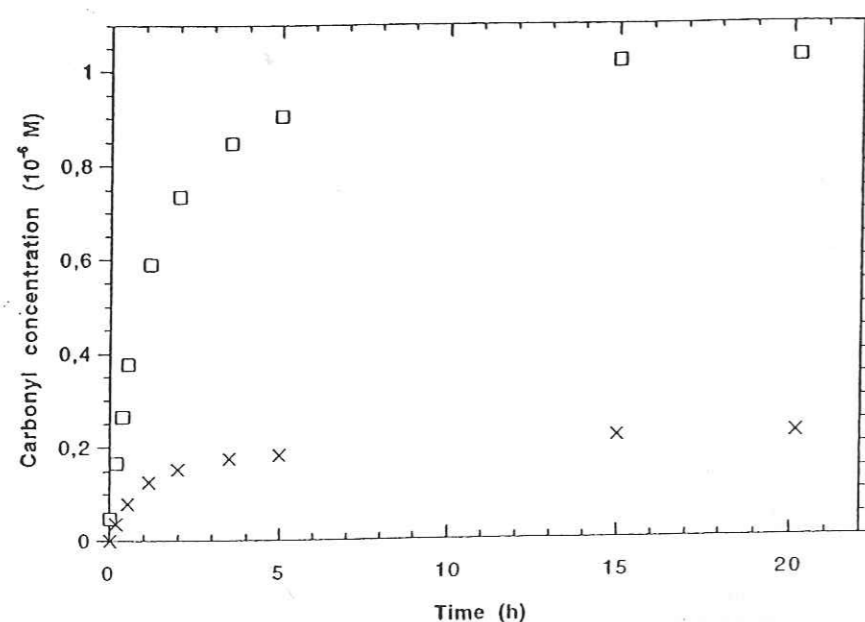


Fig. 7. Concentration curves for the formation of DNSAOA-F (□) and DNSAOA-A (×) as a function of time. Sample: fresh snow. Initial conditions: $[\text{DNSAOA}] = 7 \mu\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

3.5.3. Sample analysis

Snow, ice and cloud-water samples, chosen for their different origins and concentrations, were finally analyzed by using a procedure which is described in detail in Section 2.4. In summary, a small volume of the reagent stock solution is added to a sample of 2–5 ml. The volume of the reagent is based on the presumed carbonyl content of the sample. To ensure a full derivatization, the solution was allowed to react for 40 h at room temperature before analysis. The data which are compiled in Table 1 are presented here with the aim of illustrating the potential of our method. Additional data along with a complete interpretation of their atmospheric significance will be discussed elsewhere.

Alpine fresh snow was collected at the Col du Dôme (4250 m) located in the Mont-Blanc Massif (France) in August 1997 and January 1998. Samples 1a and 1b were taken right below the snow surface. Summer values for both HCHO and CH_3CHO are of the same magnitude as those measured in winter by Gunz and Hoffmann [10] at a lower elevation site (2800 m) in the Sequoia National Park (CA, USA). Winter concentrations are about three times lower, suggesting a season dependence on the formaldehyde and acetaldehyde atmospheric concentrations. A typical LC chro-

Table 1
Analysis of natural samples^a

Sample	Type	Origin	Date	[HCHO]	[CH_3CHO]	[$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$]	[$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$]
1a	Fresh snow	Col du Dôme	August 1997	0.98 (29.5)	0.21 (9.4)	–	–
1b	Fresh snow	Col du Dôme	January 1998	0.33 (9.8)	0.075 (3.3)	–	–
2a	Ice	Col du Dôme	1940s	0.34 (10.1)	0.10 (4.44)	–	–
2b	Ice	Col du Dôme	1940s	0.24 (7.13)	0.078 (3.43)	–	–
3a	Fresh snow	Summit	December 1997	0.40 (12.1)	0.059 (2.62)	–	–
3b	Fresh snow	Summit	December 1997	0.40 (12.0)	0.092 (4.06)	–	–
3c	Fresh snow	Summit	December 1997	0.36 (10.8)	0.057 (2.50)	–	–
4a	Cloud-water	Puy de Dôme	January 1999	7.99 (240)	0.83 (49.3)	–	–
4b	Cloud-water	Puy de Dôme	January 1999	10.51 (315)	0.58 (25.5)	0.11 (6.6)	0.26 (15.21)
4c	Cloud-water	Puy de Dôme	January 1999	7.37 (221)	0.56 (24.5)	0.15 (8.75)	0.28 (16.4)

^aConcentrations in μM . The values in parenthesis are in $\mu\text{g l}^{-1}$. (–) in the table indicates that the carbonyl was not detected.

matogram of a snow sample is displayed in Fig. 8. Acetone was detected in some samples, but the corresponding peak areas were systematically under the limit of quantification (LOQ).

Carbonyls have also been investigated along a core drilled almost to bedrock at Col du Dôme [18]. The core length was 126 m. Samples 2a and 2b were taken at a depth of 110 m which corresponds to the year 1940. At this depth, no seasonal cycle can be observed and the measured concentrations reflect average annual concentrations. Comparison between the values obtained for samples 1a, b and 2a, b outlines an obvious trend for formaldehyde which is possibly attributable to an increase in human activities. If present, the trend is very weak for acetaldehyde.

Surface snow samples 3a–c were collected simultaneously at Summit (Greenland ice sheet, 3200 m) dur-

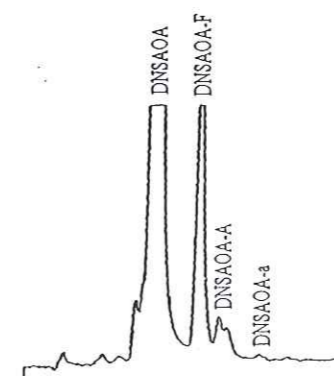


Fig. 8. LC chromatogram obtained from the analysis of a snow sample (Col du Dôme, 4300 m, France). Eluent: $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 48/52$. Flow = 1 ml min^{-1} .

ing winter 1997–1998. A good to fair reproducibility can be inferred from these measurements for HCHO and CH_3CHO , respectively. Formaldehyde concentrations are of the same magnitude as that already measured at Summit [23] or at the Canadian Forces Station Alert (Northwest Territories, Canada) [24].

To our knowledge, the measurements presented here provide the first determination of acetaldehyde in both alpine snow (1a–c) and ice (2a, b) and in polar snow (3a–c). In a few samples, acetone can also be detected, but the peak intensities are generally below the LOD. Propionaldehyde or other aldehydes were not detected.

Cloud-water samples were collected in January 1999 at the Puy de Dôme Mountain (France, 1465 m) during cloud events characterized by cool air masses. The supercooled droplets in the clouds were collected as rime by sucking air in a single stage impactor as developed by Kruisz et al. [27]. Sample 4a was first diluted 10-fold before the analysis. This procedure has the advantage of limiting the volume of the reagent solution to be added but does not allow an accurate measurement of the less abundant carbonyls (i.e. acetone and propionaldehyde) whose concentrations are close to the LOD. These minor carbonyls can nevertheless be analyzed if samples are not diluted and are with higher **2** concentrations (samples 4b and 4c). 3–5 days of reaction were needed to determine the less reactive acetone. Other carbonyls were also detected but were not identified. Our values compare well with the formaldehyde and acetaldehyde concentrations measured by Collett et al. [8] at a similar elevation site (Moro Rock, 1965 m, Sequoia National Park, CA), but as expected, are one order of magni-

tude lower than the ones observed at sites influenced by urban centers [7].

3.5.4. LODs

The LOD and the LOQ of our method are estimated here from the analysis of the low content 3a–c samples. With the aim of limiting the contamination due to the reagent, the volume of the 2 stock solution added to the sample (5 ml) was reduced in comparison with other samples. In that case, 12 μl of the 1 mM stock solution were added. According to the procedure given in Section 3.2, the initial contamination of the 2 solution by HCHO was estimated to be 0.4% of the concentration of 2 (i.e. was close to 9.6 nM ($0.29 \mu\text{g l}^{-1}$)). In the absence of an additional contamination during the derivatization reaction, the latter value is the LOD for HCHO. Since no detectable contamination of the stock solution was observed for other carbonyls, the LOD for these compounds will therefore be determined by the sensitivity of the fluorescence detector which defines the LOQ. The LOQ, calculated with a signal to noise ratio of 3, is close to 25 fmol (i.e. about 5000 intensity arbitrary units (a.u.)) of carbonyl adduct detected. With an injected volume of 5 μl , this LOQ corresponds to an LOD of about 5 nM, i.e. $0.22 \mu\text{g l}^{-1}$ for acetaldehyde or $0.29 \mu\text{g l}^{-1}$ for acetone or propionaldehyde. The LOD or LOQ can be compared very favorably with the ones obtained with more classical methods [10,11,14]. For instance, Gunz and Hoffmann [10] determined an LOD of 0.37 and $0.45 \mu\text{M}$ for HCHO and CH_3CHO , respectively, when using the DNPH method for the analysis of snow samples and our LOD for HCHO is of the same order as the one determined with the DDL fluorometric method for the analysis of this molecule in ice [12].

Acknowledgements

We are grateful to Susanne Preunkert for collecting snow and subsampling ice samples from Col du Dôme and Jean-Luc Jaffrezo for supplying snow samples from Summit. Funding for the experiment was provided by the PNCA program of the French National Research Center (CNRS).

References

- [1] R. Atkinson, Atmos. Environ. 24A (1990) 1.
- [2] A.P. Altshuller, Atmos. Environ. 27A (1993) 21.
- [3] D. Kotzias, C. Konidari, C. Sparta, in: G. Helas et al. (Eds.), Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, SPB Academic Publishing Amsterdam 1997, p. 67.
- [4] G. Reuss, W. Diesteldorf, O. Grundler, A. Hilt, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A11, VCH Publishers, New York, 1988, p. 619.
- [5] H.B. Singh, M. Kanakidou, P.J. Crutzen, D.J. Jacob, Nature 378 (1995) 50.
- [6] G.E. Likens, J.N. Galloway, Tellus 35B (1983) 16.
- [7] J.W. Munger, J. Collett Jr., B.C. Daube Jr., M.R. Hoffmann, Tellus 41B (1989) 230.
- [8] J.L. Collett Jr., B.C. Daube Jr., D. Gunz, M.R. Hoffmann, Atmos. Environ. 24A (1990) 1741.
- [9] A. Vairavamurthy, J.M. Roberts, L. Newman, Atmos. Environ. 26A (1992) 1965.
- [10] D. Gunz, M.R. Hoffmann, Atmos. Environ. 24A (1990) 1673.
- [11] Y. Lee, X. Zhou, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 749.
- [12] K. Fuhrer, A. Neftel, M. Anklin, V. Maggi, Atmos. Environ. 27A (1993) 1873.
- [13] T. Staffelbach, A. Neftel, B. Stauffer, D. Jacob, Nature 349 (1991) 603.
- [14] S. Dong, P.K. Dasgupta, Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 581.
- [15] S. Houdier, M. Legrand, D. Boturny, S. Croze, E. Defrancq, J. Lhomme, Anal. Chim. Acta 382 (1999) 253.
- [16] D. Boturny, A. Boudali, J.F. Constant, E. Defrancq, J. Lhomme, Tetrahedron 53 (1997) 5485.
- [17] S. Dong, P.K. Dasgupta, Environ. Sci. Technol. 20 (1986) 637.
- [18] S. Preunkert, D. Wagenbach, M. Legrand, C. Vincent, Tellus (1999), in press.
- [19] T.W. Greene, P.G.M. Wuts, in: Protective Groups in Organic Synthesis, 2nd Edition, Wiley, New York, 1991, p. 327.
- [20] F.S. Gibson, S.C. Bergmeier, H. Rapoport, J. Org. Chem. 59 (1994) 3216.
- [21] W.P. Jencks, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 475.
- [22] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Jr., in: Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques, Wiley, New York, 1986, p. 194.
- [23] M. Hutterli, Thesis, Physikalisches Institut, Universität Bern, 1999.
- [24] A.L. Sumner, P.B. Shepson, Nature 398 (1999) 230.
- [25] T.J. Kelly, D.L. Smith, J. Satola, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 81.
- [26] F. Maupetit, R.J. Delmas, Tellus 46B (1994) 304.
- [27] C. Kruisz, A. Berner, B. Brandner, in: P.M. Borellet et al. (Eds.), Proceedings of EUROTRAC Symposium 1992, SPB Academic Publishing, The Netherlands, 1993, p. 523.

Chapitre III

Formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone dans la neige de l'Arctique : Concentrations dans la neige, évolution et mécanismes d'incorporation

**Formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone dans la neige de
l'Arctique : concentrations dans la neige, évolution et mécanismes
d'incorporation**

Cette étude s'insérait dans le cadre d'une campagne de terrain internationale (ALERT 2000) qui a eu lieu à Alert (82° N, 62° O), dans l'Arctique Canadien (Figure III-1) dont le but était de comprendre les mécanismes de destruction de l'ozone troposphérique dans l'Arctique au moment du lever de soleil polaire. Avant d'exposer les résultats que nous avons obtenus en collaboration avec différents groupes impliqués dans cette campagne, nous allons présenter les motivations et objectifs de cette étude de terrain.

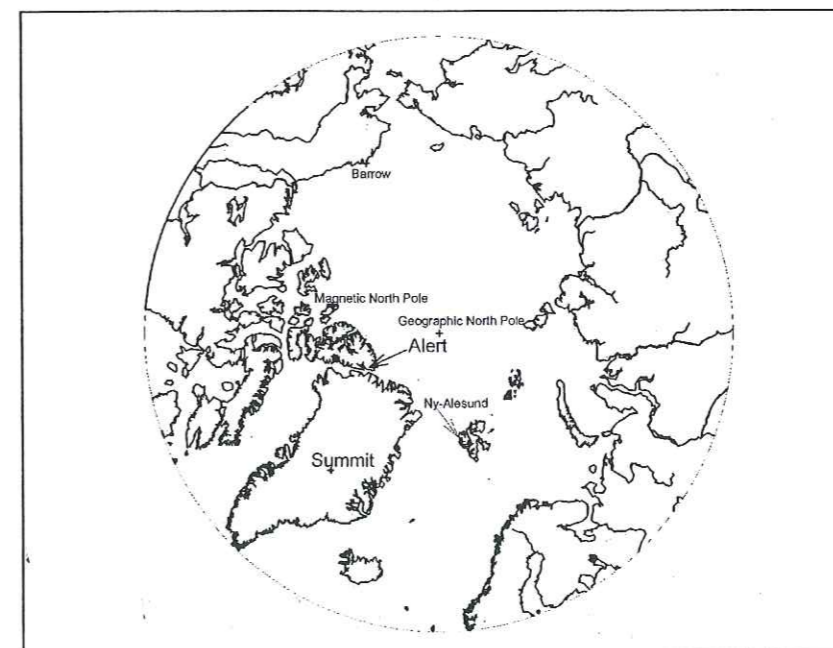


Figure III-1. Localisation du site d'Alert au sein de l'Arctique.

III.1. Préambule : la campagne ALERT 2000

Dans les années 80, la découverte de la destruction de l'ozone observée dans la couche limite marine de l'Arctique a commencé à intéresser les atmosphériciens. En effet, au printemps, à la période du lever de soleil polaire, il n'est pas rare que le rapport de mélange de l'ozone chute de son niveau normal (40 à 60 ppbv) jusqu'à 0.07 ppbv (Bottenheim et al., 2002), au niveau du sol et jusqu'à une hauteur de 1000 mètres (Figure III-2).

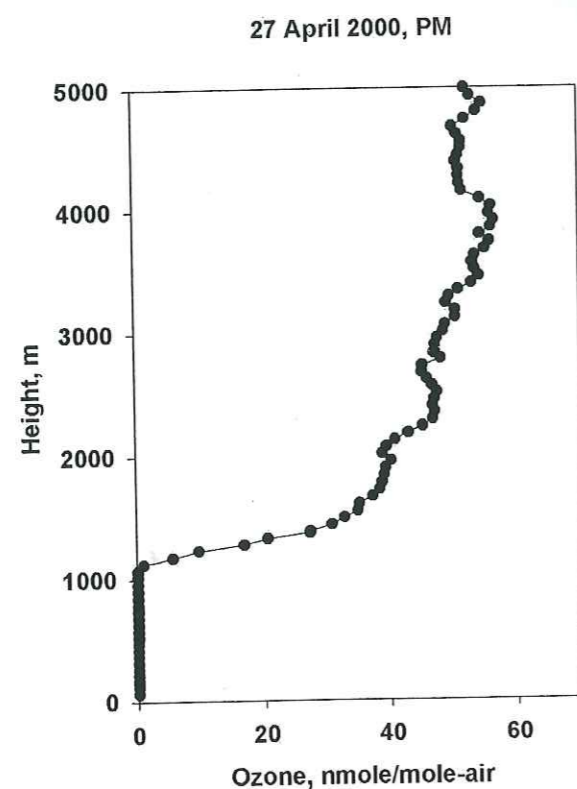
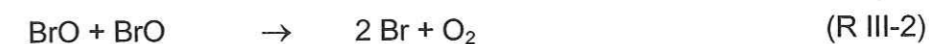
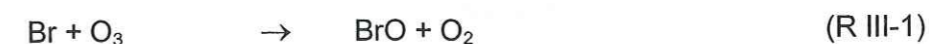


Figure III-2. Profil vertical d'ozone lors d'un épisode de destruction montrant la disparition totale de ce gaz sur 1100 m d'épaisseur. L'ozone ne retrouve sa concentration normale que vers 1500 m.

Depuis cette découverte, plusieurs campagnes de terrain ont eu lieu à Alert pour étudier ce phénomène et comprendre les mécanismes mis en jeu dans cette destruction de l'ozone. S'il reste quelques zones d'ombre sur l'initiation de ces réactions, la chimie mise en jeu dans la destruction de l'ozone est maintenant globalement bien comprise.

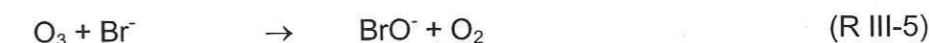
L'explication de ce phénomène fait appel à des réactions en chaîne impliquant Br et BrO (Barrie et al., 1988 ; Jobson et al., 1994 ; Hausmann et Platt, 1994) selon les réactions :



Les radicaux Br sont issus de la photolyse de Br₂ et BrCl (Foster et al., 2001 ; Sumner et al., 2002) :



Br₂ et BrCl sont quant à eux suspectés d'être formés par une chimie hétérogène à la surface de la glace (Spicer et al., 2002) :



Les réactions en chaîne (R III-1) et (R III-2) sont particulièrement efficaces car elles régénèrent le radical Br qui est consommé dans la destruction de O₃. On évalue l'efficacité d'une réaction en chaîne par une notion appelée « Longueur de chaîne » que l'on peut de façon simpliste se représenter par le nombre de molécules de O₃ qu'un atome de Br va détruire avant d'être lui-même éliminé par des réactions parasites. Les réactions d'élimination sont appelées des réactions de terminaison, et la longueur de chaîne est en fait plus rigoureusement définie comme le rapport entre la vitesse de propagation et la somme des vitesses de terminaison. Parmi les réactions de terminaison, celles avec les aldéhydes (Réaction III-9) sont suspectées d'être importantes puisque l'on a observé de fortes concentrations en composés carbonylés en période de destruction d'ozone (Sumner et al., 1999 ; Barrie et al., 1988 ; Yokouchi et al., 1994).



Les concentrations élevées en carbonyles pendant les épisodes de destruction d'ozone vont également perturber la chimie atmosphérique puisqu'ils sont une source de radicaux dans l'atmosphère (cf Chapitre I).

On voit donc que l'importance des aldéhydes est double en région polaire :

- (1) Ils sont à l'origine de réactions de terminaison du processus de destruction en chaîne de l'ozone. Ils vont donc partiellement gouverner la chimie de l'ozone dans ces régions.
- (2) Comme on l'a vu au chapitre I, dans les régions où la production de radicaux OH par la photolyse de l'ozone est ralentie, les aldéhydes, et dans une moindre mesure les cétones, vont être une des sources principales de OH et donc avoir un impact fort sur la capacité oxydante de l'atmosphère.

Il est donc important de comprendre pourquoi dans les zones recouvertes de neige les composés carbonyles ont des concentrations atmosphériques supérieures à celles prédites par les modèles. Une des explications actuelles est leur émission par le manteau neigeux. En effet, Sumner et Shepson (1999) et Hutterli et al. (1999) ont observé un flux de formaldéhyde allant du manteau neigeux vers l'atmosphère. Leur interprétation de ce flux est différente : Sumner et Shepson considèrent que le formaldéhyde est produit par photolyse ou par oxydation de matière organique localisée dans le manteau neigeux et Hutterli et al. expliquent ces fortes concentrations par un relargage de formaldéhyde par les couches de surface du manteau neigeux par des processus physiques (la désorption est liée à une augmentation de température). Pour quantifier correctement ces flux du manteau neigeux vers l'atmosphère, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'incorporation de ces espèces dans les cristaux de neige.

D'une manière plus générale, comprendre la chimie atmosphérique au dessus des zones recouvertes de neige et en particulier les processus mis en jeu dans les épisodes de destruction d'ozone requiert d'étudier de nombreux composés chimiques qui interagissent indirectement avec l'ozone. Concernant l'étude des aldéhydes et des cétones, leur émission par le manteau neigeux augmente le nombre de paramètres à mesurer pour comprendre leurs sources : la température de l'air et de la neige, l'humidité de l'air, la microphysique de la neige et le flux solaire.

Tenant compte de cette complexité, les principaux objectifs de cette campagne de terrain étaient donc :

- déterminer les profils de concentration en ozone dans la couche limite et l'influence de paramètres météorologiques (température, stabilité de l'atmosphère...).
- confirmer la production de Br₂ et BrCl par des réactions de chimie hétérogène.
- caractériser la physique et la microphysique du manteau neigeux : stratigraphie, densité, perméabilité et surtout la surface spécifique¹ de la neige pour quantifier la vitesse des processus d'échange entre la neige et l'atmosphère.
- mesurer le flux solaire pour pouvoir quantifier la photochimie.
- étudier les processus d'échange entre la neige et l'atmosphère pour des espèces comme Br₂, O₃, NO et NO₂, les VOCs, et les composés carbonyles. Toutes ces espèces sont susceptibles de modifier la capacité oxydante de l'atmosphère et donc le temps de vie de toutes les espèces atmosphériques.
- étudier le rôle du manteau neigeux dans la production et la destruction de ces espèces et estimer leurs flux entre le manteau neigeux et l'atmosphère.

Nous nous sommes attachés à étudier l'impact du manteau neigeux sur les concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde mesurées dans l'atmosphère. Pour ce faire, nous avons mesuré les concentrations en formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone dans la neige. Grâce à

¹ Surface totale accessible au gaz par gramme de neige exprimée en cm²/g

des collaborations avec des laboratoires américains et canadiens qui effectuaient des mesures en phase gazeuse, nous avons pu établir la répartition air-neige de ces composés. Nous avons également effectué des suivis de concentrations dans différentes couches de neige en fonction du temps pour comprendre l'évolution temporelle de ces composés dans le manteau neigeux. La collaboration avec d'autres personnes du laboratoire, qui ont effectué les mesures de microphysique du manteau neigeux, nous a permis de formuler des hypothèses sur les mécanismes d'incorporation des composés carbonylés dans la neige et sur les processus d'échange avec l'atmosphère.

L'ensemble de ces résultats est présenté sous forme d'articles publiés dans Atmospheric Environment. Le premier concerne l'étude du formaldéhyde et le second est consacré à l'acétaldéhyde et l'acétone.

III.2. Article : Formaldehyde in the Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack

Cet article présente les résultats des mesures du formaldéhyde dans la neige à Alert. Ces mesures ont été couplées aux mesures atmosphériques du formaldéhyde à la fois pour établir la répartition air-neige de ce composé dans l'arctique mais aussi pour interpréter les évolutions de concentrations dans le manteau neigeux. Des observations de la microphysique du manteau neigeux ainsi que les données météorologiques ont été utilisées pour interpréter ces évolutions en terme de mécanisme d'incorporation et d'échange du formaldéhyde entre la neige et l'atmosphère.

Mon travail sur le terrain a consisté à réaliser les mesures des concentrations dans la neige en formaldéhyde pendant l'hiver en utilisant la méthode analytique décrite dans le chapitre précédent.



Formaldehyde in Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack

Sébastien Perrier^a, Stéphan Houdier^a, Florent Dominé^{a,*}, Axel Cabanes^a,
Loïc Legagneux^a, Ann Louise Sumner^b, Paul B. Shepson^b^a CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, BP 96, 54 rue Molière,
38042 Saint Martin d'Hères Cédex, France^b Department of Chemistry and Earth and Atmospheric Science, Purdue University, 1393 Brown Building,
West Lafayette, IN 47907-1393, USA

Received 12 June 2001; received in revised form 17 September 2001; accepted 11 January 2002

Abstract

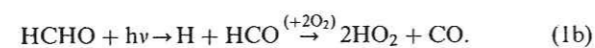
Formaldehyde was measured in the seasonal snowpack near Alert (Ellesmere Island 82.5°N, 62.3°W) during both winter and spring campaigns of ALERT2000. The time evolution of formaldehyde (HCHO) concentrations in fresh snow was monitored. Since snow metamorphism induces evaporation and condensation of both ice and its solutes, the evolution of snow microphysics was also studied. Simultaneous monitoring of the partial pressures of HCHO allowed the estimation of the partitioning of HCHO between the snowpack and the atmosphere. Assuming exchange layer thicknesses of 300 and 14 m during winter and spring, respectively, we calculated that over 80% of the total amount of HCHO in the (exchange layer + snow) system was in the snowpack. Snow is thus an important potential source of HCHO to the atmosphere. The mechanism of incorporation of HCHO in snow crystals must be known to understand its kinetics of exchange with the atmosphere. Tests were performed to determine whether HCHO was adsorbed on the ice surface, or dissolved in the ice crystalline lattice. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Formaldehyde; Snow; Ice; Diffusion; Adsorption

1. Introduction

Increasing evidence indicates that reactive gases such as formaldehyde and NO_x are emitted from the snowpack to the atmosphere (e.g. Sumner and Shepson, 1999; Honrath et al., 1999; Jones et al., 2001). This partly explains why atmospheric chemistry over snow-covered surfaces cannot be simulated by models using gas-phase processes only (De Serves, 1994; Sander et al., 1997). The photolysis of formaldehyde (HCHO) produces 2 oxidizing radicals, (reaction (1b)) and the contribution of this process to the oxidizing capacity of the atmosphere can be important in polar regions,

where the usual source of OH, production from ozone photolysis, is reduced because of low solar flux and absolute humidity.



The emission of HCHO by snow will thus affect the atmospheric lifetime of numerous species, and determining the physical and chemical processes involved is necessary for an adequate representation of polar tropospheric chemistry. To contribute to this understanding, we have conducted simultaneous measurements of HCHO in the snow and in the atmosphere during the ALERT2000 campaign. Our snow studies focused on surface layers, whose microphysics were also

*Corresponding author. Tel.: +33-476-82-42-69.
E-mail address: florent@glaciog.ujf-grenoble.fr
(F. Dominé).

studied to elucidate the interplay between physical processes and chemical evolution.

These studies were performed at Canadian Forces Station Alert, Nunavut, Canada (82.5°N, 62.3°W) during two intensive campaigns: the winter (dark) intensive from 31 January to 24 February 2000 and the spring (light) intensive from 8 April to 1 May 2000.

2. Experimental methods

2.1. Snow-phase HCHO analyses

All measurements were conducted from 8 to 20 February (winter campaign) and from 12 April to 1 May (spring campaign). Analyses were performed in the far transmitter building (FTX), located on a plateau approximately 180 m a.s.l. and 5.4 km SW of the Alert base. The main snow sampling site was located 300 m SE of the FTX and is hereafter identified as site A. Sampling was conducted at several spots having similar stratigraphies and within a few meters of each others. Some samples were collected 10 m South of the FTX (hereafter: FTX site).

The snow stratigraphies at site A during the winter and spring campaigns are detailed in Dominé et al. (2002), and are briefly described here. The thickness, density and mean concentration of each snow layer is reported in Table 1. On 8 February, the layer nearest the ground (layer 1W) consisted of 5–15 cm of depth hoar, i.e. large faceted crystals, often cup-shaped. Above this layer was a hard to very hard (a pencil could not

penetrate it) wind-packed layer 10–25 cm thick (layer 2W). Two recently deposited fresh snow layers were present at the surface of the snowpack. The first one was discontinuous, and was deposited on 3 February (layer 3W) under moderate wind speeds, and formed accumulations in hollows and in the lee of Sastrugi. It was made up of submillimetric columns and bullet combinations, hereafter referred to as diamond dust. Another layer fell on 7 February under calm conditions and formed a continuous diamond dust layer (layer 4W), with most crystals being much smaller than those of the 3 February layer, as detailed in Cabanes et al. (2002). Surface hoar grew continuously over this layer, until it was wind-blown on 22 February. Surface hoar and the 7 February diamond dust were sampled together, as separate sampling was not possible.

During the spring, the depth hoar (1S) and hard wind-packed (2S) layers observed in the winter (layers 1W and 2W) were still clearly visible, and no visible change in these layers had taken place over 2 months time. A soft discontinuous layer was present above the hard winter layer but was absent in about 20% of the sampling pits (layer 3S). Above this soft layer was a wind-packed layer (layer 4S), not quite as hard as the lower winter layer (a finger could penetrate it with difficulty). For this reason, it will be referred to as a semi-hard layer. Three thin layers were present near the surface. Crystal shapes of the lowest one (loose, layer 5S) suggested that this layer was deposited several days to 2 weeks before our arrival on 8 April (Dominé et al., 2002). The middle layer (layer 6S) was discontinuous and formed an easily breakable crust. These thin subsurface layers were

Table 1
Total HCHO in the winter snowpack, before 22 February and in the spring snowpack before 25 April, when layer 8S formed (see text)

Snowlayer	Layer number	Thickness (cm)	Density	[HCHO] _{snow} (ppbw)	HCHO snowpack loading (ng/cm ²)	Contribution (%)
<i>Winter Snowpack</i>						
7 February	4W	1	0.08	12.5	1	2.58
3 February	3W	1.5	0.15	8	1.8	4.64
Hard	2W	15	0.48	4.7	33.84	87.32
Depth hoar	1W	8	0.22	1.2	2.112	5.45
Total		25.5			38.8	100
<i>Spring snowpack</i>						
13–14 April	7S	0.3	0.16	6.5	0.31	0.52
Crusted snow	6S	1	0.16	7	1.12	1.86
Loose snow	5S	1.5	0.16	6.5	1.56	2.59
Semi-hard	4S	10	0.4	6.2	24.8	41.24
Soft	3S	5	0.3	6.2 ^a	9.3	15.47
Hard	2S	12	0.48	3.5	20.16	33.53
Depth hoar	1S	8	0.2	1.8	2.88	4.79
Total		37.8			60.1	100

^aNot measured: assumed to be the same as in the semi-hard layer.

covered by a thin diamond dust layer (layer 7S), that precipitated in 2 events on 13 and 14 April. This top layer grew in thickness with the progressive formation of surface hoar until it was wind-blown on 25 April. Again surface hoar and the underlying layer were sampled together. Rimed dendritic snow fell between 25 and 28 April (layer 8S), under strong northerly winds.

HCHO was measured every one or two days in surface layers (3W, 4W, 7S and 8S) as rapid exchange of gases can occur with the atmosphere (Hutterli et al., 1999). Measurements were less frequent for aged snow layers, whose concentrations were more stable. To evaluate possible snow heterogeneity, snow was sampled in triplicate. Values reported here are the mean, and error bars are the standard deviations. Snow was collected with a stainless-steel spatula and stored in 100 ml Duran glass bottles with polypropylene caps (Schott, Mainz, Germany), a few hours before being analyzed using DNSAOA derivation with fluorescence detection after HPLC separation of the different aldehyde adducts (Houdier et al., 2000). Formaldehyde concentrations in the snow ($[HCHO]_{\text{snow}}$) are reported in parts per billion by weight (ppbw). The detection limit is 0.3 ppbw or better, and the precision is estimated at 10%.

2.2. Other methods

Gas-phase HCHO measurements were conducted using a continuous flow injection analysis system (Fan and Dasgupta, 1994) as described by Sumner et al. (2002). Data are reported in parts per trillion by mole (pptv) and are symbolized here as P_{HCHO} . We measured the specific surface area (SSA) of snow by CH_4 adsorption at liquid nitrogen temperature (77.15K) using a volumetric method, as detailed in Hanot and

Dominé (1999) and Dominé et al. (2001, 2002). In practice, we measured the adsorption isotherm of CH_4 on the snow sample, to which a BET treatment is applied to extract the snow SSA (Dominé et al., 2001). To understand the evolution of the snow SSA, we also studied the changes in snow crystal morphology associated with snow metamorphism, using photomicrographs (Cabanes et al., 2002).

3. Results

3.1. Aged snow layers

Two aged snow layers were observed in February: depth hoar (1W) and hard wind-packed (2W). During spring, two other layers which deposited between winter and spring were classified as aged snow layers: soft (3S) and semi-hard layer (4S). Formaldehyde concentration was not measured in this soft layer.

The formaldehyde concentrations measured in aged layers are reported in Table 2. Concentrations measured in depth hoar (layers 1W and 1S) are spatially homogeneous as shown by the small standard deviations. Winter and spring concentrations are comparable and reinforce the theory that this layer is very homogeneous and stable in time. This is probably due to the depth hoar formation mechanism, in which strong water vapor fluxes (Marbouty, 1980) remobilize and homogenize volatile species. The hard wind-packed layer (2W and 2S) was formed by different precipitation and wind-blowing events (Dominé et al., 2002), which resulted in a high density and low permeability (Albert et al., 2002). This impeded exchanges within this layer and with the atmosphere, likely explains its heterogeneity after two or more months of aging. These

Table 2
HCHO concentrations in aged snow and surface hoar

Snow type	Layer number	Site	Sampling date	$[HCHO]_{\text{snow}}$ (ppbw)	S.D.
Hard	2W	A	9 February	4.7	0.8
Depth hoar	1W	A	10 February	1.2	0.1
Depth hoar	1W	A	13 February	1.4	0.2
Semi-hard	4S	A	13 April	5.9	0.22
Semi-hard	4S	A	13 April	6.2	0.14
Semi-hard	4S	A	20 April	7.5	2
Hard	2S	A	13 April	4.2	0.27
Hard	2S	A	13 April	2.7	0.12
Depth hoar	1S	A	20 April	1.8	0.06
Winter hoar frost	---	Guy wires of antennas	16 February	12.1	0.53
Winter hoar frost	---	Guy wires of antennas	19 February	9.5	0.24
Winter hoar frost	---	Guy wires of antennas	20 February	9.1	0.09
Spring surface hoar	---	Teflon sheet	24 April	6.9	0.44

suggestions are supported by measurements of ions and acetaldehyde (Dominé et al., 2002; Houdier et al., 2002), that are also heterogeneous. Semi-hard layer (4S) concentrations are in the range of 5.9–7.5 ppbw with a large standard deviation, which indicates a spatial heterogeneity caused by the same mode of formation as the hard wind-packed layer. $[HCHO]_{\text{snow}}$ in aged snow layers was similar in winter and spring, and exchanges of HCHO with the atmosphere between the 2 campaigns were probably limited.

3.2. Surface snow layers

The evolution of $[HCHO]_{\text{snow}}$ in surface layers is reported in Figs. 1–3. Interpretation of these data is facilitated by the use of P_{HCHO} and snow (SSA) values, that are also reported in the figures, whenever available.

$[HCHO]_{\text{snow}}$ in the 3 February layer (3W) (Fig. 1, top) decreased by more than a factor 2 between 9 and 12 February (from 13.3 to 5.5 ppbw). After this decrease, $[HCHO]_{\text{snow}}$ increased to about 8 ppbw and then showed only small variations around this value. The specific surface area of snow decreased by about a factor of 1.6 during this period.

$[HCHO]_{\text{snow}}$ in the 7 February layer (4W) (Fig. 1, bottom) displayed only small variations around a mean value of 13 ppbw, while snow SSA decreased by a factor of 2.5. While the gas-phase February HCHO data are somewhat sparse, they show a slow increase from about 150 to 200 pptv between 15 and 21 February, with

variations up to 100 pptv. Surface hoar became visible on the snow on 16 February and represented about 50% of the mass of the 4W layer on 20 February. Since it was not possible to sample the surface hoar without the 7 February diamond dust, we measured the composition of the hoar frost that formed on guy wires near the site A. Hoar frost was growing faster than surface hoar and its composition could be different, but Table 2 shows that hoar frost concentrations are similar to those of the 7 February layer (4W).

In Fig. 2 top, we report the evolution of $[HCHO]_{\text{snow}}$ of the 13–14 April (7S) snowfall. We observe a decrease from 12.5 to 6.5 ppbw between 15 and 22 February, while snow SSA also decreased by a factor of 2. P_{HCHO} measurements do not show any trend, with variations around a mean value of 200 pptv. Surface hoar formed on this layer represents more than 80% of the layer mass on 19 April (Cabanes et al., this issue). To sample surface hoar separately, a Teflon sheet was placed down on the snowpack. On 24 April, $[HCHO]$ in surface hoar from the sheet was 6.9 ppbw (Table 2). To search for a possible diel cycle in $[HCHO]_{\text{snow}}$, intensive snow sampling was conducted at the FTX site starting on 18 April with 6 samples collected within 26 h. A decrease by a factor of 1.1 was observed during this period, while P_{HCHO} showed much larger variations indicative of a diel cycle (Grannas et al., 2002).

A decrease in $[HCHO]_{\text{snow}}$ was also observed for the 25–28 April snowfall (8W) from 6.5 to 4 ppbw within 2 days while SSA decreased to a third (Fig. 2, bottom). During this period, P_{HCHO} decreased from 250 pptv on April 26 to 50 pptv on April 28 with a sharp excursion to 380 pptv on April 27. This decrease was attributed to active halogen chemistry (Bottenheim et al., 2002; Sumner et al., 2002). P_{HCHO} recovered slowly to 150 pptv on 1 May.

HCHO concentrations in the crusted and loose surface snow layers (5S and 6S) were monitored from 12 to 22 April and are reported in Fig. 3. Contrary to the other surface layers analyzed during this period, both these layers were already several days to a few weeks old at the time of analysis. $[HCHO]_{\text{snow}}$ values were stable around a mean value of 7 ppbw for crusted snow and 6.5 ppbw for loose snow. SSA of the crusted snow (6S) decreased by a factor of 1.3 between 15 and 20 April. Only 2 values of SSA of the loose snow (5S) were measured, and they were very similar. As mentioned for layer 7S, P_{HCHO} values show no meaningful trend.

In summary, during spring, $[HCHO]_{\text{snow}}$ values decreased after deposition and reached a steady state. These steady-state concentrations were similar to those measured in the subsurface layers (5S and 6S, Fig. 3) which were deposited several days to weeks before the beginning of the spring campaign and had a stable $[HCHO]_{\text{snow}}$. During winter, the evolution is

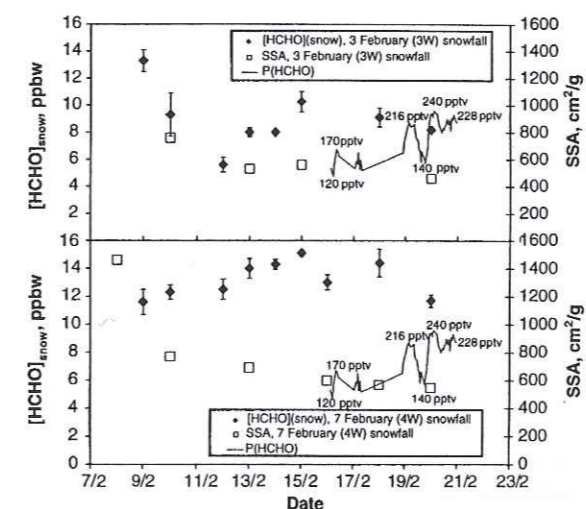


Fig. 1. $[HCHO]_{\text{snow}}$ (full symbols) and specific surface area (SSA, open symbols) for the 3 February snowfall (3W layer, top panel) and for the 7 February snowfall (4W, bottom panel). Samples were collected at site A. P_{HCHO} is represented by solid line.

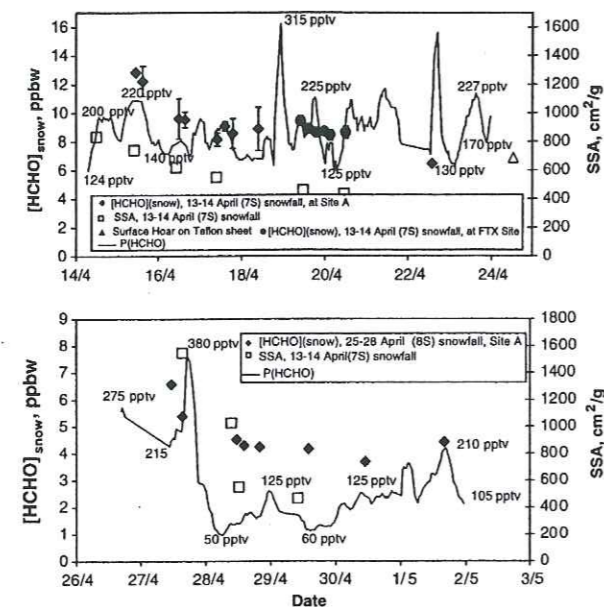


Fig. 2. $[HCHO]_{\text{snow}}$ (full symbols), and specific surface area (SSA, open symbols) for the 13–14 April snowfall (7S layer, top panel), and for the 25–28 April snowfall (8S layer, bottom panel). Samples were collected at site A. P_{HCHO} is represented by the solid line.

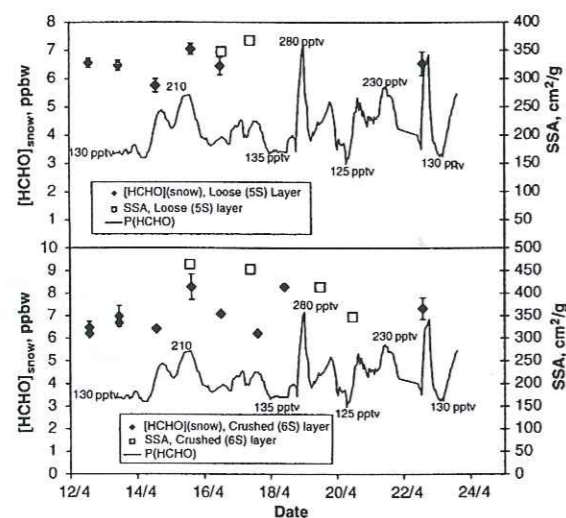


Fig. 3. $[HCHO]_{\text{snow}}$ (full symbols), specific surface area (SSA, open symbols) for the loose snow layer (5S layer, top panel) and for the crushed layer (6S layer, bottom panel). Samples were collected at site A. P_{HCHO} is represented by the solid line.

different: the very surface layer (4W) showed stable $[HCHO]_{\text{snow}}$ (Fig. 1, bottom), while the other surface layer (3W, Fig. 1, top) does show a decrease, but significant variations seem to precede a stabilization of $[HCHO]_{\text{snow}}$ to a lower value.

4. Discussion

4.1. Potential impact of the snowpack

Our data show that $[HCHO]_{\text{snow}}$ can evolve after deposition. The concentration decrease observed during spring is consistent with summer observations at Summit, Greenland of Hutterli et al. (1999), who attributed the decrease of HCHO to release to the atmosphere by physical processes: adsorption/desorption from the ice surface. In winter and spring, a similar trend was observed for acetaldehyde (Houdier et al., 2002).

If this is indeed the case, then snow does affect atmospheric composition. Release of HCHO from the snowpack will have a larger impact on P_{HCHO} in winter, as the HCHO lifetime is about 160 days (De Serves, 1994). The effect will be less visible in the spring, when the lifetime is ~ 6 h. (Grannas et al., 2002). Spring data suggest that release on a timescale of a few days is possible. However, the 7 February (4W) layer data show that release on short timescales is not always observed. Release on longer timescales appears possible, as deeper, warmer layers had much lower concentrations than fresh surface layers: a decrease by a factor of 10 decrease was observed between the very surface and the bottom of the snowpack, where temperature was about 10°C higher. To evaluate the impact of snow on atmospheric chemistry, we first quantify the partitioning of HCHO between the snow and the atmosphere and then evaluate

the kinetics of exchange with the atmosphere. This requires the knowledge of the incorporation mechanisms involved.

4.2. Formaldehyde snow/atmosphere partitioning

The mean formaldehyde mass per unit surface was calculated for each snow layer, using the density, thickness (Dominé et al., 2002) and mean $[HCHO]_{\text{snow}}$. The results are reported in Table 1. The total formaldehyde loading of the snowpack during winter and spring are 38.8 and 60.1 ng cm^{-2} , respectively.

The partitioning of formaldehyde between the snow and the exchange layer can be calculated. With a lifetime of 160 days in winter, HCHO can homogenize throughout the boundary layer. Guimbaud et al. (2002) use a boundary layer height of 400 m in spring. We estimate that in winter, the greater atmospheric stability will reduce this height to 300 m. In spring, the lifetime of HCHO is only 6 h. With an eddy diffusivity coefficient of $K_z = 95 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Guimbaud et al., 2002), emitted HCHO is destroyed at 14 m height. We then use an exchange layer height of 14 m. In the absence of vertical profiles, P_{HCHO} is assumed to be homogeneous in the mixing layer and we used 200 and 150 pptv as mean values for winter and spring, respectively. We calculated that 80.7% and 99.5% of the total formaldehyde were located in the snow during winter and spring, respectively. The snowpack does act as a HCHO reservoir, but only 7% and 5% of the total load of HCHO is located in the surface layers during winter and spring, respectively.

4.3. Possible incorporation mechanisms of HCHO in snow

HCHO in snow can be incorporated either by (i) adsorption onto the surface of snow crystals, (ii) dissolution into the ice volume, or (iii) a combination of both (Bales and Choi, 1996; Dominé et al., 1995; Dominé and Thibert, 1996; Thibert and Dominé, 1997, 1998).

4.3.1. Adsorption on the surface of ice crystal

If HCHO is adsorbed on the surface of snow crystals, then $[HCHO]_{\text{snow}}$ should be determined by temperature (T), P_{HCHO} , and the surface of snow accessible to gases i.e. snow SSA. Adsorption of molecules like aldehydes or ketones on ice are expected to occur via physisorption, and adsorption energies must be low or moderate (Schaff and Roberts, 1998; Picaud et al., 2000). Equilibration with the atmosphere should then occur on short timescales (less than a day). The HCHO mole fraction in snow (X_{HCHO}) should follow Eq. (1):

$$X_{HCHO} = A \times SSA \times (P_{HCHO})^{1/n} \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{nRT}\right), \quad (1)$$

where A is a constant, n the number of entities created by the adsorption of a molecule of HCHO on the ice surface (Thibert and Dominé, 1997), and ΔH_{ads} the adsorption enthalpy of HCHO on ice.

4.3.2. Dissolution in the volume of ice crystals

Formaldehyde can dissolve in ice to form a solid solution, that can be in thermodynamic equilibrium with the atmosphere, or on the contrary, its concentration can be determined by kinetic processes (Dominé et al., 1995; Dominé and Thibert, 1996). If snow-phase HCHO is in equilibrium, then its mole fraction can be expressed as a function of P_{HCHO} and T as in Eq. (2) (Thibert and Dominé, 1997, 1998):

$$X_{HCHO} = A' \times (P_{HCHO})^{1/n'} \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{sub}}}{n'RT}\right), \quad (2)$$

where A' is a constant and ΔH_{sub} is the partial molar enthalpy of sublimation of formaldehyde from ice and n' is the number of entities or defects created in the ice lattice. Changes in P_{HCHO} and temperature after formation of the crystals will result in a change in the equilibrium conditions, which will lead to exchanges with the atmosphere by solid-state diffusion.

If $[HCHO]_{\text{snow}}$ is governed by kinetic processes, then X_{HCHO} at the moment of incorporation will be determined by the relative number of HCHO and H_2O molecules that hit and stick to the ice surface (Dominé et al., 1995; Dominé and Thibert, 1996) given by Eq. (3):

$$X_{HCHO} = \frac{P_{HCHO} \alpha_{HCHO} \sqrt{M_{\text{H}_2\text{O}}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{M_{HCHO}}}, \quad (3)$$

where α and M are the mass accommodation coefficients on ice and the molar masses. In both situations, equilibration with the atmosphere will proceed via solid-state diffusion. Note that sublimation/condensation cycles during metamorphism may also lead to exchanges with the atmosphere, as solute fluxes will accompany H_2O fluxes, but these exchanges will not necessarily drive $[HCHO]_{\text{snow}}$ towards equilibrium.

The timescale for metamorphism is on the order of several days to a few weeks (Cabanes et al., 2002). Evaluating the timescale for diffusion requires the knowledge of the diffusion coefficient of HCHO in ice, D , which has never been measured. Those of HCl and HNO_3 (Thibert and Dominé, 1997, 1998) and the self-diffusion of water in ice (Hobbs, 1974) have been measured and are in the range 10^{-12} – $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for the temperatures of interest here, and we assume that D falls within this range. The diameter of the columns and bullets of the snow falls of 3 and 7 February (3W and 4W), and of 13–14 April (7S), is $< 100 \mu\text{m}$, (Dominé et al., 2001; Cabanes et al., 2002) and they are hollow, so that the diffusion distance for equilibration, x , is about $30 \mu\text{m}$. The time constant for diffusion, given as $t = x^2/D$, is then 1–100 days, depending on the value

of *D*. Equilibration can therefore be expected to be much longer when volume processes are involved than if surface processes alone are involved.

4.4. Investigation of incorporation mechanisms of formaldehyde in snow

4.4.1. Adsorption

Since the correct value for *n* is not known, the values *n* = 1 and 2 were tested in Eq. (1). If formaldehyde is adsorbed on the snow surface, then assuming linear adsorption isotherms, $\ln[X_{\text{HCHO}}/(\text{SSA} \times P_{\text{HCHO}})]$ should depend linearly on $1/T$. Since exchanges with the atmosphere are expected to occur on short timescales, 24 h-averaged P_{HCHO} was used in the calculation when data were available. For early February, we used $P_{\text{HCHO}} = 150$ pptv. Since snow SSA was not measured as often as HCHO in snow, we interpolated the missing values from those measured by Cabanes et al. (2002). Temperatures were averaged over the hour preceding the snow sampling time.

Fig. 4, top shows that there is no correlation between $1/T$ and $\ln[X_{\text{HCHO}}/(\text{SSA} \times P_{\text{HCHO}})]$ for *n* = 1. The same null result was found for *n* = 2. Although we had to make several assumptions and approximations for this calculation, we then conclude that adsorption is not the dominant mechanism of incorporation of formaldehyde in ice crystals.

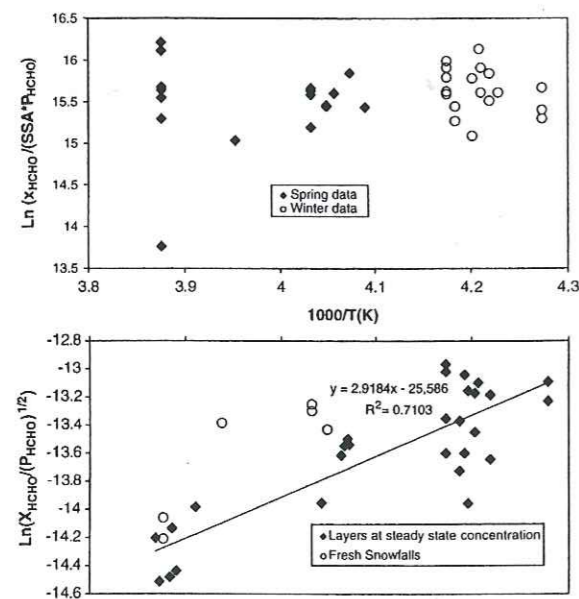


Fig. 4. Arrhenius-type plot to test the adsorption hypothesis. We used *n* = 1 in Eq. (1) (top panel) and Arrhenius-type plot to test the solid solution at thermodynamic equilibrium hypothesis. We used *n*' = 2 in Eq. (2) (bottom panel).

4.4.2. Solid solution at thermodynamic equilibrium (SSE)

This hypothesis was tested using Eq. (2) by plotting $\ln(X_{\text{HCHO}}/P_{\text{HCHO}})$ as a function of $1/T$ (Fig. 4, bottom). As in the case of adsorption, we used *n*' = 1 and 2 in the calculations. If formaldehyde is incorporated at thermodynamic equilibrium, the plot must be linear and the slope is $\Delta H_{\text{sub}}/R$ or $\Delta H_{\text{sub}}/(2R)$, respectively. Since solid-state diffusion, which is the equilibration process involved here, takes place on long timescales, we used only $[\text{HCHO}]_{\text{snow}}$ steady-state values (black diamonds). P_{HCHO} and *T* were 24 h-averaged and a value of 150 pptv was used for early February. For both values of *n*', a trend was clearly visible: the correlation coefficients are 0.6 for *n*' = 1 ($\Delta H_{\text{sub}} = 24$ kJ mol⁻¹) and 0.71 for *n*' = 2 ($\Delta H_{\text{sub}} = 48.5$ kJ mol⁻¹). Thibert and Dominé (1997, 1998) observed that, for HCl and HNO₃, partial molar enthalpies of evaporation from water, ΔH_{evap} , and partial molar enthalpies of sublimation from ice, ΔH_{sub} , were fairly similar in value. For instance, they measured $\Delta H_{\text{sub,HCl}} = 63.7$ kJ mol⁻¹ (Thibert and Dominé, 1997), whereas $\Delta H_{\text{evap}}(\text{HCl})$ was about 74 kJ mol⁻¹ (Fritz and Fuget, 1956). It is thus interesting that the value for *n*' = 2 of ΔH_{sub} is fairly similar to the partial molar enthalpy of evaporation of HCHO determined by Betterton and Hoffmann (1988): $\Delta H_{\text{evap}} = 59.8 \pm 1.8$ kJ mol⁻¹. This suggests that the incorporation of HCHO in an SSE with *n*' = 2 is reasonable. It is implied that when *n*' = 2 formaldehyde forms 2 entities in ice. Dissociation of formaldehyde in the ice lattice appears unlikely and we therefore suggest that HCHO creates a defect in the ice lattice. HCHO is a larger molecule than H₂O, and a disruption of the crystalline lattice is indeed expected. However, *n*' need not be an integer, while other reasonable values could be tested.

In Fig. 4, bottom, the open circles are calculations for fresh snowfalls. Although only a few data points are available, they do not appear to fit the same curve and are all above the least-squares-fit line, which suggests supersaturation. For fresh snow layers, the hypothesis of a solid solution with concentrations governed by kinetic processes can therefore be tested.

4.4.3. Solid solution governed by kinetics processes

Eq. (3) was used to test whether $[\text{HCHO}]_{\text{snow}}$ in fresh snow was determined by condensation kinetics. Since α_{HCHO} is unknown, we calculated the ratio $\alpha_{\text{HCHO}}/\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ for different fresh snow layers, hoar frost and surface hoar. Assuming as a first approximation, that this ratio is independent of temperature in this range, it should not be dependent on snow layer. $P_{\text{H}_2\text{O}}$ values during the formation of the 7 February and 25–28 April snowfalls were determined using relative humidity and temperature-vertical profiles (Cabanes et al., 2002). $P_{\text{H}_2\text{O}}$ values for hoar formation were calculated using the ambient air

Table 3
Determination of $\alpha_{\text{HCHO}}/\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ to test the existence of a kinetic solid solution

Layer	7 February sampled on 9-02	Winter SH sampled on 16-02	Spring SH sampled on 23-04	Dendritic snowfall sampled on 27-04 at 11h30
$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa)	36.5	20	63	163
P_{HCHO} (Pa)	1.50×10^{-5}	1.50×10^{-5}	1.80×10^{-5}	2.40×10^{-5}
[HCHO] (ppbw)	11.8	12.1	6.9	6.6
X_{HCHO} (mol/mol)	7.08×10^{-9}	7.26×10^{-9}	4.14×10^{-9}	3.96×10^{-9}
$\alpha_{\text{HCHO}}/\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	2.22×10^{-2}	1.25×10^{-2}	1.87×10^{-2}	3.47×10^{-2}

temperature. Since HCHO vertical profiles were not available, P_{HCHO} was assumed to be the same at the ground and at the height of formation of the snow crystals. The calculated $\alpha_{\text{HCHO}}/\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ratios, reported in Table 3, are all within a factor of 3 of each other. Considering the various experimental uncertainties, particularly on P_{HCHO} and X_{HCHO} just after deposition, and the probable dependence of this ratio on temperature, we conclude that these data are compatible with HCHO in fresh snow being incorporated in the ice volume and its concentration being governed by kinetic processes.

4.4.4. The particular case of rimed snow

The 25–28 April snowfall was composed of rimed dendritic crystals. Rimed ice crystals are formed in clouds that contain both ice crystals and supercooled water droplets that collide with and freeze on ice particles. The amount of riming was time-variable and was not easy to quantify. We estimate that rime made up 40 (± 20)% of the ice mass. Dendritic snow forms between -13°C and -17°C (Pruppacher and Klett, 1978) which corresponds, according to the temperature vertical profiles reported by Cabanes et al. (2002), to an elevation between 500 and 1500 m. It fell under strong northerly winds that resulted in strong vertical mixing. P_{HCHO} can thus be assumed to be the same at the ground and at the height where snow formed. HCHO concentrations in these droplets can as a first approximation be predicted by Henry's law: $[\text{HCHO}]_{\text{aq}} = H_{\text{HCHO}} \times P_{\text{HCHO}}$. At -15°C , with $H_{\text{HCHO}} = 121 \times 10^3$ mol atm⁻¹ (Betterton and Hoffmann, 1988) and $P_{\text{HCHO}} = 240 \times 10^{-12}$ atm, calculated $[\text{HCHO}]_{\text{aq}}$ is 870 ppbw, while measured $[\text{HCHO}]_{\text{snow}} = 6.5$ ppbw. As any solute, HCHO is probably much less soluble in ice than in water and we deduce that only a small fraction of the HCHO is incorporated in the ice during riming, or that if it is incorporated, it is released very rapidly. The retention coefficient of HCHO during riming has never been measured, but Snider and Huang (1998) performed measurements in clouds and found that the retention coefficient for H₂O₂ was between 0.01 and 0.35. A value

closer to 0.01 for HCHO can be inferred from our measurements.

4.4.5. Interpretations

From our data, surface adsorption of formaldehyde can be rejected as the dominant incorporation mechanism. Incorporation of HCHO in the ice volume is the most likely mechanism. The concentrations measured in fresh snow and in surface hoar can be explained by incorporation being ruled by kinetic processes. When steady state is reached after a few days, snow-phase concentrations are stable and may be governed by thermodynamic equilibrium. The time constant observed to reach a steady state is between 1 and 3 days. With a diffusion distance of 30–50 μm and using $D = x^2/t$, a diffusion coefficient $D_{\text{HCHO}} = 3.5 \times 10^{-11} - 3 \times 10^{-10}$ cm² s⁻¹ for $t = 3$ days; $x = 30$ μm and $t = 1$ day; $x = 50$ μm , can be, respectively, calculated. These values are close to those measured for HCl and HNO₃ (Thibert and Dominé, 1997, 1998) and H₂O (Hobbs, 1974). The $[\text{HCHO}]_{\text{snow}}$ evolution observed after deposition could then be explained by equilibration with the atmosphere via solid-state diffusion.

Another phenomenon which can contribute to the evolution of $[\text{HCHO}]_{\text{snow}}$ is metamorphism, but observations of photomicrographs showed that only a fraction of the ice is remobilized. This process cannot explain the whole evolution, but it can accelerate exchanges with the atmosphere.

We observed a difference in the steady-state concentrations between winter and spring that can be attributed to the temperature difference. As thermodynamics and Eq. (2) predict, solubility is positively correlated with $1/T$: the warmer the snow, the lower is the $[\text{HCHO}]_{\text{snow}}$. [HCHO] in fresh spring snow layers decreased after deposition, as observed by Hutterli et al. (1999) in summer in Greenland. The 7 February layer (4W) may have been stable in $[\text{HCHO}]_{\text{snow}}$ if this snow was at equilibrium with the atmosphere when it was formed. This could be explained by 2 processes. The first is that most of this snow fall was formed at a temperature about 5°C warmer than the ground

temperature. Thus, if it formed supersaturated in HCHO, the colder temperature encountered on the surface may have brought it closer to equilibrium. The second one is that the crystals forming this snow were much smaller than those forming the other snowfalls studied here (Cabanès et al., 2002). Since this snow was sampled 2 days after its fall, it may already have had the time to reach equilibrium.

Regarding the 3 February layer (3W), we propose that the rapid and significant variations observed in this layer, formed by relatively large crystals, may be explained by its complex history of formation. Vertical temperature and relative humidity profiles show the snow formed at variable temperatures: warm at the beginning, and colder later so that snow may have been less concentrated at the beginning, and more later. Since the snow was wind-blown during deposition, it is possible that the snow sampled each day came from different periods of the precipitation and contained different HCHO concentrations.

Boudries et al. (2002), Grannas et al. (2002) and Guimbaud et al. (2002) found that HCHO, CH₃CHO, CH₃C(O)CH₃ had strong diel cycles in the snowpack air. Hutterli et al. (1999) found that snow was a source of HCHO to the atmosphere and proposed that this release of HCHO in snow was due to desorption from ice crystals when temperature increased. Such a mechanism should induce a diel cycle in the snowphase which was not observed during the frequent snow samplings of the surface layer during 18–19 April (Fig. 2, top). The suggestion made by Hutterli et al. is not compatible with our observations and we suggest instead that HCHO is incorporated in the ice volume. Sumner et al. (2002) proposed that it was possible to photochemically produce HCHO in the snowpack. This is compatible with our theory, if we assume that this production is from precursors located on the ice surface, followed by immediate release to the atmosphere. Such an immediate release is consistent with our observation that HCHO is not located on the ice surface and therefore has little affinity for it. Boudries et al. (2002) found that methanol was taken up by snow and this molecule could be a HCHO precursor. HCHO production in the ice volume appears unimportant, as this would have resulted in an increase in springtime HCHO, as observed for CH₃CHO (Houdier et al., 2002).

Finally, the snowpack may be a source of HCHO in winter, by out-diffusion of HCHO. We observed that HCHO decreased with depth in the snowpack. This is consistent with degassing of the snow that has been buried in deeper, warmer layers. The time scale for this process is long, (1–3 months), but still shorter than the HCHO lifetime in the Arctic winter. The impact of slow degassing can be evaluated with several assumptions. We assume that the time required for hard snow (2W) to reach equilibrium is one month. That is, at the time of

snowfall, the HCHO concentration in this layer was equivalent to that of the 7 February layer (4W, 12 ppbw) and the concentration decreased to 4.7 ppbw in one month. Examining a 1 cm² column, about 10 ng of HCHO degassed from the snowpack in one month. The degassing time is sufficiently shorter than the HCHO lifetime for degassing to be seen as a slow, cumulative addition of HCHO into the atmosphere, that increased P_{HCHO} by approximately 40%. This significant increase probably affects the whole arctic area, within which the residence time of air masses is about 20 days (Hopper and Hart, 1994), and may therefore have a significant impact on P_{HCHO} on a large scale. For air masses with a residence time shorter than the degassing time, the effect should be reduced in proportion. Slow release of HCHO by the winter Arctic snowpack may deserve consideration as an HCHO source in models.

5. Conclusions

Our measurements show that the snowpack contains most of the total (snow + mixing layer) HCHO: 80.7% and 99.5% during winter and spring, respectively. The snowpack therefore has the potential to impact atmospheric chemistry if the HCHO content is released to the atmosphere.

We propose that the most likely mechanism of incorporation of HCHO in snow is as follows:

1. Incorporation in the ice crystal volume, with the initial concentration possibly governed by kinetic processes.
2. Solid-state diffusion after deposition, leading to a steady-state concentration. The steady-state concentration is similar to the concentration of the solid solution in equilibrium with the atmosphere.

These results need, of course, to be confirmed by other field experiments and by laboratory measurements of the solubility and the diffusion coefficient of HCHO in ice.

If the snowpack is a spring-time photolytic source of HCHO, then we propose that HCHO thus formed is produced by photooxidation of organic species located on the ice surface. It is then rapidly released into the snow interstitial air and then on to the atmosphere. This implies that HCHO does not adsorb on ice surfaces, which needs confirmation by laboratory measurements of the adsorption isotherms of HCHO on ice.

Riming appears to have a minor impact on HCHO snow concentrations, which implies that the retention coefficient for HCHO could be as low as 0.01. This could be confirmed by freezing experiments of HCHO solutions.

Acknowledgements

This work was funded by the French Polar Institute (IFRTP, Micharc program) and by CNRS through Programme National de Chimie Atmosphérique (PNCA). We are grateful to Leonard Barrie for the opportunity to participate in ALERT2000. We thank Al Gallant for constant logistical assistance. The help of CFS Alert personnel throughout this campaign is greatly appreciated.

References

- Albert, M.R., Grannas, A.M., Bottenheim, J.W., Shepson, P.B., Perron Jr., F.E., 2002. Processes and properties of snow-air transfer in the high Arctic with application to interstitial ozone at Alert, Canada. *Atmospheric Environment* 36, 2779–2787.
- Bales, R.C., Choi, J., 1996. Conceptual Framework for Interpretation of Exchange Processes in Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow, Vol. 43. NATO ASI, Springer, Berlin, pp. 319–338.
- Betterton, E.A., Hoffmann, M.R., 1988. Henry's law constants of some environmental important aldehydes. *Environmental Science and Technology* 22, 1415–1418.
- Bottenheim, J.W., Fuentes, J.D., Tarasick, D.W., Anlauf, K.G., 2002. Ozone in the Arctic lower troposphere during winter and spring 2000 (ALERT2000). *Atmospheric Environment* 36, 2535–2544.
- Boudries, H., Bottenheim, J.W., Guimbaud, C., Grannas, A.M., Shepson, P.B., Houdier, S., Perrier, S., Dominé, F., 2002. Distribution and trends of oxygenated hydrocarbons in the high Arctic derived from measurements in the atmospheric boundary layer and interstitial snow air during ALERT2000 field campaign. *Atmospheric Environment* 36, 2573–2583.
- Cabanès, A., Legagneux, L., Dominé, F., 2002. Evolution of the specific surface area and of crystal morphology of fresh snow near Alert during ALERT2000. *Atmospheric Environment* 36, 2767–2777.
- De Serves, C., 1994. Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the arctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 99 (D12), 25391–25398.
- Dominé, F., Thibert, E., 1996. Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophysical Research Letters* 23 (24), 3627–3630.
- Dominé, F., Thibert, E., Silvente, E., Legrand, M., Jaffrezo, J.-L., 1995. Determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses. *Journal of Atmospheric Chemistry* 21, 165–186.
- Dominé, F., Cabanès, A., Taillandier, A.-S., Legagneux, L., 2001. Specific surface area of snow samples determined by CH₄ adsorption at 77 K, and estimated by optical microscopy and scanning electron microscopy. *Environmental Science and Technology* 35, 771–780.
- Dominé, F., Cabanès, A., Legagneux, L., 2002. Structure, microphysics, and surface area of the Arctic snowpack near Alert during the ALERT2000 campaign. *Atmospheric Environment* 36, 2753–2765.

- Fan, Q., Dasgupta, P.K., 1994. Continuous automated determination of atmospheric formaldehyde at the part per trillion level. *Analytical Chemistry* 66, 551–556.
- Fritz, J.J., Fuget, C.R., 1956. Vapor pressure of aqueous hydrogen chloride solutions, 0° to 50°C. *Industrial and Engineering Chemistry* 1, 10–12.
- Grannas, A.M., Shepson, P.B., Guimbaud, C., Sumner, A.L., Albert, M., Simpson, W., Dominé, F., Boudries, H., Bottenheim, J.W., Beine, H.J., Honrath, R., Zhou, X., 2002. A study of photochemical and physical processes affecting carbonyl compounds in the Arctic atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* 36, 2733–2742.
- Guimbaud, C., Grannas, A.M., Shepson, P.B., Boudries, H., Bottenheim, J.W., Fuentes, J.D., Dominé, F., Houdier, S., Perrier, S., Biesenthal, T.B., Splawn, B.G., 2002. Snowpack processing of acetaldehyde and acetone in the Arctic atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* 36, 2743–2752.
- Hanot, L., Dominé, F., 1999. Evolution of the surface area of a snow layer. *Environmental Science and Technology* 33, 4250–4255.
- Hobbs, P.V., 1974. *Ice Physics*. Clarendon Press, Oxford.
- Honrath, R.E., Peterson, M.C., Guo, S., Dibb, J.E., Shepson, P.B., Campbell, B., 1999. Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack. *Geophysical Research Letters* 26, 695–698.
- Hopper, J.F., Hart, W., 1994. Meteorological aspects of the 1992 Polar Sunrise Experiment. *Journal of Geophysical Research* 99, 25315–25328.
- Houdier, S., Perrier, S., Defrancq, E., Legrand, M., 2000. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvement and application to environmental water samples. *Analytica Chimica Acta* 412, 221–233.
- Houdier, S., Perrier, S., Dominé, F., Grannas, A.M., Guimbaud, C., Shepson, P.B., Boudries, H., Bottenheim, J.W., 2002. Acetaldehyde and acetone in the Arctic snowpack during the ALERT2000 field campaign snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact. *Atmospheric Environment* 36, 2609–2618.
- Hutterli, M.A., Rothlisberger, R., Bales, R.C., 1999. Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland. *Geophysical Research Letters* 26, 1691–1694.
- Jones, A.E., Weller, R., Anderson, P.S., Jacobi, H.-W., Wolff, E.W., Schrems, O., Miller, H., 2001. Measurements of NO_x emissions from the Antarctic snowpack. *Geophysical Research Letters* 28, 1499–1502.
- Marbouty, D., 1980. An experimental study of temperature gradient metamorphism. *Journal of Glaciology* 26, 303–312.
- Picaud, S., Toubin, C., Girardet, C., 2000. Monolayers of acetone and methanol molecules on ice. *Surface Science* 454–456, 178–182.
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 1978. *Microphysics of clouds and precipitation*. Reidel, Dordrecht.
- Sander, R., Vogt, R., Harris, G.W., Crutzen, P.J., 1997. Modeling the chemistry of ozone, halogen compounds, and hydrocarbons in the arctic troposphere during spring. *Tellus* 49B, 522–532.

- Schaff, J.E., Roberts, J.T., 1998. The adsorption of acetone on thin films of amorphous and crystalline ice. *Langmuir* 14, 1478–1486.
- Snider, J.R., Huang, J., 1998. Factors influencing the retention of hydrogen peroxide and molecular oxygen in rime ice. *Journal of Geophysical Research* 103, 1405–1415.
- Sumner, A.L., Shepson, P.B., 1999. Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. *Nature* 398, 230–233.
- Sumner, A.L., Shepson, P.B., Grannas, A.M., Bottenheim, J.W., Anlauf, K.G., Worthy, D., Schreder, W.H., Dominé, F., Houdier, S., Perrier, S., 2002. Atmospheric chemistry of formaldehyde in the arctic troposphere at polar sunrise, and influence of the snowpack. *Atmospheric Environment* 36, 2553–2562.
- Thibert, E., Dominé, F., 1997. Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HCl in ice. *Journal of Physical Chemistry B* 101 (18), 3554–3565.
- Thibert, E., Dominé, F., 1998. Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO₃ in ice. *Journal of Physical Chemistry B* 102, 4432–4439.

III.3. Article : Acetaldehyde and acetone in the Arctic snowpack during the ALERT2000 campaign. Snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact

Cet article présente les résultats des mesures de l'acétaldéhyde et de l'acétone dans la neige à Alert. C'est la première fois que ces composés sont mesurés dans des neiges polaires. Comme dans l'article précédent, ces mesures pour l'acétaldéhyde ont été couplées aux mesures atmosphériques pour établir la répartition air-neige de ce composé dans l'arctique. Des suivis de couches ont été réalisés pour l'acétaldéhyde et le couplage de ces mesures avec à la fois les mesures en phase gaz et l'évolution de la microphysique de la neige a permis d'avancer des hypothèses concernant le mécanisme d'incorporation de CH₃CHO dans la neige. Nous avons également pu suggérer que l'acétaldéhyde était produit dans le manteau neigeux.

Mon travail sur le terrain a consisté à réaliser les mesures des concentrations dans la neige en acétaldéhyde pendant l'hiver en utilisant la méthode analytique décrite dans le chapitre précédent.



Acetaldehyde and acetone in the Arctic snowpack during the ALERT2000 campaign. Snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact

Stéphan Houdier^a, Sébastien Perrier^a, Florent Dominé^{a,*}, Axel Cabanes^a,
Loïc Legagneux^a, Amanda M. Grannas^b, Christophe Guimbaud^b,
Paul B. Shepson^{b,c}, Hacene Boudries^d, Jan W. Bottenheim^d

^a CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, BP 96, 54 rue Molière,
38402 Saint Martin d'Hères Cédex, France

^b Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, IN 47907-1393, USA

^c Department of Earth and Atmospheric Sciences, Purdue University, West Lafayette, IN 47907-1393, USA

^d Meteorological Service of Canada, 4905 Dufferin Street, Toronto, Ontario, Canada M3H 5T4

Received 12 June 2001; received in revised form 27 November 2001; accepted 11 January 2002

Abstract

Acetaldehyde and acetone were measured in the seasonal snowpack near Alert (Nunavut, Canadian Arctic) in February and April 2000. Acetaldehyde concentrations in fresh surface snow in February were about 2.5 ppbw, decreasing to 1 ppbw after several days, while gas-phase acetaldehyde was about 75 pptv. Values for aged layers were 1.3–2.6 ppbw. In April, values for fresh snow were 5–10 ppbw, decreasing to 1–4 ppbw after several days (gas-phase values were around 230 pptv). Values for aged layers were in the range 0.7–3 ppbw. Snow-phase acetaldehyde represented 67% of the (snow+atmospheric mixing layer) system in winter and 94% in spring. Preliminary acetone measurements yielded values 1.5–3 ppbw in surface snow several days after deposition. To understand the kinetics of exchange of acetaldehyde between the air and the snow, its mechanism of incorporation in snow was investigated. Surface incorporation by adsorption, and volume incorporation by dissolution were considered. Winter and spring measurements showed very different trends, and spring concentrations were higher than winter ones, which is contrary to thermodynamic expectations. The photolytical production of acetaldehyde in the snowpack is proposed as an explanation. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Acetaldehyde; Acetone; Snow; Incorporation processes; ALERT2000

1. Introduction

Low molecular weight aldehydes (RH(C=O)) and ketones (RR'(C=O)) are ubiquitous volatile organic compounds in the Arctic atmosphere (Barrie et al., 1988; Bottenheim et al., 1990; De Serves, 1994; Shepson et al., 1996). Recent observations that formaldehyde (HCHO), acetaldehyde (CH₃CHO) and acetone ((CH₃)₂CO) were elevated in snowpack interstitial air (Couch et al., 2000)

and that NO_x was photochemically produced in the snowpack (Honrath et al., 1999) indicate that the snowpack is chemically active and that it can release carbonyl compounds to the troposphere. Such a source may explain why their Arctic tropospheric concentrations cannot be explained by considering only (i) gas-phase oxidation of hydrocarbons as the main source and (ii) photolysis and radical oxidation as the main sinks (Shepson et al., 1996; Sumner and Shepson, 1999).

Although gas-phase formaldehyde (Bottenheim et al., 1990; De Serves, 1994; Shepson et al., 1996; Sumner and Shepson, 1999; Hutterli et al., 1999), acetaldehyde and

*Corresponding author. Tel.: +33-476-82-42-69.

E-mail address: florent@glaciog.ujf-grenoble.fr (F. Dominé).

acetone (Yokouchi et al., 1994; Shepson et al., 1996) have been measured in the Arctic, only formaldehyde has been measured in the snow-phase (Sumner and Shepson, 1999; Hutterli et al., 1999). One reason for this is the lack of an analytical method able to measure the very low concentrations expected for acetaldehyde, acetone, and other carbonyls in polar snow. Here we report the first measurements of CH₃CHO and (CH₃)₂CO in Arctic snow, using the novel method described in Houdier et al. (2000). These measurements were performed at Alert (Nunavut, Canadian Arctic, 82°29.94'N, 62°20.55'W) during the ALERT2000 field campaign. Our goals were to determine the partitioning and to understand the mechanism of exchange of light carbonyls between the atmosphere and the snowpack. This required the investigation of the incorporation mechanism of carbonyls in snow, which we attempt to elucidate to facilitate the parameterization of air–snow interactions in atmospheric chemistry models.

2. Methods

2.1. Sampling and stratigraphy

All measurements were conducted from 8 to 20 February (winter campaign) and from 12 April to 1 May (spring campaign). Analyses were performed in the FTX building (82°27.28'N, 62°29.69'W), located on a plateau ≈180 m a.s.l. and 5.4 km SW of the Alert base. The main sampling site was 300 m SE of the FTX

building and is hereafter identified as site A. Sampling there was done at several locations having similar stratigraphies and being distant by only a few meters. Some samples were also collected 10 m South of the FTX building (hereafter: FTX site).

Snow layers were separated into two types: recent surface snow and deeper, aged snow layers, because the compositions of aged layers were found to be fairly stable, while those of surface layers varied rapidly with time. Surface layers were designated by their dates of deposition (e.g. 3 February snowfall). For convenience, layers were numbered from bottom to top, with the letter W or S referring to the winter or spring snowpack, respectively. The winter and spring snow stratigraphies at site A are reported in Table 1. Additional details are found in Dominé et al. (2002). The surface layers studied were the 3 February (3W) and 7 February (4W) snowfalls in the winter campaign and the 13–14 April (7S) and 25–28 April (8S) snowfalls in the spring campaign, as well as both thin snow layers deposited a few days or weeks before the spring campaign, hereafter called crusted (6S) and loose (5S) surface snow layers. These surface snow layers were sampled every 1 or 2 days. Deeper snow layers (1W, 2W and 1S–4S layers) were sampled less frequently.

2.2. Analytical procedure

Formaldehyde, acetaldehyde, and acetone in melted snow were measured using DaNSyl-Acetamido-Oxy-Amine (DNSAOA) as derivatizing agent (Houdier

Table 1

Total acetaldehyde in the winter snowpack, before 22 February, and in the spring snowpack, before layer 8S formed on 25–28 April

Snow layer	Layer number	Thickness (cm)	Density (g cm ⁻³)	[CH ₃ CHO] _{snow} (ppbw)	CH ₃ CHO Snowpack loading (ng cm ⁻²)	Contribution (%)
<i>Winter snowpack</i>						
7 February fall	4W	1	0.08	1	0.08	0.81
3 February fall	3W	1.5	0.15	1	0.225	2.28
Hard	2W	15	0.48	1	7.2	72.87
Depth hoar	1W	8	0.22	1.35	2.376	24.05
Total		25.5			9.9	100
<i>Spring snowpack</i>						
13–14 April fall	7S	0.3	0.16	4.5	0.216	1.16
Crusted	6S	1	0.16	4	0.64	3.43
Loose	5S	1.5	0.16	3.8	0.912	4.89
Semi-hard	4S	10	0.4	1.7	6.8	36.48
Soft	3S	5	0.3	1.7 ^a	2.55	13.68
Hard	2S	12	0.48	1	5.76	30.90
Depth hoar	1S	8	0.2	1.1	1.76	9.44
Total		37.8			18.6	100

^aNot measured. Concentration assumed to be identical to semi-hard snow.

et al., 2000). The oxime ethers formed were separated by reversed-phase high performance liquid chromatography (HPLC) and detected by fluorescence spectroscopy. The analytical reproducibility, mainly determined by the uncertainty in determining the slope of the calibration curve, was better than 20%. The detection limit for each carbonyl was 0.1–0.3 ppbw depending on the initial purity of the DNSAOA reacting solution.

2.3. Snow chemical heterogeneity and contamination

To detect a possible spatial heterogeneity of the snow, each layer was sampled at least three times (up to six times). Most triplicate samples were characterized by homogeneous HCHO concentrations (Perrier et al., 2002) but strong variations were often observed for CH₃CHO, which are attributed to contamination while preparing the reacting solution. Data therefore had to be filtered. Contamination appeared to be random and to affect 30–40% of samples. A limit was set on the maximum variability within a set of triplicate samples. Somewhat arbitrarily, we rejected values that were more than 1.3 times higher than the lowest value of a given set of samples. It is possible that all three samples from the same sampling were contaminated. Time series of [CH₃CHO]_{snw} displayed trends, and values more than 50% greater than the general trend were rejected. Positive error bars shown are the standard deviation. When only one data point was retained, no positive error bar is reported. Negative error bars are difficult to determine when there is contamination. Here, they are the difference between the highest and lowest non-rejected values. When only one point was used, the negative error bar was the difference between the retained value and the lowest non-retained value. This does not fully respect the actual definition of error bars, but it is meant to give an idea of the extent of contamination, which is a greater source of uncertainty than usual instrumental errors.

Table 2
Acetaldehyde concentrations in deep layers at site A

Snow layer	Layer number	Sampling date	[CH ₃ CHO] _{snw} (ppbw)	Positive error bar (ppbw)	Negative error bar (ppbw)
Hard	2W	9 February	2.36	0.08	0.11
Depth hoar	1W	10 February	1.36	0.16	0.23
Depth hoar	1W	13 February	1.37	0.23	0.23
Semi-hard	4S	14 April	2.05	0.13	0.19
Semi-hard	4S	14 April	1.51		0.49
Hard	2S	14 April	1.05	0.11	0.2
Semi-hard	4S	21 April	2.96	1.22	1.22
Hard	2S	21 April	0.66	0.06	0.09
Depth hoar	1S	21 April	1.15	0.16	0.31

3. Results

3.1. Acetaldehyde in the snowpack: concentration and evolution

3.1.1. Aged snow layers

Two aged layers, i.e. depth hoar (1W) and hard wind-packed (2W), were identified during the winter campaign (Dominé et al., 2002). These layers were still present in spring (1S and 2S), when two additional layers, (3S) and (4S), were also observed. The [CH₃CHO]_{snw} data for these layers are given in Table 2. The value of 1.15 ppbw measured for depth hoar in April (1S layer) is similar to those measured in winter, 1.36 and 1.37 ppbw, suggesting that the composition of this layer was homogeneous and that it did not change between both campaigns. Its homogeneity may be due to the intense water vapor remobilization needed to form depth hoar (Marbouty, 1980). The seasonal difference observed for hard snow (2W and 2S layers) is probably due to the strong spatial variability of this snow layer, which was formed by several precipitation and wind blowing events (Dominé et al., 2002). This is supported by observations of large standard deviations in HCHO and ionic concentrations observed in this layer (Perrier et al., 2002; Dominé et al., 2002). [CH₃CHO]_{snw} in the semi-hard (4S) layer were in the range 1.5–3 ppbw.

3.1.2. Surface snow layers

The time evolution of [CH₃CHO]_{snw} in surface layers are reported in Figs. 1–3. The evolutions of the specific surface area (SSA) of the snow are also reported to facilitate the discussion of the incorporation mechanism of CH₃CHO in snow.

[CH₃CHO]_{snw} in the 7 February layer (4W, Fig. 1), decreased from ~2 to ~1 ppbw within the first 5 days following the first sampling, on 9 February. After this initial decrease, a steady-state concentration of about 1 ppbw was reached. The slightly higher value of 18

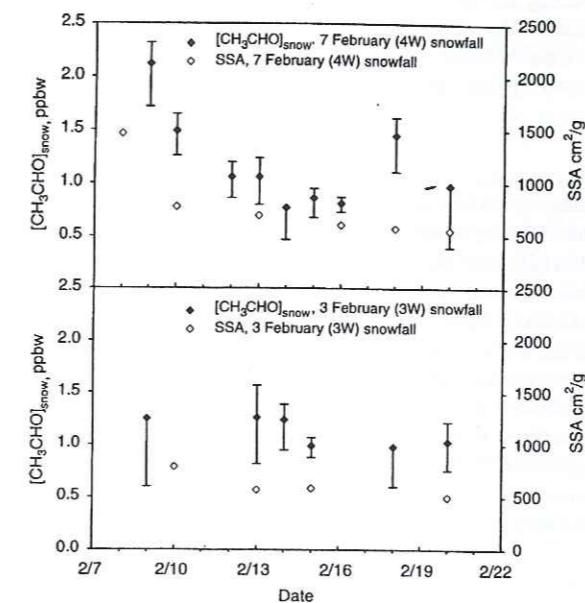


Fig. 1. [CH₃CHO]_{snw} (closed symbols) and specific surface area (SSA, open symbols) for the 7 February snowfall (4W layer, top panel) and for the 3 February snowfall (3W layer, bottom panel). Samples were collected at site A.

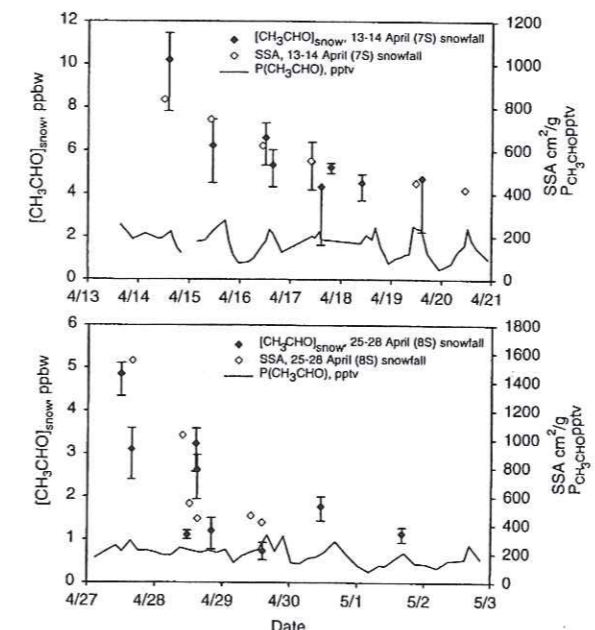


Fig. 2. [CH₃CHO]_{snw} (closed symbols) and SSA (open symbols) for the 13–14 April snowfall (7S layer, top panel) and for the 25–28 April snowfall (8S layer, bottom panel). Samples were collected at site A.

February could be due to a slight contamination. The observed decrease suggests an initial concentration of ~3.5–4 ppbw just after deposition. The formation of

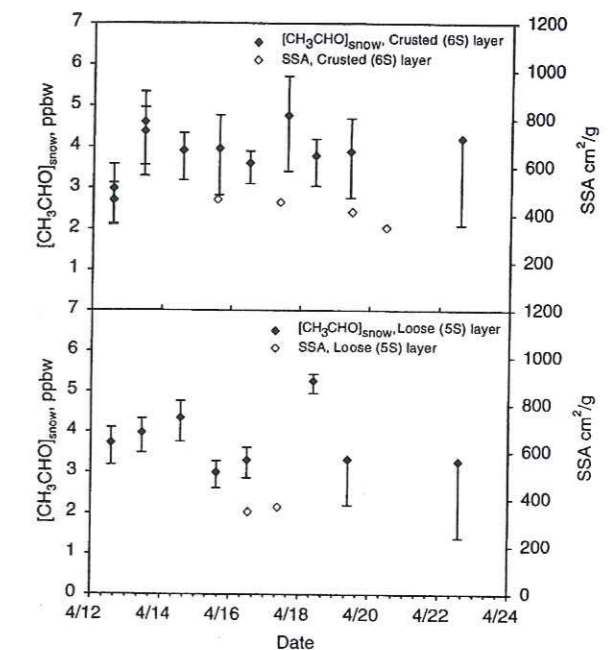


Fig. 3. [CH₃CHO]_{snw} (closed symbols) and SSA (open symbols) for the crusted layer (6S layer, top panel) and for the loose layer (5S layer, bottom panel). Samples were collected at site A.

surface hoar on top of the 4W layer began to be visible on 13 February. Cabanes et al. (2002) estimate that surface hoar accounted for about 10%, 25% and 50% of the mass of this layer on 13, 18 and 20 February, respectively. Since [CH₃CHO]_{snw} did not change much between 13 and 20 February, we assume that [CH₃CHO]_{snw} for surface hoar was close to 1 ppbw. This is supported by the analysis of hoar frost growing on guy wires, that had 1.3 ppbw of CH₃CHO. The 3 February (3W) snowfall was first sampled 6 days after its deposition: at that time [CH₃CHO]_{snw} had already reached a steady-state value of also about 1 ppbw (Fig. 1).

Similar trends can be observed in Fig. 2 for both spring snowfalls: 13–14 April (7S) and 25–28 April (8S) layers. [CH₃CHO]_{snw} decreased from ~10 to ~4–5 ppbw within the first 4 days after the 13–14 April snowfall (Fig. 2, top). As already observed for the 4W layer, surface hoar progressively grew on top of the 13–14 April (7S) layer. Dominé et al. (2002) estimate that surface hoar made up about 25% and 80% of the mass of this layer on 17 and 19 April, respectively. Again, as [CH₃CHO]_{snw} did not change significantly between these two dates, we assume that [CH₃CHO]_{snw} for surface hoar was near 4 ppbw. Although the 25–28 April snowfall (8S) episode was very complex (variable wind speed and direction, riming, rapid modification of the snow crystal shapes after deposition, see Cabanes et al., 2002), [CH₃CHO]_{snw} shows a similar trend,

decreasing from about 5 ppbw to about ~1.5 ppbw in a few days (Fig. 2, bottom). As observed also for HCHO (Perrier et al., 2002), initial and steady-state $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ measured during this episode were about half of that observed for the 7S layer. This episode was characterized by higher temperatures ($T = -15^\circ\text{C}$) and by a rapid drop of HCHO and CH_3CHO mixing ratios associated with ozone destruction by bromine chemistry (Bottenheim et al., 2002).

In the period between 12 and 22 April, almost constant $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ were measured in both subsurface layers (5S) and (6S) (Fig. 3). Although the dates of deposition of these layers is unknown, Dominé et al. (2002) estimate that they were several days to 2 weeks old at the beginning of the sampling period and had probably achieved, on 12 April (first sampling), the evolution that we observed for fresh snow. We also note that the ~4 and ~3.5 ppbw mean concentrations measured for 6S and 5S layers, respectively, are comparable to the steady-state concentration measured in the 7S layer several days after the 13–14 April snowfall.

In summary, $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ in surface layers decrease rapidly within 3–5 days after the snowfall to reach a steady-state concentration of ~1 ppbw in the winter and, except during low ozone episodes, 3.5–4 ppbw in the spring. Interestingly, these decreasing trends resemble those observed for HCHO at Summit, Greenland, in summer (Hutterli et al., 1999) and at Alert in the spring during this campaign (Perrier et al., 2002). Note, however, that in winter HCHO measurements do not indicate such an initial decrease (Perrier et al., 2002), while CH_3CHO measurements do.

3.2. Acetone in the snowpack: preliminary results

To the best of our knowledge, acetone has never been measured in snow. Acetone is less reactive than light aldehydes with derivatization agents used. Here, reaction times of at least 5–7 days were required (Houdier et al., 2000) and only a few samples were analyzed

during the spring campaign, to yield preliminary data (Table 3).

Concentrations in surface snow, in the range 1.5–3.1 ppbw, seem to be higher at the FTX than at site A. High values were also recorded at this site for CH_3CHO but each set of samples was characterized by a very strong variability that forced us to discard those data. A contamination caused by the proximity of the building is possible, although it was not observed for HCHO. The snowpack at the FTX was much thicker than at site A, because of wind effects around the building. This may have affected acetone concentrations, but our understanding of acetone–snow interactions is not sufficient to elaborate on this point. As illustrated by the relatively low standard deviation, no contamination was encountered for acetone. Interestingly, the FTX data suggest a slightly higher nighttime concentration in surface snow, but data are too sparse and this observation will need further confirmation.

4. Discussion

4.1. Acetaldehyde snowpack loading and snow-boundary layer partitioning

By using the mean thickness, densities and steady-state $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ of the different layers, the total acetaldehyde loading per surface unit of the snowpack was calculated, and found to be 10 and 19 ng cm^{-2} of snow in winter and spring, respectively (Table 1). Surface snow layers, which may exchange more rapidly with the atmosphere, contribute only ~3% and ~9% to the total loading of the snowpack in winter and spring, respectively.

The partitioning of CH_3CHO between the atmospheric mixing layer (ML) and the snowpack can be determined from our data and gas-phase measurements. For a highly stable atmosphere such as that generally observed during ALERT 2000, the height of the ML for CH_3CHO can be approximated by the vertical distance the molecule can diffuse in one lifetime (Guimbaud et al.,

2002). As discussed by Guimbaud et al. (2002), assuming an atmospheric lifetime of 19 h and an eddy diffusivity coefficient $K_z = 95 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, the mixing height was $H = 25 \text{ m}$ for CH_3CHO in mid-April. In the dark period the lifetime of CH_3CHO , mainly determined by physical removal processes, is longer than several tens of days, which allows the mixing of CH_3CHO within the winter inversion layer. The spring-time height of the inversion layer at Alert was 400 m (Guimbaud et al., 2002). In the winter, convection is reduced because the atmospheric temperature gradient is stronger, and we postulate a 300 m thick ML in winter. Assuming homogeneous $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ throughout the ML, and using mean values of 74 ppt ($P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{mean}} = 238 \text{ K}$; Guimbaud et al., 2002) in winter and 228 ppt in spring ($P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$, $T_{\text{mean}} = 248 \text{ K}$; Boudries et al., 2002), we calculated that 67% and 94% of the CH_3CHO in the (snow + ML) system was in the snowpack in winter and spring, respectively. Most of the CH_3CHO in the (snow + ML) system is then sequestered in snow. Even in the absence of chemical production in the snowpack, physical exchanges of CH_3CHO between the snow and the ML has the potential to impact lower tropospheric chemistry. Understanding and quantifying these potential exchanges requires the understanding of the mechanisms of incorporation of CH_3CHO in snow.

4.2. Incorporation mechanisms of acetaldehyde in snow

4.2.1. Mechanism assumptions

Acetaldehyde in snow can be incorporated either by (i) adsorption onto the surface of precipitating snow crystals; (ii) dissolution in the ice volume with the formation of a solid solution at thermodynamic equilibrium (SSE); (iii) dissolution into the ice volume governed by kinetic processes, rather than equilibrium; (iv) a combination of several of the above three mechanisms (Dominé et al., 1995; Dominé and Thibert, 1996; Bales and Choi, 1996; Thibert and Dominé, 1997, 1998). These mechanisms lead to three different equations that relate the mole fraction of CH_3CHO in snow ($X_{\text{CH}_3\text{CHO}}$) to other chemical and physical parameters. These equations are listed below, and the reader is referred to Perrier et al. (2002) for details regarding their derivation. Eqs. (1)–(3) apply to mechanisms (i), (ii) and (iii), respectively,

$$X_{\text{CH}_3\text{CHO}} = A \text{ SSA} (P_{\text{CH}_3\text{CHO}})^{1/n} \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{nRT}\right), \quad (1)$$

$$X_{\text{CH}_3\text{CHO}} = A' (P_{\text{CH}_3\text{CHO}})^{1/n'} \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{sub}}}{n'RT}\right), \quad (2)$$

$$X_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \alpha_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_3\text{CHO}}}}, \quad (3)$$

where T is temperature, SSA the specific surface area of snow, $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ the CH_3CHO partial pressure, A and A' constants, n and n' the number of entities created by the adsorption/dissolution of CH_3CHO on/in the ice surface/volume (Thibert and Dominé, 1997), ΔH_{ads} and ΔH_{sub} the molar enthalpies of adsorption and sublimation of CH_3CHO on/from ice, α is its mass accommodation coefficients on ice and M its molar masses. Each possible mechanism can be tested using Eqs. (1)–(3).

4.2.2. Adsorption

This hypothesis was tested by plotting, following Eq. (1), $\text{Ln}([\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}/(P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \times \text{SSA}))$ as a function of $1/T$ (Fig. 4). If CH_3CHO is located on the surface of ice crystals then, assuming linear adsorption isotherms, the plot must be linear. Because CH_3CHO is not expected to dissociate on the ice surface we assumed $n = 1$ in the calculations, implying that CH_3CHO does not create defects on the ice surface (Thibert and Dominé, 1997). Assuming that equilibration with the atmosphere occurs within 1–2 h or less, all the surface snow-phase $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ data obtained were used. When sampling times for $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ and $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ were < 1 h apart, the data point for $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ (Boudries et al., 2002) closest to the sampling time was used. Otherwise, 24 h averaged $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ values were used. A constant $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ value of 74 pptv (the average value of the less numerous winter data) was used for winter (Guimbaud et al., 2002). Temperatures, measured at the GAW laboratory, 460 m South of the FTX building, were averaged over the hour that preceded sampling. SSA values at the time of snow sampling were interpolated from the data shown here.

Fig. 4 shows that this hypothesis gives a linear fit with a good correlation coefficient ($R^2 = 0.70$, 40 data points) with spring data only. A molar enthalpy of adsorption of $\Delta H_{\text{ads}} = -58.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ is derived from the slope of the least-square fit. ΔH_{ads} of CH_3CHO on ice is unknown but the value of $-58.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ found here is fairly close to that determined by Schaff and Roberts (1998) for $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ at 140 K: -40 kJ mol^{-1} . Picaud et al. (2000), using molecular dynamics at 0 K, obtained ΔH_{ads} (acetone on ice) = -49 kJ mol^{-1} . Acetaldehyde is more polar than acetone and a slightly higher energy is reasonable and could be explained by 2–3 H-bonds. Considering spring data alone, adsorption then appears to be a reasonable mechanism to explain the incorporation of CH_3CHO in snow.

This hypothesis breaks down when the lower winter values are added to the spring data, and using all data yielded $R^2 = 0.12$ with 67 data points. Furthermore, Fig. 4 shows no correlation by considering winter data only, possibly because the temperature range in winter was narrower than in spring. Another reason may be because $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ were not as well known in winter. Thus, one cannot definitely rule out that winter data

Table 3

Acetone concentrations in surface snow layers in the spring. Time is EST (GMT-5)

Snow layer	Layer number	Sampling site	Sampling date	$[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_{\text{snow}}$ (ppbw)	Standard deviation
Crusted	6S	A	12 April, 15:00	1.61	0.10
Loose	5S	A	12 April, 15:00	1.51	0.05
Loose	5S	A	12 April, 16:00	1.62	0.11
13–14 April fall	7S	FTX	19 April, 14:30	2.55	0.15
Crusted	6S	FTX	19 April, 14:30	2.00	0.14
13–14 April fall	5S	FTX	20 April, 3:30	2.70	0.37
Crusted	6S	FTX	20 April, 3:30	3.05	0.25

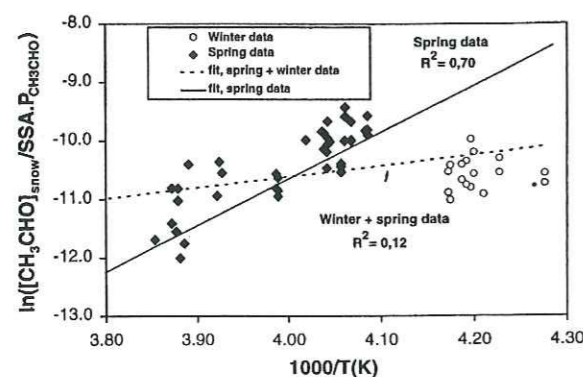


Fig. 4. Arrhenius-type plot to test the adsorption hypothesis. We assumed $n = 1$. $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ data were from Boudries et al. (2002). $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ in winter was assumed to be constant at 74 pptv. Temperatures, 1 h averaged, were measured at the GAW laboratory. SSA values at the time of sampling were interpolated from the data of Cabanes et al. (2002). Closed diamonds are the April data. Open circles are the February data. The solid line is the linear regression curve for April data. The dashed line is the linear regression curve for both April and February data.

alone would have shown a reasonable linear fit. Figs. 1–3 also show that $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ is correlated with SSA, which does suggest that adsorption may be involved.

Nevertheless, the winter data of Fig. 4 are far removed from the spring least-square fit. This suggests that either different incorporation mechanisms are involved in winter and spring or/and that there is an additional spring-time source of CH_3CHO in snow.

4.2.3. Solid solution at equilibrium (SSE)

To test for the SSE hypothesis (Eq. (2)) we have plotted in Fig. 5 $\ln([\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}/P_{\text{CH}_3\text{CHO}})$ as a function of $1/T$. We used $n' = 1$ in the calculations. Long equilibration times are required for volume processes. Even though the diffusion coefficient of CH_3CHO in ice, D , has never been measured, data exist for other molecules. Those of HCl and HNO_3 (Thibert and Dominé, 1997, 1998) and the self-diffusion of water in ice (Hobbs, 1974) are in the range 10^{-12} – 10^{-10} cm^2s^{-1} for the temperatures of interest here, and we assume that D falls within this range. The diameter of the hollow columns and bullets of the snow falls of the 3 February (3W) and of 13–14 April (7S) layers were about 50–80 μm , (Dominé et al., 2001; Cabanes et al., 2002) so that the diffusion distance for equilibration was about $x = 30$ μm . The time constant for diffusion, given as $t = x^2/D$, was then 1–100 days, depending on the value of D .

Volume equilibration will then be much longer than surface equilibration and only steady-state values of $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ were selected for the plot of Fig. 5. $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ and T were 24 h averaged to account for the

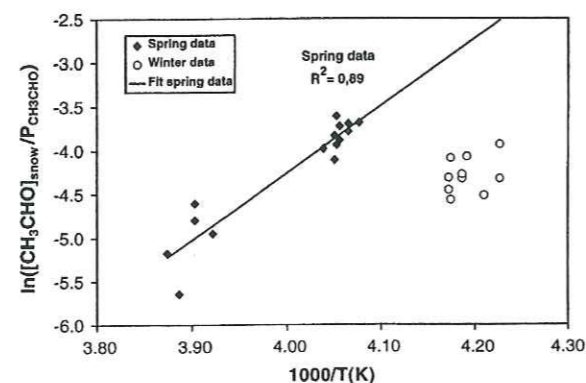


Fig. 5. Arrhenius-type plot for SSE hypothesis calculated by using steady-state $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$, 24 h averaged $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ and T and $n = 1$. Closed diamonds are the April data. Open circles are the February data. The solid line is the linear regression curve for April data.

long equilibration time scales. As in Fig. 4, this hypothesis gives a linear fit with a good R^2 coefficient ($R^2 = 0.89$, 20 data points) with spring data. This good correlation is lost when winter data are included ($R^2 = 0.13$, 30 data points). $\Delta H_{\text{sub}}(\text{CH}_3\text{CHO}$ from ice) = 67 kJ mol^{-1} can be derived from the spring plot. Thibert and Dominé (1997, 1998) observed that, for HCl and HNO_3 , partial molar enthalpies of evaporation from water, ΔH_{evap} , and partial molar enthalpies of sublimation from ice, ΔH_{sub} , were fairly close. For instance, they measured for HCl , $\Delta H_{\text{sub}}(\text{HCl}) = 63.7$ kJ mol^{-1} (Thibert and Dominé, 1997) whereas $\Delta H_{\text{evap}}(\text{HCl})$ was about 74 kJ mol^{-1} (Fritz and Fuget, 1956). It is thus interesting that our value of ΔH_{sub} is fairly close to the partial molar enthalpy of evaporation of CH_3CHO : $\Delta H_{\text{evap}} = 52.2 \pm 0.2$ kJ mol^{-1} (Betterton and Hoffmann, 1988), suggesting that incorporation of CH_3CHO in a SSE is also a possibility. The winter values, that are lower than the spring fit, again suggest that either different incorporation mechanisms are involved in winter and spring or that there is an additional spring-time source of CH_3CHO in snow.

4.2.4. Solid solution ruled by condensation kinetics

We finally examined the hypothesis of the formation of a solid solution ruled by condensation kinetics (Eq. (3)). The mass accommodation coefficient of CH_3CHO on ice is unknown. To test the validity of Eq. (3), we calculated the ratio $\alpha_{\text{CH}_3\text{CHO}}/\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$. If the hypothesis is correct, $\alpha_{\text{CH}_3\text{CHO}}/\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ should be the same for all snow layers, except for a possible temperature dependence. This ratio was calculated using $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ measured for two fresh snowfalls and one winter hoar frost samples. Assuming that, on 19 April, the very surface layer was mostly composed of

surface hoar, we also calculated the $\alpha_{\text{CH}_3\text{CHO}}/\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ratio for that layer. Data for $P_{\text{H}_2\text{O}}$ were calculated at the elevation where the ice crystal formed, which was determined from temperature and relative humidity vertical profiles (Cabanes et al., 2002) and from ground values for surface hoar and hoar frost. The lack of CH_3CHO vertical profiles forced us to assume that $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ at the height where the snow formed was similar to the ground value. Initial $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ for the 7 February (4W) snowfall was extrapolated to the date of the precipitation i.e. to ~ 4 ppbw on 7 February. Since the 13–14 April (7S) snowfall was first sampled a few hours after the snowfall the value determined on 14 April was used.

The calculated $\alpha_{\text{CH}_3\text{CHO}}/\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ratios obtained for the 7 February and 13–14 April snowfalls were 0.0126 and 0.0339, respectively. Both these values are within a factor of 2.7 of each other which is reasonable considering the approximations made, especially on the vertical profile of CH_3CHO . The value obtained for the hoar frost of 16 February was 0.0023, while that for the surface hoar of 19 April was 0.0055. Both hoar values are within a factor of 2.3 of each other, which may also be considered reasonable, considering that $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ right at the snow surface may have been different from the values measured 1 m (Guimbaud et al., 2002) or 2 m (Boudries et al., 2002) above the snow. However, hoar values and precipitating snow values differ by a factor of up to 15, implying that it is unlikely that $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ can be explained by condensation kinetics for both precipitating snow and surface hoar. This process may, however, apply to one of these snow types. According to Dominé and Thibert (1996), condensation kinetics is more likely to apply to fast growing ice. The growth rate of surface hoar is much slower than that of snow in the atmosphere. Several days were required to observe surface hoar crystals that reached the size of precipitating snow, that forms in a few hours, and we conclude that condensation kinetics may explain the composition of precipitating snow, but not that of surface hoar. This is consistent with the observation that on 19 April, the composition of the 7S layer was the same as that of both underlying 6S and 5S layers. On 19 April, this very surface layer was mostly composed of surface hoar (Cabanes et al., 2002) and its concentration is then close to the steady-state value of other layers, that may be the equilibrium value.

It is also noteworthy that $\alpha_{\text{CH}_3\text{CHO}}/\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ratio for both fresh snow and surface hoar are higher in spring than in winter. Again, we come to the conclusion that either different processes are involved in winter and in spring, or that an additional process is involved in the spring.

4.2.5. Preliminary interpretations

In summary, the three incorporation mechanisms can each explain a fraction of the data. Surface

incorporation is consistent with all the spring data. Equilibrium volume incorporation is consistent with steady-state concentrations of spring surface snow. Kinetic volume incorporation is consistent with fresh snow data. No single mechanism can explain all the data, indicating that a combination of these three mechanisms is involved or that processes not envisaged come into play. Given the lack of data on the physical parameters describing the interactions of CH_3CHO and ice, we cannot construct a valid incorporation model that would explain all the data. The presence of an extra source of CH_3CHO in the spring is suggested by most of our data (Figs. 4 and 5) and deserves further discussion.

Photolysis of an organic precursor is possible. From gas-phase measurements, Sumner and Shepson (1999) suggested that HCHO was photochemically produced in the snowpack and released to the atmosphere. One postulated mechanism was the oxidation of organics adsorbed on the surface or dissolved in the bulk of snow grains by radicals such as Cl or OH , that were photolytically produced in the snowpack. A similar photolytical source has been postulated for CH_3CHO or higher carbonyls, also based on gas-phase measurements (Guimbaud et al., 2002; Grannas et al., 2002; Boudries et al., 2002).

It is then strange that snow-phase measurements of HCHO do not indicate a photolytical source, while snow-phase measurements of CH_3CHO do. This could be due to the weak interaction of HCHO with the ice surface. HCHO produced on the surface would then be released to the gas phase, and will remain undetected in snow. This is consistent with the conclusion of Perrier et al. (2002) that HCHO is located in the ice volume, not on its surface. On the contrary, we suggest that CH_3CHO has a strong affinity for the ice surface, so that when CH_3CHO is photolytically produced on an ice surface, its residence time is sufficient to delay its release to the atmosphere. Since production is continuous in the spring, it leads to enhanced measured concentrations. One way to reconcile winter and spring data, as shown in Figs. 4 and 5, is to suggest that the correct value of $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ in the spring would not be the atmospheric values, but the snowpack values. Guimbaud et al. (2002) show that snowpack values were up to 8 times higher than atmospheric ones in the spring. A factor of 5 would be sufficient to reconcile winter and spring data of Figs. 4 and 5. Because of the large uncertainties on $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ in snow, caused by mixing with atmospheric air and other artefacts, this cannot be fully tested, but using the higher $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ values in snow would include the photochemical production, and lead to the determination of equilibrium parameters valid for our whole data set.

It is even possible that CH_3CHO produced on the surface diffuses into the ice volume. Yet another possibility is that a precursor dissolved in the ice volume

yields CH_3CHO upon photolysis. Lastly, snow chemistry may be different in winter and spring, and melting spring snow for analysis could produce CH_3CHO by liquid-phase reaction of precursors that would be absent in the winter, due to the different atmospheric chemistry in the absence of sunlight. Although speculative, this may also explain why contamination problems were more severe in the spring.

4.3. Uptake mechanisms for acetone in snow

Our preliminary snow-phase acetone measurements are insufficient to discuss the incorporation mechanism of acetone in snow. Our data can be used to compare the affinities of CH_3CHO and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ for ice. Mean spring $P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}}$ were ~ 700 pptv (12–24 April period), i.e. about 3–4 times the mean $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$. Values for $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_{\text{snow}}$, however, were about half those of $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{snow}}$ for surface layers. So the apparent Henry's law coefficient of acetone in ice is a factor of 6–8 smaller than that of acetaldehyde. This may also indicate a smaller acetone photochemical production in ice. It is also noteworthy that crusted (6S) layer exhibited a 40% higher $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_{\text{snow}}$ at midnight than at noon which is compatible with rapid exchanges with the atmosphere. This could be explained by temperature-sensitive processes such as adsorption/desorption but this is a preliminary conclusion.

5. Summary and conclusions

Acetaldehyde snow-phase concentrations were in the range 1–4 and 1–10 ppbw during the winter and spring campaigns, respectively. Snowpack acetaldehyde was shown to represent 67% and 94% of the (snow + ML) system in winter and spring, respectively. As also deduced for formaldehyde (Perrier et al., 2002), the snowpack then has the potential to impact CH_3CHO gas-phase concentrations. Acetone was measured for the first time in Arctic snow and concentrations of 1.5–3 ppbw were obtained in the spring.

The mechanism of incorporation of CH_3CHO in ice is probably the result of several processes. While CH_3CHO concentrations correlate well with snow SSA both in the winter and in the spring, incorporation of CH_3CHO on the ice surface only can be safely ruled out, as equilibration of the surface with the atmosphere is expected to be rapid, and the data of Figs. 4 and 5 show a difference between winter and spring that cannot be explained by adsorption only. The formation of a solid solution at equilibrium (SSE) cannot either explain all the data because spring-time concentrations are generally higher than winter time ones, which is contrary to thermodynamics. A spring-time photochemical source

of CH_3CHO in snow is a possible explanation of the spring/winter difference.

Many assumptions had to be made to reach these conclusions. Additional studies are required to reduce their impact. Vertical CH_3CHO profiles should be obtained. Analytical methods should also be improved. Contamination problems were encountered when measuring snow-phase acetaldehyde and its measurement in the atmosphere remains difficult. Acetone measurements in the snowpack must also be improved to allow an easier monitoring of its concentrations. Laboratory measurements of adsorption isotherms and mass accommodation coefficients of carbonyls on ice and their solubility and diffusion coefficients in the ice volume are necessary to interpret fully the present data, and to lead to a physical model of carbonyl/ice interactions that can describe air–snow exchange of carbonyls.

Acknowledgements

This work was supported by the French Polar Institute (IFRTP) and by CNRS through Programme National de Chimie Atmosphérique (PNCA).

References

- Bales, R.C., Choi, J., 1996. Conceptual framework for interpretation of exchange processes. In: *Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow* Vol. 43, NATO ASI, Springer, Berlin, pp. 319–338.
- Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J., Rasmussen, R.A., 1988. Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature* 334, 138–141.
- Betterton, E.A., Hoffmann, M.R., 1988. Henry's law constants of some environmental important aldehydes. *Environmental Science and Technology* 22, 1415–1418.
- Bottenheim, J.W., Barrie, L.A., Heidt, L., Niki, H., Rasmussen, R.A., Shepson, P.B., 1990. Depletion of lower tropospheric ozone during Arctic spring: The Polar Sunrise Experiment 1988. *Journal of Geophysical Research* 95, 18555–18568.
- Bottenheim, J.W., Fuentes, J.D., Tarasick, D.W., Anlauf, K.G., 2002. Ozone in the Arctic lower troposphere during winter and spring 2000 (ALERT2000). *Atmospheric Environment* 36, 2535–2544.
- Boudries, H., Bottenheim, J.W., Guimbaud, C., Grannas, A.M., Shepson, P.B., Houdier, S., Perrier, S., Dominé, F., 2002. Distribution and trends of oxygenated hydrocarbons in the high Arctic derived from measurements in the atmospheric boundary layer and interstitial snow air during ALERT2000 field campaign. *Atmospheric Environment* 36, 2573–2583.
- Cabanes, A., Legagneux, L., Dominé, F., 2002. Evolution of the specific surface area and of crystal morphology of fresh snow near Alert during the ALERT2000 campaign. *Atmospheric Environment* 36, 2767–2777.
- Couch, T.L., Sumner, A.L., Dassau, T.M., Shepson, P.B., Honrath, R.E., 2000. An investigation of the interaction of carbonyl compounds with the snowpack. *Geophysical Research Letters* 27, 2241–2244.
- De Serves, C., 1994. Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere. *Journal of Physical Research* 99, 25391–25398.
- Dominé, F., Thibert, E., 1996. Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophysical Research Letters* 23 (24), 3627–3630.
- Dominé, F., Thibert, E., Silvente, E., Legrand, M., Jaffrezo, J.-L., 1995. Determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses. *Journal of Atmospheric Chemistry* 21, 165–186.
- Dominé, F., Cabanes, A., Taillandier, A.-S., Legagneux, L., 2001. Specific surface area of snow samples determined by CH_4 adsorption at 77 K, and estimated by optical microscopy and scanning electron microscopy. *Environmental Science and Technology* 35, 771–780.
- Dominé, F., Cabanes, A., Legagneux, L., 2002. Structure, microphysics, and surface area of the Arctic snowpack near alert during ALERT2000 field campaign. *Atmospheric Environment* 36, 2753–2765.
- Fritz, J.J., Fuget, C.R., 1956. Vapor pressure of aqueous hydrogen chloride solutions, 0° to 50°C. *Industrial English Chemistry, Chemical and Engineering Data Series* 1, 10–12.
- Grannas, A.M., Shepson, P.B., Guimbaud, C., Sumner, A.L., Albert, M., Simpson, W., Dominé, F., Boudries, H., Bottenheim, J.W., Beine, H., Honrath, R., Zhou, X., 2002. A study of photochemical and physical processes affecting carbonyl compounds in the Arctic atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* 36, 2733–2742.
- Guimbaud, C., Grannas, A.M., Shepson, P.B., Boudries, H., Bottenheim, J.W., Fuentes, J.D., Dominé, F., Houdier, S., Perrier, S., Biesenthal, B., Splawn, B.G., 2002. Snowpack processing of acetaldehyde, acetone in the Arctic atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* 36, 2473–2752.
- Hobbs, P.V., 1974. *Ice Physics*. Clarendon Press, Oxford.
- Honrath, R.E., Peterson, M.C., Guo, S., Dibb, J.E., Shepson, P.B., Campbell, B., 1999. Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack. *Geophysical Research Letters* 26 (6), 695–698.
- Houdier, S., Perrier, S., Defrancq, E., Legrand, M., 2000. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvement and application to environmental water samples. *Analytica Chimica Acta* 412, 221–233.
- Hutterli, M.A., Rothlisberger, R., Bales, R.C., 1999. Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland. *Geophysical Research Letters* 26, 1691–1694.
- Marbouty, D., 1980. An experimental study of temperature gradient metamorphism. *Journal of Glaciology* 26, 303–312.
- Perrier, S., Houdier, S., Dominé, F., Cabanes, A., Legagneux, L., Sumner, A.L., Shepson, P.B., 2002. Formaldehyde in arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack. *Atmospheric Environment* 36, 2695–2705.
- Picaud, S., Toubin, C., Girardet, C., 2000. Monolayers of acetone and methanol on ice. *Surface Science* 454–456, 178–182.
- Schaff, J.E., Roberts, J.T., 1998. The adsorption of acetone on thin films of amorphous and crystalline ice. *Langmuir* 14, 1478–1486.
- Shepson, P.B., Sirju, A.-P., Hopper, J.F., Barrie, L.A., Young, V., Niki, H., Dryfhout, H., 1996. Sources and sinks of carbonyl compounds in the Arctic ocean boundary layer: Polar Ice Floe Experiment. *Journal of Geophysical Research* 101, 21081–21089.
- Sumner, A.L., Shepson, P.B., 1999. Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. *Nature* 398, 230–233.
- Thibert, E., Dominé, F., 1997. Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HCl in ice. *Journal of Physical Chemistry B* 101 (18), 3554–3565.
- Thibert, E., Dominé, F., 1998. Thermodynamics and kinetics of the solid state solution of HNO_3 in ice. *Journal of Physical Chemistry B* 102 (22), 4432–4439.
- Yokouchi, Y., Akimoto, H., Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Anlauf, K., Jobson, B.T., 1994. Serial gas chromatographic/mass spectrometric measurements of some volatile organic compounds in the Arctic atmosphere during the 1992 Polar Sunrise Experiment. *Journal of Geophysical Research* 99, 25379–25389.

Chapitre IV

**Thermodynamique de la solution
solide HCHO-H₂O.**

**Diffusion et solubilité : résultats
préliminaires**

**Etude préliminaire de la thermodynamique
et de la cinétique de
la solution solide HCHO-H₂O**

Les résultats obtenus lors des campagnes de terrain à Alert nous ont permis de formuler des hypothèses quant aux mécanismes d'incorporation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans les cristaux de neige. Nous avons notamment suggéré que le formaldéhyde était incorporé dans le volume de la glace et que les échanges neige-atmosphère se faisaient par diffusion dans la phase solide. Pour vérifier que le formaldéhyde est en solution dans la glace, il est nécessaire d'établir, en laboratoire, la relation à l'équilibre entre la concentration en phase gazeuse (P_{HCHO}) et la concentration dans la neige (X_{HCHO}), c'est à dire le diagramme de phase de la solution solide HCHO-glace. L'étude de la cinétique d'évolution de X_{HCHO} devrait permettre de confirmer que le processus d'évolution des concentrations dans la neige est bien la diffusion en phase solide.

Nous allons donc nous intéresser à l'étude de la thermodynamique et de la cinétique de la solution solide HCHO-H₂O après avoir présenté quelques rappels concernant les systèmes binaires.

IV.1. Diagramme d'équilibre du système binaire HCHO-H₂O

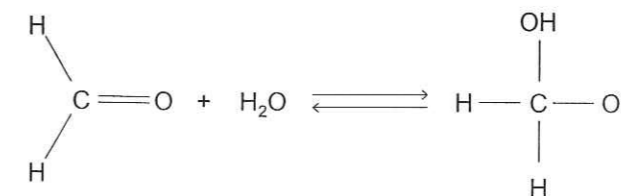
IV.1.1. Introduction.

Notre travail s'intéresse au diagramme de phase du système binaire HCHO-H₂O dans les domaines de très faibles concentrations en formaldéhyde. Nous allons par conséquent dans ce chapitre rappeler le principe des diagrammes de phase température-composition. D'autre part, l'importance de la phase gazeuse sur les conditions d'équilibre va nous conduire à faire quelques rappels sur l'utilisation du diagramme de phase pression de vapeur-température, moins couramment utilisé.

Pour les systèmes binaires (c'est à dire à 2 composants tels que HCHO et H₂O), les diagrammes d'équilibre permettent de représenter les domaines de stabilité des phases et leurs conditions d'équilibre en fonction des variables d'état du système. Une phase désigne une partie d'un système qui est homogène à l'échelle macroscopique. Les variables d'état sont des paramètres physique ou chimique permettant de caractériser le système (P_{HCHO} , T , x_{HCHO} etc...). Dans le cas du système HCHO-H₂O, on peut distinguer plusieurs phases possibles selon les conditions de pression, de température et de composition chimique.

- La phase gazeuse est de manière générale toujours présente à l'équilibre avec les phases condensées. Dans le cas du mélange HCHO-glace, la pression de vapeur des 2 constituants joue un rôle important sur les conditions d'équilibre. La composition de la phase gazeuse est donc cruciale et est représentée par les pressions partielles des 2 composants : $P_{\text{H}_2\text{O}}$ et P_{HCHO} .

- La phase liquide lorsqu'elle est présente est sous forme d'une solution aqueuse de formaldéhyde. La réaction du formaldéhyde avec l'eau conduit à la formation d'un gem-diol :



Ce gem-diol appelé méthylène glycol est la forme prépondérante du formaldéhyde en solution aqueuse.

- La phase solide est essentiellement constituée de glace, dans le cadre de notre étude. La glace peut, comme l'eau, solubiliser le formaldéhyde, mais en très faibles quantités. Ces mélanges forment dans certaines conditions une seule phase solide et sont appelés solutions solides. La concentration dans la glace est exprimée soit en fraction molaire de HCHO solubilisé X_{HCHO}^s , soit en concentration exprimée en $\mu\text{mol/L}$ ou en ppbw (ng de formaldéhyde par gramme de glace ; 1 ppbw de HCHO correspond à $3.33 \cdot 10^{-8}$ M).

- Cette miscibilité à l'état solide n'est que partielle et en fonction des conditions de température et composition, il peut apparaître une nouvelle phase solide plus riche en HCHO : un hydrate de formaldéhyde.

Les relations qui existent entre les paramètres tels que la température, les pressions partielles des gaz et la composition des phases présentes à l'équilibre sont données par la thermodynamique des mélanges binaires.

IV.1.2. Rappel sur la thermodynamique des mélanges binaires

Nous allons rappeler dans ce paragraphe quelques notions sur les grandeurs molaires partielles d'un constituant en mélange et sur les grandeurs de mélange dont nous ferons usage par la suite.

IV.1.2.1. Grandeurs molaires partielles

Dans un mélange, les grandeurs extensives relatives à une phase, telles que l'énergie interne, l'enthalpie ou le volume sont non seulement des fonctions de la pression et de la température, mais aussi de la composition de la phase. A toute grandeur extensive Y, on peut associer la grandeur partielle du constituant i, notée \bar{y}_i (minuscule) égale à :

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{E IV-1})$$

où n_i est la composition (en mole) du constituant i dans la phase considérée. Les grandeurs molaires partielles permettent de relier la propriété mesurable d'un mélange aux grandeurs attribuables à chacun des constituants. Physiquement, \bar{y}_i représente la variation de la fonction extensive Y du système lorsque l'on fait varier d'une mole la quantité de constituant i. Si Y est une grandeur molaire (donc forcément une grandeur intensive), on écrira :

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{E IV-2})$$

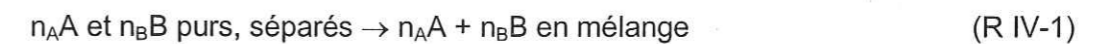
où x_i est la fraction molaire du constituant i. Nous utiliserons par la suite les grandeurs enthalpie molaire partielle d'évaporation ou de sublimation. Pour une solution aqueuse d'HCHO de composition X'_{HCHO} , lors de l'évaporation d'une mole de mélange, l'enthalpie totale du système varie de ΔH^v à laquelle contribuent HCHO et H₂O :

$$\begin{aligned} \Delta H^v &= X'_{HCHO} \left(\frac{\partial \Delta H^v}{\partial X'_{HCHO}} \right)_{T,P,X'_{H_2O}} + X'_{H_2O} \left(\frac{\partial \Delta H^v}{\partial X'_{H_2O}} \right)_{T,P,X'_{HCHO}} \quad (\text{E IV-3}) \\ &= X'_{HCHO} \overline{\Delta h^v_{HCHO}} + X'_{H_2O} \overline{\Delta h^v_{H_2O}} \end{aligned}$$

où $\overline{\Delta h^v_{HCHO}}$ et $\overline{\Delta h^v_{H_2O}}$ sont les enthalpies molaires partielles d'évaporation de HCHO et de H₂O. Ces deux grandeurs sont fonction de la composition du mélange. Lorsque la concentration en HCHO tend vers 0, ΔH^v tend vers la chaleur latente de vaporisation de l'eau pure et $\overline{\Delta h^v_{HCHO}}$ tend vers une limite finie appelée enthalpie d'évaporation à dilution infinie notée $\overline{\Delta h^v_{HCHO}}^{v,\infty}$.

IV.1.2.2. Grandeurs de mélange

Comme on le voit dans l'équation (E IV-3), les propriétés des composés en mélange peuvent être significativement différentes de leurs propriétés à l'état purs. Afin de quantifier la différence d'une grandeur extensive Y due au mélange de deux constituants, on définit sa variation ΔY^m lors de la réaction suivante :



Avant le mélange, la grandeur Y a pour valeur $Y_1 = n_A \dot{Y}_A + n_B \dot{Y}_B$ où \dot{Y}_A et \dot{Y}_B sont les valeurs de Y pour une mole des constituants A et B purs. Après mélange, $Y_2 = n_A \bar{y}_A + n_B \bar{y}_B$ où \bar{y}_A et \bar{y}_B sont les grandeurs molaires partielles des constituants A et B en mélange comme défini au paragraphe précédent. La variation ΔY^m lors du mélange rapportée à une mole (donc une grandeur intensive) est alors $\Delta Y^m = \frac{Y_2 - Y_1}{n_A + n_B} = X_A (\bar{y}_A - \dot{Y}_A) + X_B (\bar{y}_B - \dot{Y}_B)$ où X_A et X_B sont les fractions molaires en A et B, et la grandeur molaire partielle de mélange du constituant A est donc $\Delta y_A^m = \bar{y}_A - \dot{Y}_A$. En reprenant l'exemple du paragraphe précédent, si Y

représente l'enthalpie molaire d'évaporation, Y_A est la chaleur latente d'évaporation de A pur (L_A) et \overline{Y}_A l'enthalpie partielle molaire d'évaporation de A en mélange : $\overline{\Delta h}_A^v$.

IV.1.3. Diagrammes de phases

IV.1.3.1. Règle des phases

Dans un système donné, il n'existe qu'un nombre limité de variables intensives que l'on peut faire varier sans modifier l'équilibre. Ce nombre de degrés de liberté est appelé variance V du système et peut être calculé par la règle des phases de Gibbs :

$$V = c + 2 - \varphi \quad (\text{E IV-4})$$

où c est le nombre de constituants du système (dans notre cas, $c = 2$: H_2O et HCHO), 2 correspond au nombre de facteurs physiques de l'équilibre (ici, P et T) et φ est le nombre de phases. Dans notre étude des système binaires, la variance est alors donnée par $V = 4 - \varphi$.

IV.1.3.2. Diagramme d'équilibre température-composition

Si l'on fixe la pression totale au dessus des phases condensées, la température est le seul facteur physique de l'équilibre et la variance, alors appelée variance réduite dans ce cas est égale à $3 - \varphi$. Le nombre de phases (liquides et solides) présentes à l'équilibre peut être égal à 1, 2 ou 3 et la variance est respectivement égale à 2, 1 ou 0. On représente habituellement le diagramme de phase en fonction des variables température et composition des phases condensées. La Figure IV-1 représente de manière schématique l'allure du diagramme de phase du système $\text{H}_2\text{O}/\text{HCHO}$. Ce type de diagramme fait généralement apparaître la formation de plusieurs hydrates. Certains de ces hydrates sont à fusion congruente (ils se comportent à la fusion de la même manière qu'un corps pur en donnant un liquide de même composition que le solide et possèdent une température de fusion T_n). Dans la Figure IV-1, le premier hydrate à fusion congruente rencontré (le plus riche en eau) est symboliquement noté $\text{HCHO-nH}_2\text{O}$.

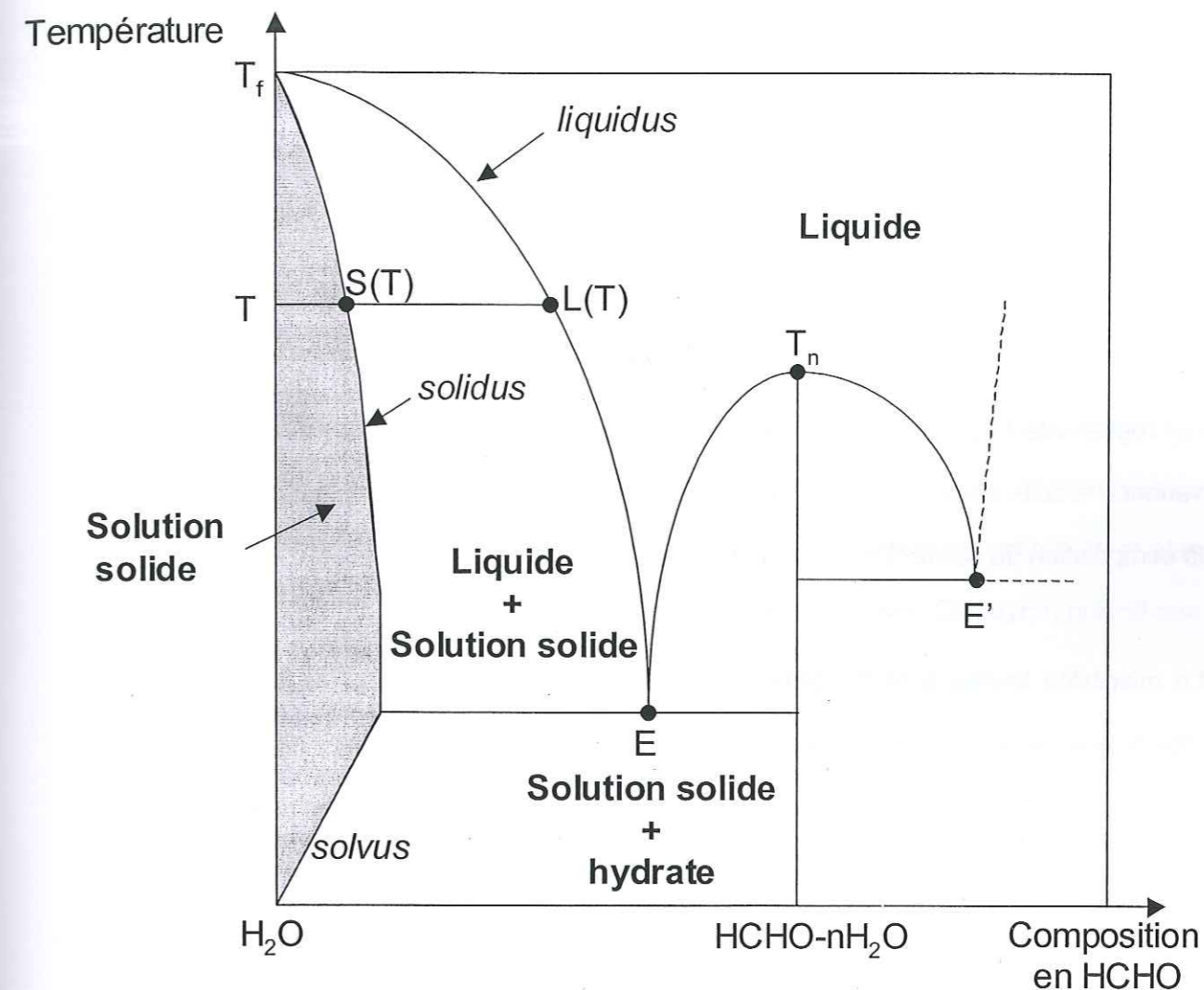


Figure IV-1. Diagramme de phase température-composition théorique des phases condensées pour un système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{HCHO}$.

Dans le domaine de stabilité des solutions aqueuses de HCHO , le système est monophasé et la variance réduite est égale à 2. La partie grisée du diagramme représente le domaine de stabilité des solutions solides de HCHO dans la glace. Le système est dans ce cas également monophasé et bivariant ; température et composition peuvent varier de manière indépendante dans ce domaine sans que la stabilité de la solution soit remise en cause.

Les solutions liquide et solide sont séparées par une région où co-existent les deux phases liquide et solide. Par définition, le liquidus est la courbe séparant le domaine où le liquide est seul et le domaine où liquide et solide co-existent. La courbe séparant ce domaine de celui de la solution solide est appelée solidus. Lorsque les deux phases co-existent, la variance réduite est égale à 1 : à une température T donnée, la composition du système est fixée. La composition du liquide est donnée par le liquidus, notée L(T), et celle du solide par le solidus, notée S(T). On définit également à une température donnée le coefficient de partage K par :

$$K = \frac{S}{L} \quad (\text{E IV-5})$$

qui représente la proportion de soluté incorporé dans la glace lors de la cristallisation. La variance réduite étant égale à 1, K n'est fonction que d'une seule variable : la température T, la composition du solide S ou celle du liquide L.

La miscibilité limitée à l'état solide se manifeste par l'apparition d'un mélange eutectique (points eutectiques E et E', Figure IV-1). Au point E coexistent 2 solides : une solution solide de HCHO dans la glace et de l'hydrate HCHO-nH₂O. En ce point la phase liquide est également présente. 3 phases coexistent, donc la variance réduite est égale à 0.

Par définition, la courbe du solvus sépare, en phase solide, le domaine où H₂O et HCHO forment une solution solide du domaine où, étant non miscibles, ils forment 2 solides distincts. Dans ce domaine biphasé la variance réduite est égale à 1. A une température donnée, la composition de la solution solide est donnée par le solvus. On peut remarquer que dans ce type de diagramme, les domaines monophasés (bivariants) et diphasés (monovariants) sont représentés par des surfaces. Les domaines triphasés (invariants) sont réduits à des segments de droites parallèles à l'axe des compositions.

IV.1.3.3. Diagramme d'équilibre température-pression partielle.

L'utilisation des diagrammes de phase température-composition à pression constante relatifs aux équilibres liquide-solide permet de rendre compte de l'effet de la température sur la nature et la composition des phases à l'équilibre thermodynamique. Elle ne permet cependant pas de rendre compte de l'effet de la pression partielle des constituants sur l'équilibre. Or c'est précisément ce qui intéresse les atmosphériciens.

Dans le cas où l'on tient compte de la phase gaz, la variance est donnée par $V = 4 - \phi$, et pour un nombre de phases en présence égal à 2, 3, ou 4 (solides, liquide et gaz), la variance est respectivement égale à 2, 1 ou 0. Il est commode pour représenter les diagrammes de phase gaz-liquide-solide d'utiliser les variables température et pression partielle P_i et plus précisément le système d'axe ($\log P_i, 1/T$). En effet la loi de Clausius-Clapeyron prévoit que pour un corps pur liquide de tension de vapeur P à la température T :

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^v}{R} \quad (\text{E IV-6})$$

où ΔH^v est la chaleur latente molaire d'évaporation à la température T et R la constante des gaz parfaits. Dans le cas des mélanges binaires, cette relation s'applique également en prenant comme variable les grandeurs partielles des constituants en mélange. Pour un système HCHO-H₂O biphasé liquide-gaz, ou solide-gaz, de composition donnée, on a :

$$\frac{d \ln P_{\text{HCHO}}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{\text{HCHO}}^v}{R} \quad (\text{E IV-7})$$

Le diagramme pression partielle-température du même système HCHO-H₂O a été représenté sur la Figure IV-2. Dans ce type de diagramme, seuls les domaines de stabilité des solutions liquides et solides sont des surfaces. Dans ces domaines de stabilité, le système est bivariant, la composition X_{HCHO} est donc fonction de la température et de la pression partielle de HCHO : $X_{\text{HCHO}} = X_{\text{HCHO}}(T, P_{\text{HCHO}})$ et est appelée solubilité de HCHO dans la phase condensée. Inversement, la pression partielle peut être exprimée en fonction des variables température et composition. On peut alors faire figurer dans le diagramme de

phase les courbes de variation de la pression partielle en fonction de la température à une composition donnée (appelées courbes d'iso-solubilité). Dans ce type de diagramme, comme le montre la relation de Clausius-Clapeyron, ces courbes seront des droites de pente

$$-\frac{\Delta h_{HCHO}}{R}$$

ne dépendant a priori que de la température et de la composition.

Les domaines triphasés liquide/solution solide/gaz et solution solide/hydrate/gaz sont réduits à des lignes et le liquidus et le solidus sont confondus. Les domaines quadriphasés (eutectiques E et E') sont des points.

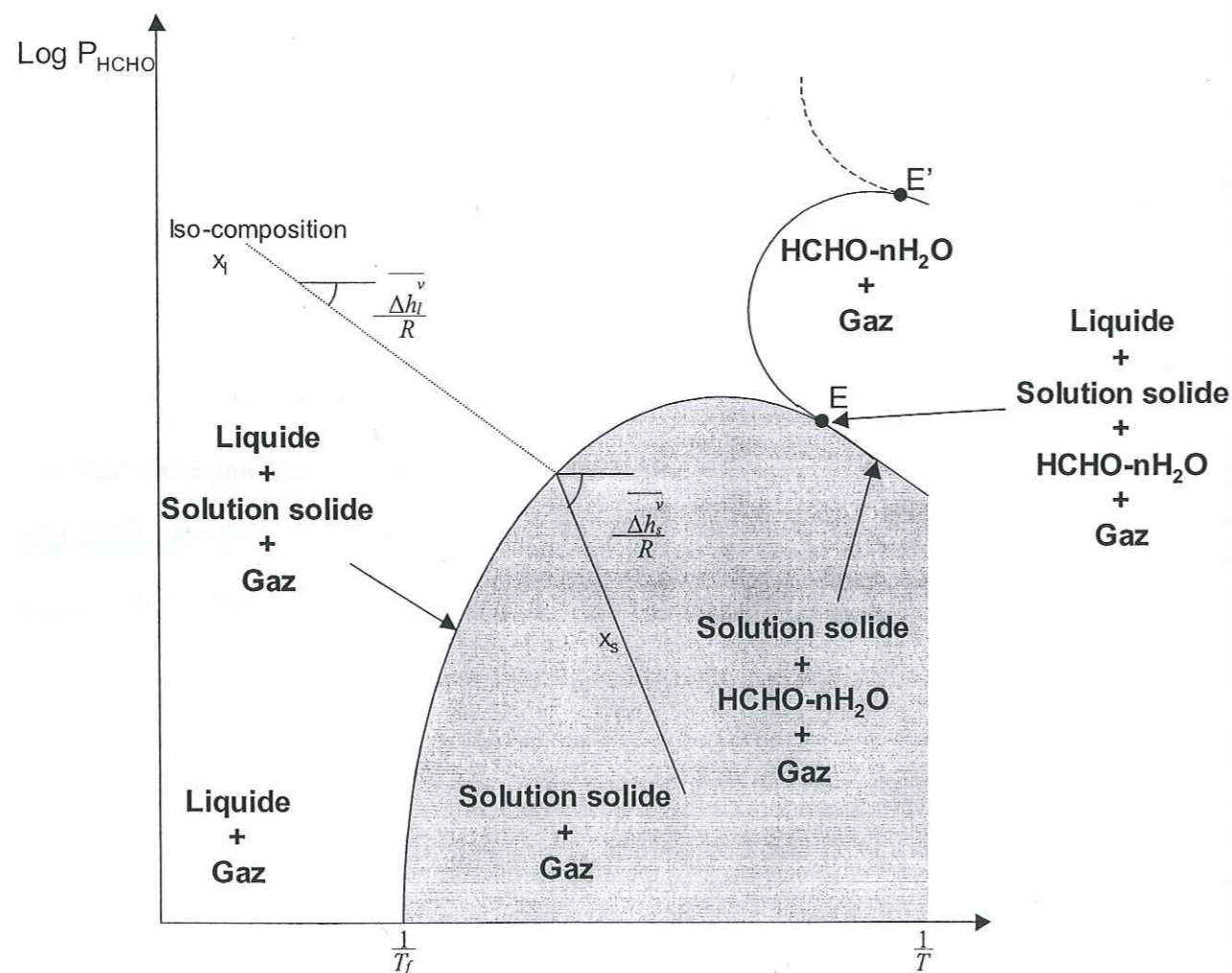


Figure IV-2. Diagramme de phase pression partielle-température pour un système binaire H₂O-HCHO. Dans le domaine de stabilité biphasé liquide-gaz est représentée la courbe de variation du logarithme de la pression partielle P_{HCHO} en fonction de l'inverse de la température.

IV.1.4 Etudes précédentes du système HCHO-H₂O

IV.1.4.1. Liquidus

Différentes études du système HCHO-H₂O ont été réalisées (Nilsen et Ebers, 1937, Renort, 1939, Mortillaro et al., 1964, Walker, 1964, Gredali et al., 1965, Blazhin et al., 1977) ; elles sont toutes incomplètes, certaines sont uniquement qualitatives, d'autres semi-quantitatives ou quantitatives. Les résultats de ces études ont été synthétisés et complétés par Soboleva et al. (1983) pour des fractions molaires de HCHO allant de 0 à 92%. L'apparition d'hydrates polymères (des polyoxométhylènes glycols) à des fractions molaires en formaldéhyde supérieures à 19,5% a été observée. La Figure IV-3 représente le diagramme de phase température-composition pour des compositions molaires en formaldéhyde inférieures à 0,4.

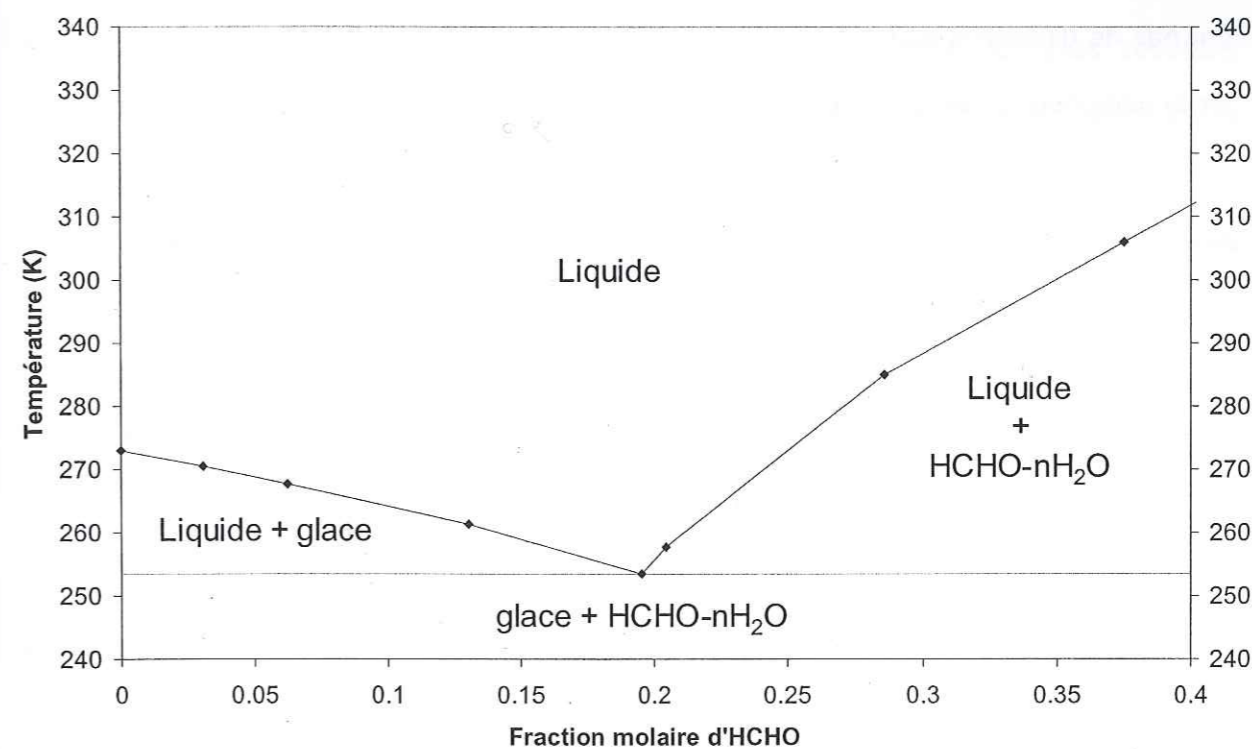


Figure IV-3. Diagramme de phase d'équilibre température composition du système H₂O-HCHO entre la glace et le polyhydrate de formaldéhyde HCHO-nH₂O. Sur ce diagramme, le domaine de stabilité de la solution solide de formaldéhyde dans la glace n'est pas visible et est confondu avec le solidus (verticale $x_{HCHO} = 0$). Ce diagramme a été tracé à partir des résultats de Soboleva et al. (1983).

IV.1.4.2. Solidus et solution solide

Soboleva et al. (1983), n'ayant pas de données disponibles concernant la courbe du solidus, ont considéré que dans le domaine de compositions molaires en formaldéhyde inférieures à 0,66 la glace et le formaldéhyde étaient non miscibles. La ligne représentant le solidus est alors constituée de la verticale à $x_{\text{HCHO}} = 0$ et de l'isotherme à $-19,5^{\circ}\text{C}$.

A ce jour aucune étude n'a porté sur la composition du solidus et sur la solubilité dans la solution solide. On peut tout de même citer les travaux de Burkhart et al. (2002) qui ont étudié la répartition du formaldéhyde entre l'air et des billes de glace synthétisées en laboratoire pour différentes températures et pressions partielles de formaldéhyde. Cependant, dans leur étude, ils calculent un coefficient de partage entre la glace et l'air et ne font pas de différence entre les processus de surface et ceux de volume. De plus on verra par la suite que les temps d'exposition de leurs billes de glace au formaldéhyde gazeux ne sont pas suffisants pour que la diffusion en phase solide conduise à l'équilibre thermodynamique. Leurs résultats ne peuvent donc pas être considérés comme une étude du solidus ni de la solution solide.

IV.1.5. Construction du diagramme de phase température-pression partielle

Notre étude de la solution solide HCHO-H₂O doit s'appliquer à l'étude thermodynamique et cinétique de l'équilibre du formaldéhyde dans l'environnement entre la phase gazeuse et la glace. Dans l'atmosphère, les pressions partielles de formaldéhyde sont variables, et seuls les diagrammes du type pression-température rendent compte de ces variations. Cependant il n'existe dans la littérature aucun diagramme de ce type concernant le binaire HCHO-H₂O. Nous allons donc le construire à partir, entre autres, des données bibliographiques citées précédemment.

IV.1.5.1. Enveloppe des points de fusion

Pour déterminer la frontière entre les domaines liquide-gaz et solution solide-gaz, dans le diagramme pression-température, nous devons déterminer les pressions partielles aux températures de fusion du mélange.

Nous allons donc nous servir des données bibliographiques donnant l'évolution de P_{HCHO} en fonction de la température et de la composition pour tracer les droites d'isosolubilité dans le diagramme ($\log P_{\text{HCHO}}, 1/T$). L'extrapolation de chaque droite jusqu'à la température de fusion à cette composition, donnée par le diagramme température-composition, permettra alors de déterminer dans le diagramme ($\log P_{\text{HCHO}}, 1/T$) le point de fusion pour chaque composition.

Nous avons effectué une synthèse des données expérimentales les plus récentes concernant l'évolution de P_{HCHO} en fonction de la température et de la composition de la phase liquide, à savoir celles de Betterton et Hoffman (1988), Hasse et Maurer (1991), Albert et al. (1996), et Albert et al. (1999). Betterton et Hoffman (1988) donnent la valeur de

$H_{\text{HCHO}} = \frac{x_{\text{HCHO}}}{P_{\text{HCHO}}}$, appelé coefficient de Henry (et exprimé en M/atm), à quatre températures

différentes ainsi que la valeur de l'enthalpie de solubilisation du formaldéhyde dans l'eau.

Les autres auteurs fournissent des valeurs de pressions partielles de HCHO pour des solutions dont la composition s'étend de 0,0004 à 0,6035 en fraction molaire de HCHO et pour des températures allant de 19,5 à 140 °C. Pour chaque auteur, nous avons calculé la valeur moyenne de H_{HCHO} pour chaque température et représenté sur la Figure IV-4 l'évolution du logarithme du coefficient de Henry du formaldéhyde, H_{HCHO} , en fonction de l'inverse de la température. La pente des droites est égale à l'enthalpie molaire partielle de solubilisation de HCHO dans l'eau divisée par la constante des gaz parfaits R ($\overline{\Delta H_{\text{solub}}}/R$).

Tous les résultats sont assez cohérents en ce qui concerne la valeur de $\overline{\Delta H_{\text{solub}}}$ puisque les valeurs sont comprises entre -55 et -62 kJ/mol. Cependant, Betterton et Hoffman (1988)

trouvent des valeurs plus faibles pour H_{HCHO} par rapport aux résultats de toutes les études plus récentes. Nous avons donc utilisé pour construire le diagramme pression-température du système HCHO-H₂O une valeur moyenne des résultats obtenus par Hasse et Maurer (1991), Albert et al. (1996), et Albert et al. (1999). Les valeurs que nous avons utilisées sont reportées dans le Tableau IV-1.

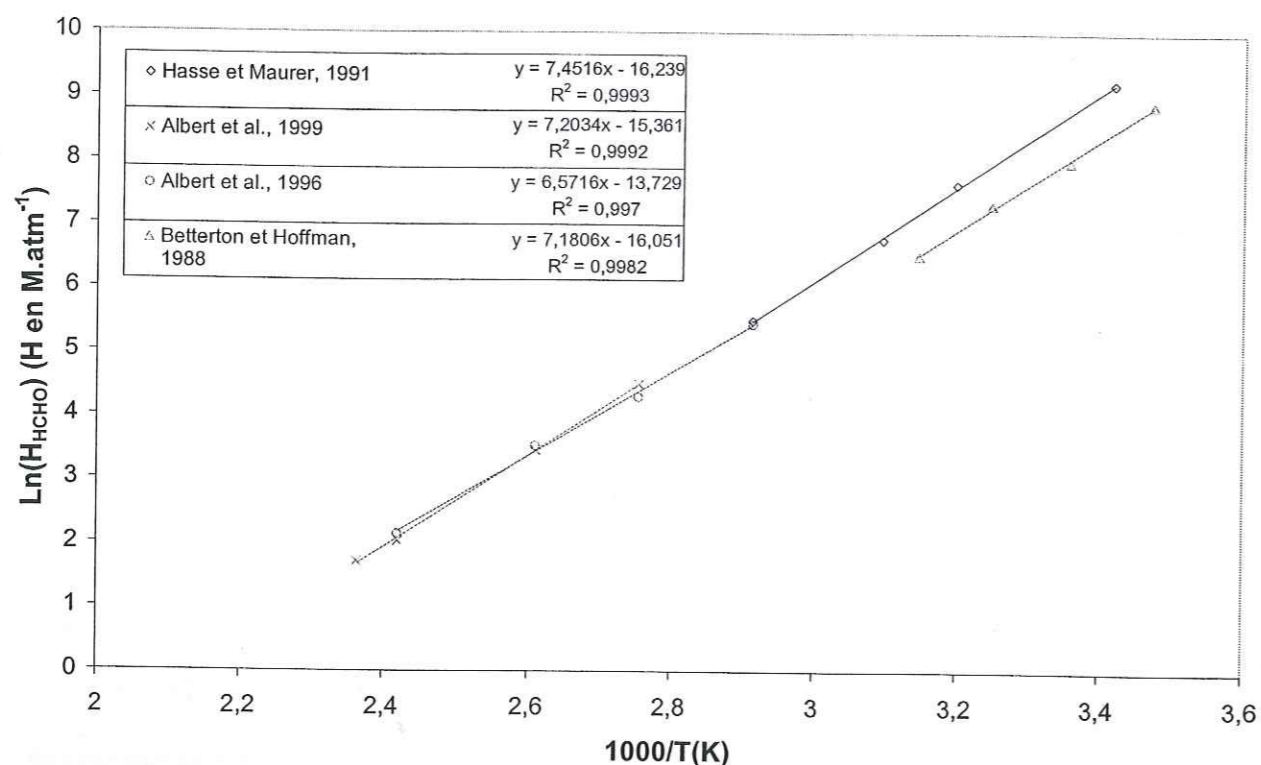


Figure IV-4. Evolution du logarithme de la moyenne du coefficient de Henry du formaldéhyde, H_{HCHO} , en fonction de l'inverse de la température d'après les résultats de Betterton et Hoffman (1988), Hasse et Maurer (1991), Albert et al. (1996), et Albert et al. (1999).

T (K)	H_{HCHO} (M/atm)
293	10000
313	2066
323	865
343	235
363	84
383	32
413	8.5
423	5.5

Tableau IV-1. Valeurs du coefficient de Henry que nous avons utilisées à différentes températures pour construire le diagramme pression-température du système HCHO-H₂O.

L'évolution de la pression partielle en fonction de la température vérifie la loi de Clausius-Clapeyron avec une enthalpie molaire partielle qui dépend de la composition. Nous avons donc choisi différentes compositions de la phase liquide. Pour chaque composition, nous avons utilisé les valeurs de H_{HCHO} reportées dans le Tableau IV-1 pour calculer les valeurs de P_{HCHO} . Nous avons ensuite pour chaque composition de la phase liquide reporté les valeurs de P_{HCHO} en fonction de la température et tracé la droite passant par ces points dans le diagramme ($\log P_{\text{HCHO}}, 1/T$). Nous avons fait l'hypothèse que l'enthalpie molaire partielle variait peu avec la température et nous avons extrapolé linéairement dans le diagramme $\log P = f(1/T)$ ces valeurs de pressions jusqu'aux températures de cristallisation données par la Figure IV-3. Pour les fractions molaires 0.002 à 0.00002 les températures de cristallisation n'ont pas été mesurées. Cependant, la Figure IV-3 montre que l'on peut assimiler leur température de fusion à celle de l'eau avec une erreur inférieure à 0,1 K.

Le diagramme de phase température-pression partielle issu de ces calculs est présenté en Figure IV-5.

Note : Si nous avons utilisé les valeurs de H_{HCHO} obtenues par Betterton et Hoffman (1988), les pressions calculées auraient été 40 à 60% plus élevées ce qui aurait décalé légèrement les courbes d'isosolubilité vers le haut

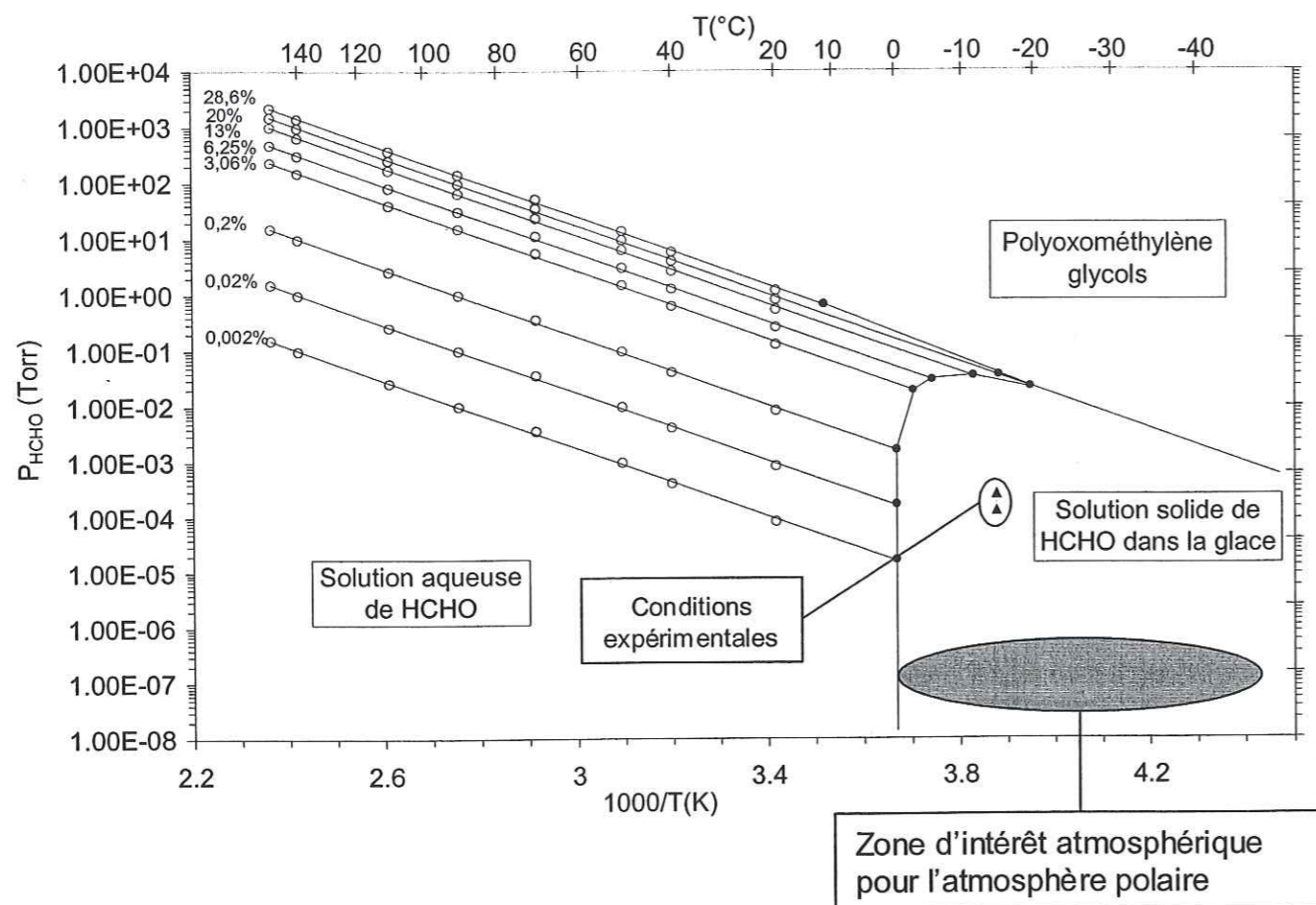


Figure IV-5. Diagramme de phase température-pression partielle du système H_2O -HCHO. Les courbes d'isoconcentration en phase liquide ont été déterminées à l'aide du Tableau IV-1 et interpolées à basses températures. Les températures de fusion sont extraites des mesures de Soboleva et al. (1983). La partie grisée représente le domaine d'intérêt atmosphérique en région polaire. Les triangles représentent les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés pour effectuer nos expériences. Les différents polyoxométhylène glycols n'ont pas été identifiés ni caractérisés.

IV.1.5.2. Frontière solution solide-hydrate

Aux fortes compositions en HCHO, le domaine de stabilité de la solution solide est limité par celui des hydrates. Cette frontière est représentée par une courbe. Le calcul de l'équation de cette courbe fait appel à des grandeurs thermodynamiques propres à l'hydrate qui n'a jamais été étudié et ces grandeurs thermodynamiques ne sont donc pas disponibles dans la littérature. En l'absence de ces données thermodynamiques, nous avons représenté sur notre diagramme cette frontière par une droite de même pente que celles des courbes

d'isolubilité, par analogie avec les diagrammes de HNO_3 et HCl (Thibert et Dominé, 1997 et 1998).

En conclusion sur l'étude bibliographique de la solution solide $HCHO$ - H_2O , les données disponibles dans la littérature nous ont permis de tracer un diagramme pression température permettant d'assez bien délimiter le domaine de stabilité de la solution solide. Si la frontière liquide-solide est relativement bien documentée, de nombreux paramètres thermodynamiques, en particulier ceux concernant la solution solide, comme l'enthalpie de solubilisation de HCHO dans la glace restent, à déterminer.

Ce diagramme bien qu'incomplet montre que dans les atmosphères polaires où typiquement $P_{HCHO} = 10^{-7}$ Torr et $T = -35^\circ C$, la partie du diagramme qui nous intéresse est le domaine de stabilité de la solution solide. Pour avoir un signal suffisamment fort dans la glace, nous avons choisi de nous placer dans des conditions de P_{HCHO} beaucoup plus fortes que celles que l'on rencontre dans l'atmosphère. Cependant, comme illustré dans la Figure IV-5, nous sommes toujours dans le domaine de stabilité de la solution solide et les paramètres que nous allons mesurer sont transposables aux conditions atmosphériques.

Dans le but d'étudier la composition de la solution solide $HCHO$ - H_2O , nous avons adapté au formaldéhyde un dispositif expérimental d'étude de la diffusion et de la solubilité des gaz HCl et HNO_3 mis au point par Dominé et al. (1994) et détaillé dans Thibert (1996). Nous allons donc décrire rapidement ce dispositif expérimental qui nous a permis d'obtenir 4 profils de diffusion et 4 valeurs de la solubilité à $-15^\circ C$, pour deux valeurs différentes de P_{HCHO} .

IV.2. Procédé d'étude expérimental de la solution solide HCHO-H₂O

IV.2.1. Introduction

Thibert et Dominé (1997) ont montré que le seul moyen fiable d'étudier la thermodynamique des solutions solides était de procéder par diffusion de gaz dans la phase solide depuis la phase gazeuse. Cette méthode d'étude met en jeu des flux macroscopiques de particules. On étudie dans ce cas une diffusion à longue distance, c'est à dire d'un parcours quadratique moyen $\langle X \rangle^{1/2}$. On mesure alors expérimentalement soit un flux de particules, soit un profil de concentration dans le solide dont on déduit la constante de diffusion grâce à la loi de Fick.

Plusieurs techniques sont utilisables pour introduire l'élément diffusant. Lorsque celui-ci est à l'état gazeux, comme c'est le cas pour HCHO, sa concentration superficielle (le volume proche de la surface de diffusion) est égale à sa solubilité à l'équilibre thermodynamique (Philibert, 1990) qui est fonction de la température et de la pression partielle du gaz. Plus loin de la surface, x_{HCHO} dépend aussi de la cinétique de diffusion caractérisée par un coefficient de diffusion (D_{HCHO}). Nous avons établi des profils de concentration pour mesurer x_{HCHO} en fonction de P_{HCHO} et de T et D_{HCHO} en fonction de T .

Dans cette partie, nous allons présenter de manière plus détaillée que dans l'article qui suit différents points qui sont : la préparation physique et mécanique des cristaux de glace utilisés pour les expériences de diffusion, la méthode de préparation des mélanges gazeux de formaldéhyde utilisés pour le dopage des cristaux de glace, et enfin le dopage et l'obtention des profils de diffusion.

IV.2.2. Préparation physique et mécanique des monocristaux de glace

IV.2.2.1. Principe général

Le principe de ces expériences consiste à exposer des monocristaux de glace décimétriques à une pression partielle connue de formaldéhyde, pendant un temps suffisamment long pour que la diffusion ait lieu dans le solide sur des distances mesurables. Le formaldéhyde est introduit en phase gazeuse au dessus de l'échantillon de glace. L'ensemble est placé dans une enceinte de diffusion plongée dans un cryostat. Nous avons choisi de procéder par balayage dynamique de gaz plutôt que par maintien statique d'une pression partielle de formaldéhyde pour s'affranchir des problèmes de collage du formaldéhyde sur les parois en inox de l'enceinte de diffusion.

Nous avons donc choisi de travailler en dynamique et de procéder par dilution d'azote pour atteindre les pressions partielles de formaldéhyde désirées. Pour traiter les phénomènes d'adsorption sur les parois nous avons pris le soin de conditionner par circulation de HCHO l'ensemble de la ligne dans les mêmes conditions que celles des expériences. La Figure IV-6 représente une partie du dispositif de dopage que nous avons utilisé. Un autre problème expérimental provient de la forte tension de vapeur de la glace aux températures de travail ($P_{\text{H}_2\text{O}}(-15^\circ\text{C}) = 165.71 \text{ Pa}$; Marti et Mauersberger, 1993). Il existe donc des risques de sublimation de l'échantillon. Cette possibilité nous a conduit à maintenir un apport continu de vapeur d'eau. Pour ce faire, nous avons légèrement sursaturé le courant d'azote en vapeur d'eau par rapport à la tension de vapeur de la glace à la température de l'expérimentation. Cet excès de vapeur d'eau est condensé dans une pré-enceinte (condenseur) remplie de billes de verre et d'acier inoxydable et le gaz qui en sort contient juste la pression partielle d'eau correspondant à la tension de vapeur de la glace.

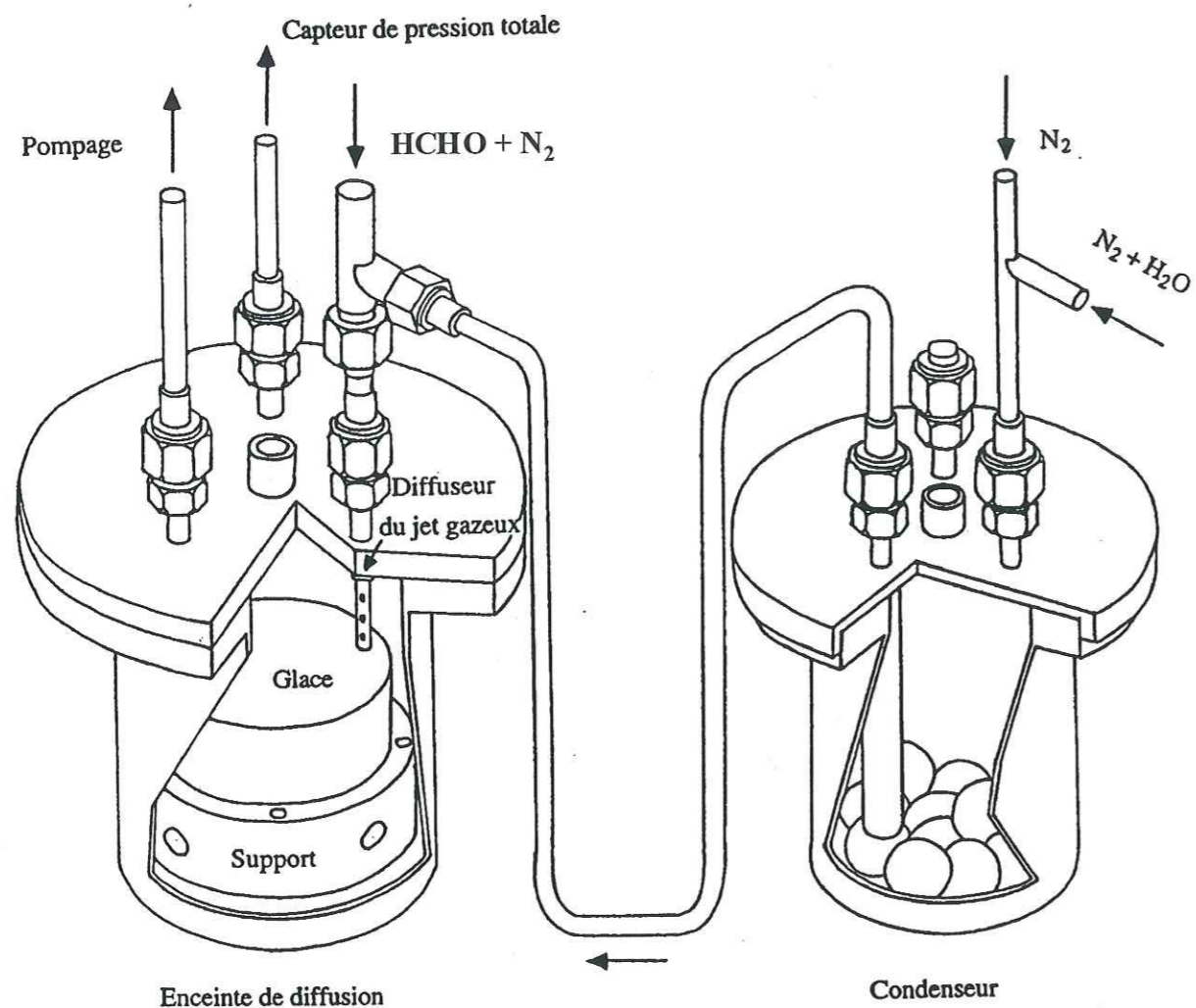


Figure IV-6. L'enceinte de diffusion avec l'échantillon de glace sur son support. Le condenseur situé en amont est constitué de billes de verre et d'acier inoxydable.

Après dopage, l'échantillon est analysé de manière destructive par la méthode des coupes sériées : le cristal de glace est découpé en fines sections de 25 μm d'épaisseur qui sont analysées afin de déterminer le profil de diffusion. Un traitement mathématique de ce profil permet d'obtenir la solubilité et la constante de diffusion dans les conditions de l'expérience. Nous allons d'abord présenter les dispositifs expérimentaux utilisés puis nous détaillerons la procédure expérimentale suivie.

IV.2.2.2. Croissance des monocristaux de glace

Comme nous l'avons rappelé dans le Chapitre I, la structure cristalline de la glace possède un axe de symétrie d'ordre 6 appelé axe c ou axe optique. Les plans de forte densité atomiques sont perpendiculaires à cet axe et sont appelés plans de base. Lors de sa cristallisation à partir de l'eau liquide, la glace fait preuve d'anisotropie et croît préférentiellement dans la direction perpendiculaire à l'axe c. Ce principe peut être utilisé pour obtenir des cristaux cylindriques à l'aide d'un système de croissance cristalline de type Bridgman qui est illustré en Figure IV-7.

L'obtention des monocristaux de glace se déroule en deux temps :

- (i) Obtention d'un germe monocristallin.
- (ii) Croissance de monocristaux à partir d'un germe monocristallin.

Nous utilisons de l'eau ultra pure obtenue par un système Maxima HPLC (Elga, High Wycombe Bucks, Angleterre) spécialement dédiée au traitement des composés organiques volatils. Afin d'éviter l'inclusion de bulles d'air dans la glace, l'eau est dégazée par ébullition sous vide pendant plusieurs minutes. Après équilibre thermique à 0°C, l'eau dégazée est versée dans le cristalliseur. Pour parfaire le dégazage, le vide est créé jusqu'à une pression de 6 mb. Le cristalliseur est alors placé sur le bâti de croissance cristalline. La partie inférieure est en contact avec l'éthanol (-20°C) et il se forme de nombreux petits cristaux. Le cristalliseur est alors descendu à la vitesse de 1 cm/jour. La géométrie de l'interface eau-glace (voir Figure IV-7) favorisant la croissance des cristaux centraux et le fait que la glace croît plus rapidement perpendiculairement à l'axe c fait qu'après 25 jours, l'eau a totalement cristallisé pour former un premier polycristal faiblement polycristallin dans sa partie supérieure. Cette partie supérieure est utilisée comme germe pour effectuer la croissance suivante. Ce germe est gelé en chambre froide à 0°C au fond du cristalliseur, de l'eau dégazée est versée sur le germe puis on installe le cristalliseur sur le bâti de croissance

crystalline. On descend à nouveau le cristalliseur dans le bain thermostaté et au bout de 25 jours on obtient un nouveau cristal moins polycristallin que le précédent.

En répétant plusieurs fois cette opération, on finit par aboutir à un monocristal dont l'orientation est aléatoire du fait de la combinaison de deux effets : l'interface favorise la croissance des cristaux centraux et les cristaux poussent préférentiellement perpendiculairement à l'axe c. On peut ensuite tailler ce monocristal pour orienter l'axe c comme on le veut et s'en servir comme germe pour un nouveau monocristal dont l'orientation sera donnée par l'orientation du germe. Nous n'avons pas réussi à réaliser cette dernière étape et nous n'avons obtenu que des monocristaux à axe c orientés à 60° par rapport à l'axe de croissance du cristal.

Les cristaux sont observés en chambre froide entre polariseurs croisés pour contrôler leur monocristallinité et l'orientation de l'axe c. Dans le but d'évaluer l'éventuelle contamination chimique de la glace pendant son stockage ou au cours de sa croissance, les concentrations en composés carbonylés ont été mesurées. Lors de la manipulation des échantillons, il est toujours possible de contaminer la surface de la glace. Pour ne pas comptabiliser cette contribution, seules les concentrations de volume ont été mesurées après découpage de blocs de glace à la scie à ruban, puis décontamination par fusion lavage à l'eau ultra pure. Les concentrations mesurées dans la glace sont comprises entre 2 à 4 ppbw pour le formaldéhyde et entre 0.6 à 1.6 ppbw pour l'acétaldéhyde.

Ces niveaux de contamination sont de l'ordre de ceux rencontrés dans l'eau ultra pure utilisée pour faire croître la glace. Le processus de croissance de la glace n'est donc pas une source de contamination.

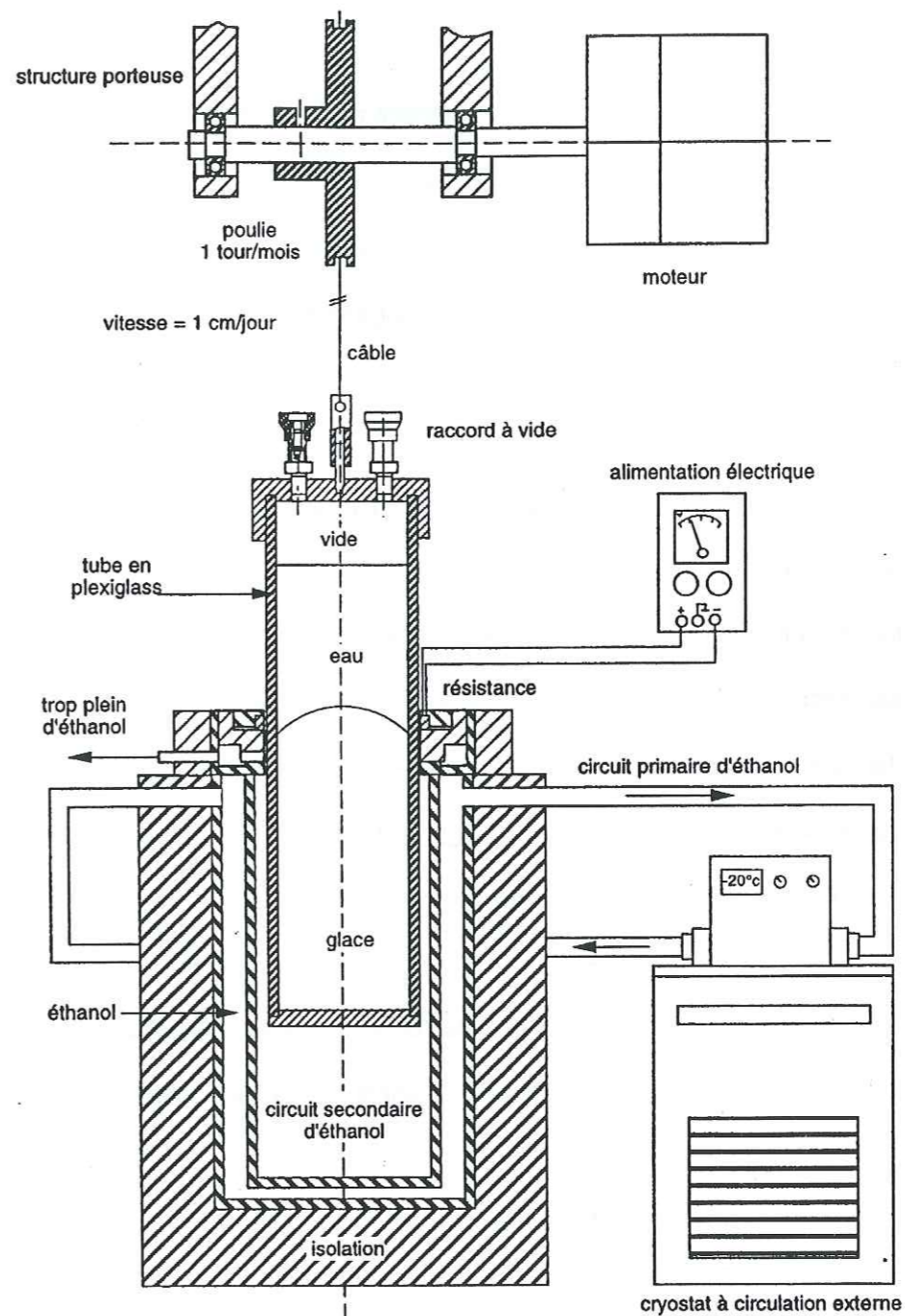


Figure IV-7. Schéma du dispositif de croissance cristalline Bridgman pour la croissance de monocristaux de glace.

IV.2.2.3. Usinage

La détermination du profil de diffusion et son traitement mathématique qui donne la solubilité et la constante de diffusion, exigent de travailler avec un échantillon dont la géométrie est à la fois simple et bien contrôlée. L'ensemble des opérations suivantes est effectué en chambre froide. Nous avons repris le dispositif expérimental utilisé par Thibert (1996) pour l'étude de la diffusion de HCl et HNO₃.

Nous avons donc travaillé sur un tour d'usinage dont le mandrin a été remplacé par un support en acier inoxydable adaptable sur le tour (Figure IV-8). L'échantillon de glace est gelé sur ce support dont la surface est légèrement réchauffée à l'aide d'un sèche-cheveux. Un film d'eau se forme alors à la base de l'échantillon lorsqu'il est mis au contact de l'inox réchauffé. Ce film d'eau regèle ensuite pour coller le cristal sur le support qui est ensuite vissé sur l'axe du tour pour l'usinage. Thibert (1996) a montré que l'interface de diffusion se repositionnait avec une précision meilleure que 5 µm.

Pour minimiser l'endommagement de la surface de l'échantillon, la vitesse de rotation du tour était environ 150 tours/min. La profondeur de pénétration des outils d'une passe à l'autre ne dépassait pas 100 µm. Les opérations d'usinage sont résumées à la Figure IV-9. Nous avons utilisé 2 types d'outils : un couteau à charioter (orienté à 45°) et un couteau à dressage de face.

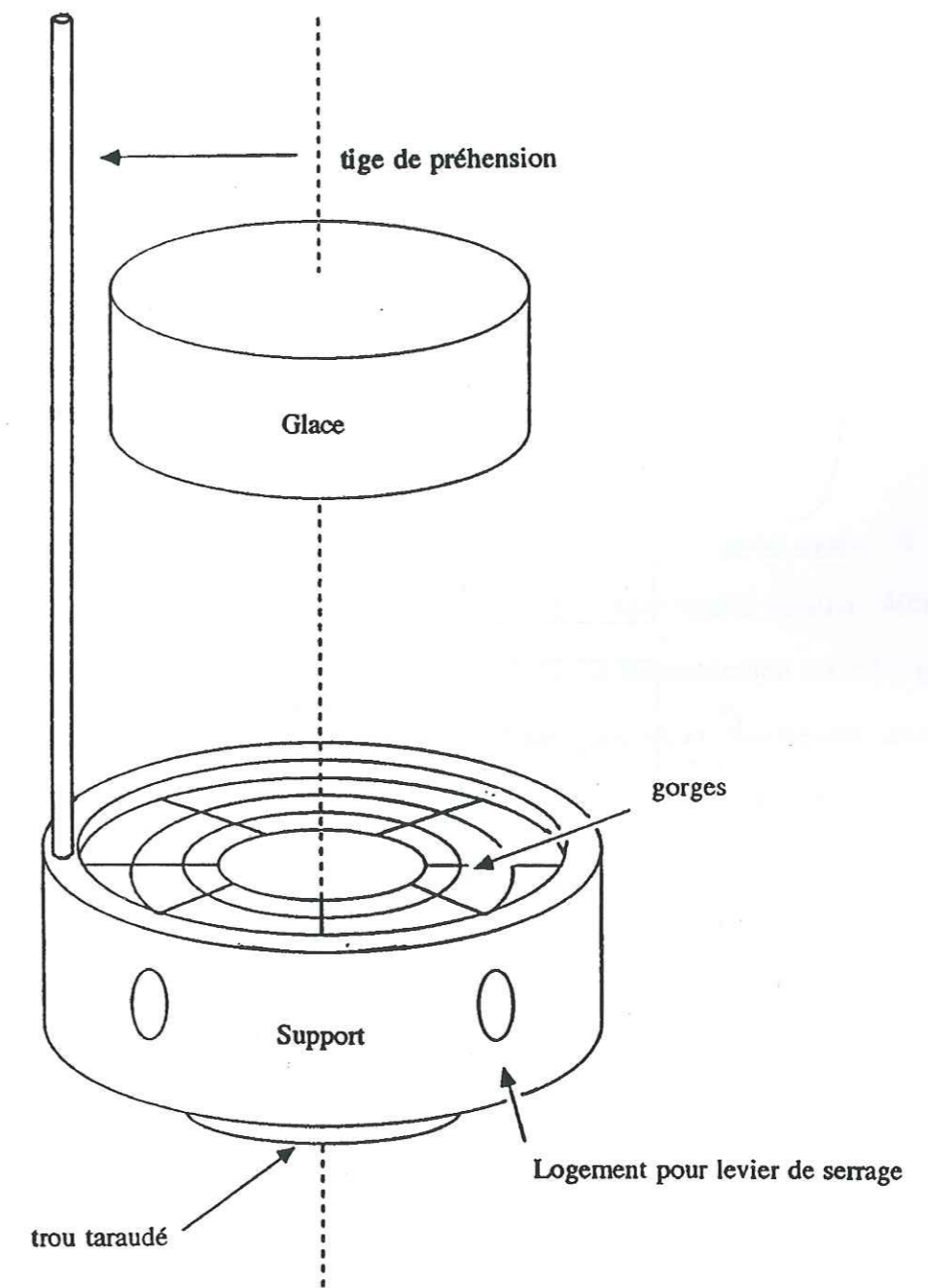


Figure IV-8. Support utilisé à la place du mandrin pour assurer l'usinage au tour des échantillons de glace. L'adhésion est assurée par fonte/regel de la base du cristal dans les gorges du support.

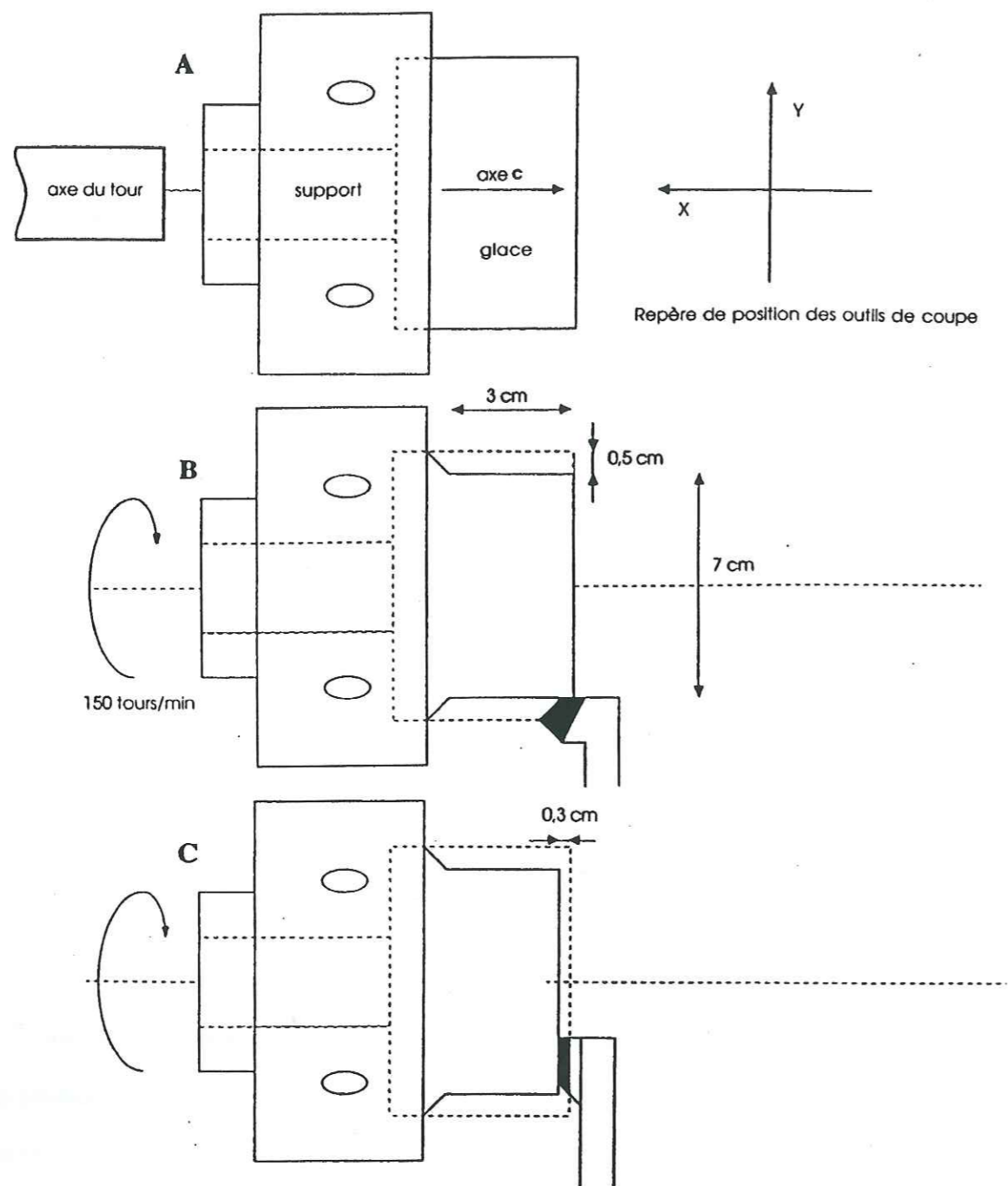


Figure IV-9. Opérations d'usinage effectuées lors de la préparation du cristal de glace.
A Forme initiale du cristal.
B Surface de révolution obtenue par un outil coudé à chariotier.
C Dressage de la face obtenu par un outil à fraiser d'angle.

IV.2.3. Préparation des mélanges gazeux

Il n'existe pas de mélanges commerciaux de HCHO. Nous avons donc réalisé pour chaque expérience de diffusion une synthèse de formaldéhyde gazeux à partir du paraformaldéhyde commercial.

Iracy et Tolbert (1997) ont montré que l'on pouvait former du formaldéhyde gazeux à partir de paraformaldéhyde chauffé à 140°C. De plus, Helander (2000) a montré que le formaldéhyde gazeux était stable et pouvait être stocké plusieurs jours.

Nous avons utilisé la ligne en verre présentée à la Figure IV-10. Après avoir réalisé le vide dans la ligne et les ballons de stockage, du paraformaldéhyde est chauffé jusqu'à 140°C et on laisse la pression monter jusqu'à 0.065 à 0.15 Torr selon la concentration du mélange à réaliser. Le vide est à nouveau réalisé puis on répète l'opération précédente afin de conditionner la ligne et les ballons. On répète ce cycle de rinçage à HCHO/pompage 3 fois. On introduit enfin définitivement HCHO dans les ballons à sa pression de mélange. Les ballons sont de nouveau isolés de la ligne et celle-ci est rincée à l'azote et remise sous pompage (3 séries de rinçage à l'azote/pompage). On introduit enfin une pression d'azote (en général 1000 Torr) dans les ballons qui sont alors composés d'un mélange HCHO-N₂. Le rapport de mélange est calculé à partir des pressions partielles de HCHO et de N₂ introduites dans les ballons. Les mélanges obtenus sont laissés quelques jours avant utilisation le temps que les deux gaz forment un mélange homogène par diffusion.

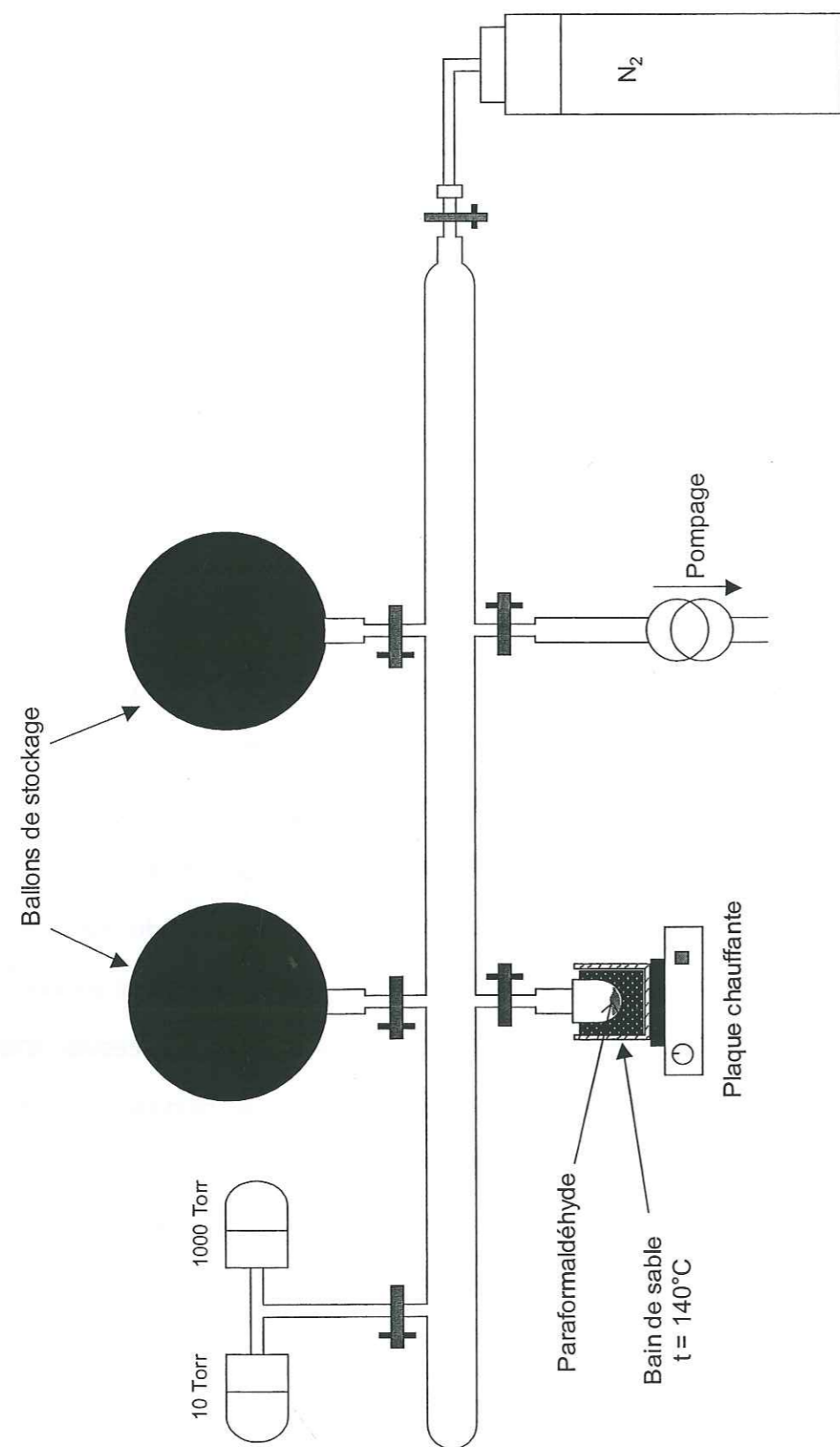


Figure IV-10. Ligne en verre utilisée pour la préparation des mélanges gazeux HCHO-N₂. Les ballons de stockage sont peints en noir pour protéger HCHO de la lumière.

IV.2.4. Dopage et obtention des profils de diffusion

IV.2.4.1. Dopage des cristaux de glace

Après usinage, l'échantillon de glace sur son support est placé dans une enceinte de diffusion en acier inoxydable qui est immergée dans un cryostat à bain d'alcool (Figure IV-11). L'usinage implique forcément d'appliquer des contraintes à la surface de la glace qui peuvent créer des dislocations ou des sous-joints. Dans le but de cicatrifier la surface de la glace, les cristaux ont été recuits pendant quelques heures à -3°C avant le dopage. Dans la glace sous contrainte nulle à cette température, les vitesses de déplacement des dislocations et des sous joints sont respectivement de l'ordre de $1\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Ahmad et Whitworth, 1988) et $0.05\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Duval et al., 1983). Cette durée paraît donc suffisante pour restaurer la glace dans les premières centaines de microns où va avoir lieu la diffusion. L'enceinte de diffusion est ensuite thermalisée pendant 2 heures à -15°C (température des expérimentations que nous avons réalisées) et l'échantillon est exposé au flux de gaz. La circulation d'azote qui constitue la quasi-totalité du flux de gaz est d'abord établie afin d'ajuster le débit de pompage pour obtenir la pression totale désirée dans l'enceinte. Une fois cette pression stabilisée, la circulation du mélange HCHO-N₂ est mise en route.

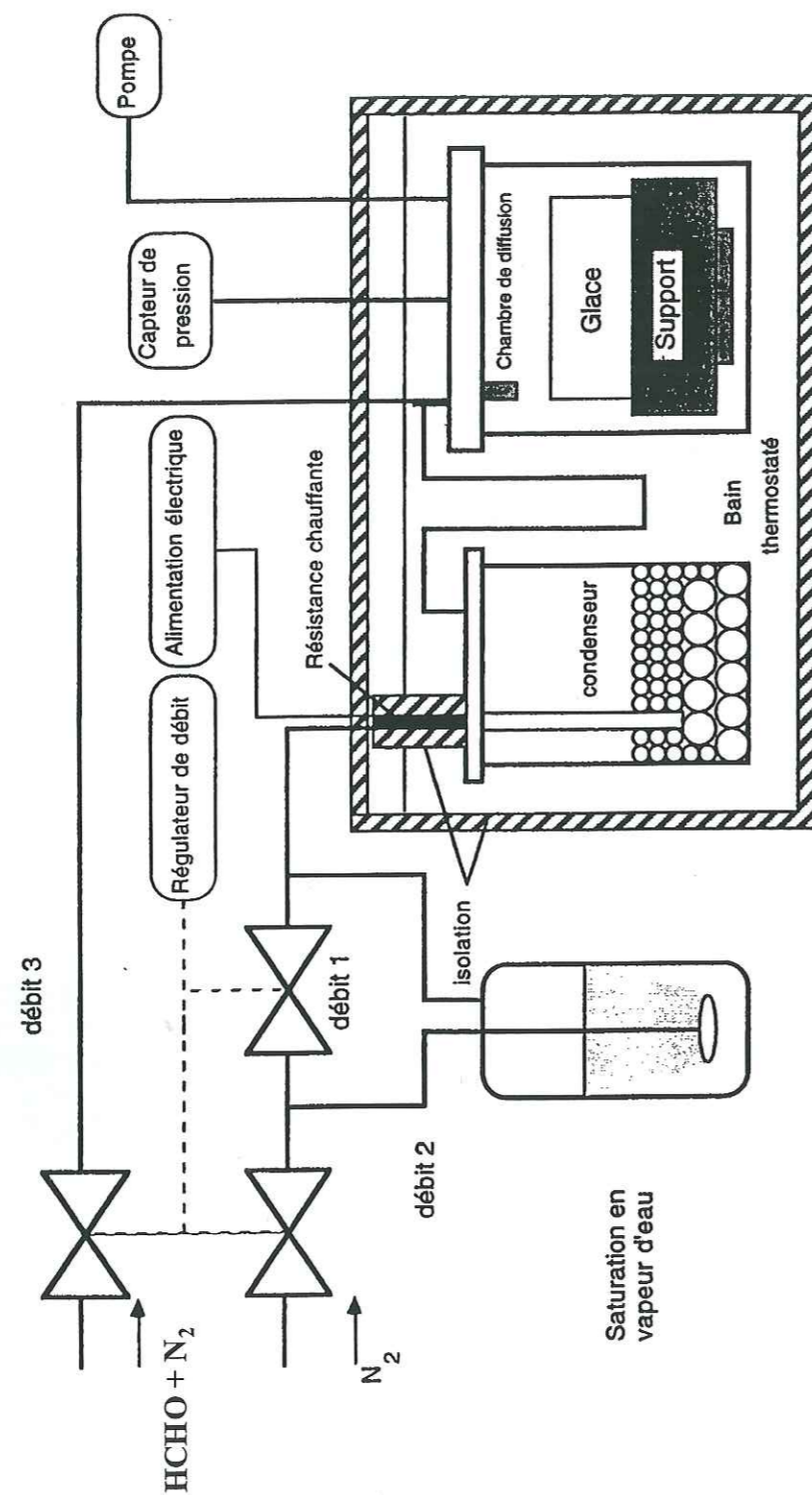


Figure IV-11. Dispositif expérimental utilisé pour le dopage au formaldéhyde des monocristaux de glace

(a). Calcul de la pression partielle

Nous avons réalisé nos deux expérimentations à -15°C . Le choix de pression partielle de HCHO est fixé par le point du diagramme de phase température pression partielle que nous voulons étudier. La pression partielle dans l'enceinte de diffusion, P_{gaz} , est proportionnelle à la concentration du mélange initial, τ_{gaz} , au rapport de dilution du mélange par le gaz vecteur, $\frac{Q_m}{Q_v}$, et à la pression totale dans l'enceinte de diffusion P_e :

$$P_{\text{gaz}} = P_e \frac{Q_m}{Q_v} \tau_{\text{gaz}} \quad (\text{E IV-8})$$

On peut remarquer que la même pression partielle peut être obtenue par plusieurs combinaisons de rapport $\frac{Q_m}{Q_v}$ et de pression dans l'enceinte de diffusion. Nous avons essayé de travailler dans la mesure du possible à pression totale voisine de la pression atmosphérique. Nous avons cependant été limités par 2 contraintes expérimentales : la capacité de nos débitmètres soit un maximum de 2 L/min pour le débit de gaz vecteur Q_v et un minimum de 10^{-4} L/min pour le débit des mélanges Q_m . La seconde limitation provient du fait que l'on est obligé de réaliser une différence de pression entre l'enceinte de diffusion et le ballon de mélange pour qu'un flux de gaz dopant puisse être établi. On ne peut donc pas travailler à pression trop élevée sous peine d'être obligé de changer les ballons trop souvent. Compte tenu de ces limitations, nous avons travaillé à 450 Torr.

(b). Apport de vapeur d'eau

En toute rigueur, la tension de vapeur d'eau au dessus de notre échantillon, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, est légèrement inférieure à la tension de vapeur de la glace pure, $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$, (Loi de Raoult). Cependant aux faibles pressions partielles de formaldéhyde auxquelles nous allons travailler, on peut assimiler la tension de vapeur d'eau à celle à celle de la glace pure ($\frac{P_{\text{HCHO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 10^{-4}$). Afin d'éviter le problème de sublimation de la glace, le flux d'azote doit arriver

dans l'enceinte chargé en vapeur d'eau à la tension de vapeur d'eau de la glace à cette température. Pour ceci, une partie du courant d'azote (débit n°2, Figure IV-11) est déviée dans un bulleur rempli d'eau ultra-pure et est saturé en eau à la température ambiante. Ce flux d'azote saturé en eau est dilué dans l'azote sec (débit n°1) dans des proportions telles que le flux total obtenu soit en légère sursaturation par rapport à la tension de vapeur de la glace. Cet excès de vapeur d'eau est alors éliminé dans le condenseur placé dans le cryostat à la même température que l'échantillon. Avant d'atteindre la chambre de diffusion, ce débit d'azote est très légèrement dilué par le mélange HCHO-N₂ dont le débit est environ 1000 fois plus faible (débit n°3). Cette technique mise au point par Thibert (1996) avait été retenue car il s'avérait délicat d'obtenir directement un flux d'azote contenant la juste pression de vapeur d'eau. Le choix de la température de travail fixe la pression de vapeur de la glace et donc la pression de vapeur d'eau dont doit être chargée le gaz vecteur. Le flux d'azote Q_b traversant le bulleur se sature en eau à la pression P₁. Ce flux étant dilué par l'azote sec de débit Q_s, la pression de vapeur devient :

$$P_2 = P_1 \frac{Q_b}{Q_s + Q_b} = P_1 \frac{Q_b}{Q_v} \quad (\text{E IV-9})$$

où Q_v désigne le débit total de gaz vecteur. Les débits Q_s et Q_b sont ajustés de manière à ce que la pression P₂ soit légèrement supérieure (10%) à la tension de vapeur saturante de la glace.

IV.2.4.2. Découpe

Après un temps de diffusion de l'ordre de 15 jours, la circulation du flux de HCHO est interrompue. L'enceinte de diffusion est alors démontée de l'installation et transportée en chambre froide à -15°C.

Les couteaux ont été dégraissés à l'acétonitrile et nettoyés à l'eau ultra-pure puis thermalisés en chambre froide. Une vingtaine de capsules en polystyrène cristal (accuvettes)

ont été également nettoyées à l'eau ultra-pure (3 rinçages), séchées sous flux d'azote, puis thermalisées en chambre froide et pesées.

L'échantillon de glace est replacé sur le tour en chambre froide. Un système de préhension (Figure IV-8) se fixe sur le support en inox et permet de manipuler l'ensemble en évitant tout contact avec l'échantillon. Nous avons obtenu deux profils de diffusion à partir du même échantillon en procédant à deux coupes axiale et radiale. Les régions où la diffusion s'est produite à la fois dans ces deux directions ont été éliminées par chariotage avant la découpe (Figure IV-12). On réalise également une gorge radiale afin de délimiter la zone de découpe à l'aide d'un outil à saigner. Un couteau spécial a été usiné pour la découpe. Il s'agit d'un outil à saigner à faible largeur de coupe. Cet outil est monté bord d'attaque vers le bas sur le porte outil. Cette position associée à un sens de tournage inversé, permet d'éjecter les copeaux vers le bas, minimisant ainsi les contacts entre les copeaux et le couteau.

On effectue alors des coupes de 25 µm et on récupère les copeaux dans les accuvettes (préalablement pesées). Une fois toutes les coupes réalisées, on peut peser les accuvettes et les sortir de la chambre froide pour la préparation de leur analyse en salle sans poussière.

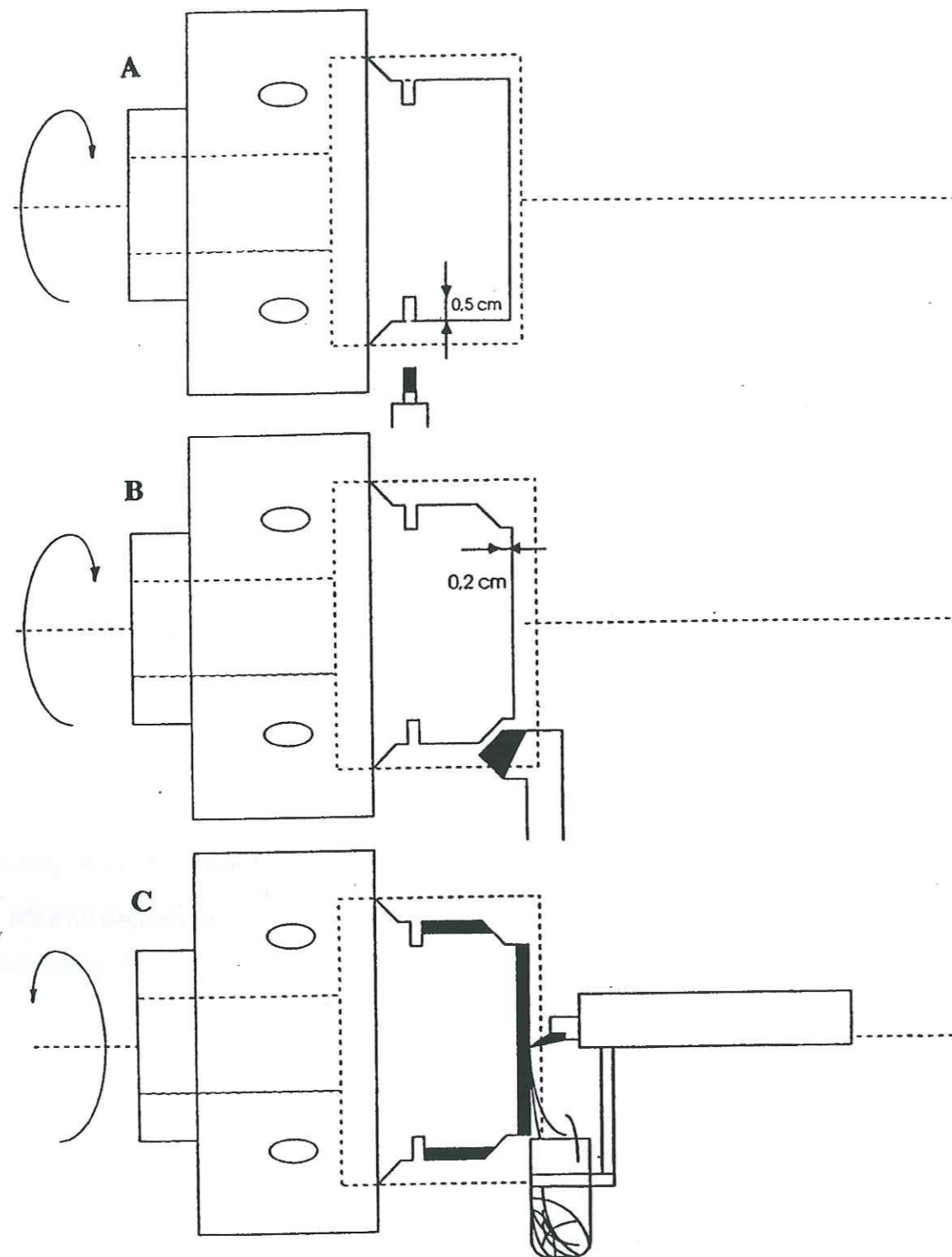


Figure IV-12. Opérations d'usinage effectuées lors de la découpe du cristal de glace.
A Réalisation d'une gorge avec un outil à saigner pour délimiter la zone de découpe
B Elimination des régions où le gradient de concentration n'est pas perpendiculaire à la surface
C Sectionnement de la face avec récupération des copeaux (sens de tournage inversé). Les zones en noir sont les parties analysées.

IV.2.4.3. Analyse

Pour l'analyse du formaldéhyde contenu dans la glace dopée, nous avons utilisé la technique décrite au chapitre II. Les faibles volumes des copeaux fondus pour chaque tranche de glace (de l'ordre de 50 μL) ainsi que les fortes concentrations auxquelles on s'attendait nous ont conduit à diluer ces échantillons. Nous avons typiquement ajouté 350 μL d'eau ultra-pure à chaque accuvette avant son transfert dans les tubes Ependorff et ajout de la sonde.

L'ensemble de ces dispositifs et le protocole expérimental que nous avons décrit nous ont permis de réaliser 2 expériences de diffusion de HCHO dans la glace et donc quatre profils de diffusion à une température et à deux P_{HCHO} différentes. La présentation et l'analyse de ces résultats sont regroupés dans l'article suivant, soumis à Canadian Journal of Physics le 17/07/2002.

Note : Ce journal étant dédié à la physique, nous avons utilisé comme unité de pression le Pascal et comme unité de concentration la mol/L (M). Le Tableau IV-2 rappelle les correspondances entre ces unités.

	Unité atmosphérique	Unités physiques
gaz	100 pptv	10^{-5} Pa
glace	1 ppbw	3.33×10^{-8} M

IV.3. Article : Diffusion and solubility of HCHO in ice : preliminary

results

Sébastien Perrier, Patricia Sassin and Florent Dominé*

CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, BP 96, 54 rue Molière, 38042 Saint Martin d'Hères Cédex, France

*Corresponding author. Phone : (33) 476 82 42 69 ; e-mail : florent@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

PACS classification

66.30.Jr Diffusion of impurities
82.60.-S Chemical thermodynamics
92.40.Sn Ice
92.40.Rm Snow

Submitted, Canadian Journal of Physics, 17 July 2002

Accepted, 16 October 2002

Abstract

English. The diffusion and solubility of formaldehyde (HCHO) in ice have been measured at -15°C by exposing large single crystals of ice to low vapor pressures of HCHO (P_{HCHO}) for several days. The solubility is found to be $(30\pm 3)\times 10^{-6}$ mol L^{-1} at -15°C under $P_{\text{HCHO}}=1.7\times 10^{-2}$ Pa. The diffusion coefficient is of the order of 8×10^{-11} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ at -15°C . Extrapolation of these preliminary results to the lower P_{HCHO} values observed in the polar atmospheric boundary layer is consistent with the hypothesis that the concentration of HCHO in aged snow crystals is governed by thermodynamic equilibrium.

French. La diffusion et la solubilité du formaldéhyde (HCHO) dans la glace ont été mesurées à -15°C en exposant des monocristaux de glace décimétriques à des faibles pressions partielles de HCHO (P_{HCHO}) pendant plusieurs jours. Nous avons mesuré une solubilité de $(30\pm 3)\times 10^{-6}$ mol L^{-1} à -15°C sous $P_{\text{HCHO}}=1.7\times 10^{-2}$ Pa. Le coefficient de diffusion est de l'ordre de 8×10^{-11} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ à -15°C . L'extrapolation de ces résultats préliminaires aux plus faibles pressions partielles observées dans la couche limite des atmosphères polaires est compatible avec l'hypothèse que la concentration en formaldéhyde contenu dans les neiges âgées est gouvernée par l'équilibre thermodynamique.

Introduction

Besides the contribution from biomass burning emissions, gaseous formaldehyde is an intermediate species in the oxidation of methane in the atmosphere. Its atmospheric concentration above snow-covered surfaces is not well reproduced by models that include gas phase chemistry only [1-4]. Snow, which contains most of the total (atmospheric boundary layer + snow) formaldehyde [5], can affect atmospheric HCHO concentrations by exchanging this trace gas with the lower atmosphere. Understanding these possible exchanges requires the knowledge of the incorporation mechanisms of HCHO in snow crystals. Different assumptions for HCHO incorporation in ice have been proposed. Hutterli et al. [6], proposed that formaldehyde is adsorbed at the surface of snow crystals and thus that the exchange processes involved are adsorption/desorption controlled by P_{HCHO} and temperature. Hutterli et al. [7] and Jacobi et al. [8] estimated from field studies that at least 25% of the HCHO is present at the snow-grain surface. On the other hand, Winkler et al. [9] measured in the laboratory that HCHO was not significantly (less than a few percent) adsorbed on the ice surface. Perrier et al. [5] suggested that HCHO is incorporated in the volume of ice crystals and that solid state diffusion in the ice lattice controls the exchange of HCHO between condensed and gaseous phases. HCHO may also be produced on snow crystals surfaces by photolysis of organic matter adsorbed on snow crystals [3, 10-11]. The location of HCHO in snow is therefore controversial, and the solubility and the diffusion coefficient of HCHO in ice are two among several key parameters that need to be known to quantify the contribution of volume process.

Exchanges of HCHO between the atmosphere and the snow are also of interest for the interpretation of ice core analyses, which can yield data on past atmospheric compositions [7, 12-14]. The deciphering of ice core records is limited by our knowledge of the processes involved in the incorporation of trace gases into snowflakes and by post deposition effects. The knowledge of solubility is crucial to evaluate the equilibrium atmosphere/snow concentration ratio. There are evidences that diffusion processes are responsible for the broadening of HCHO spikes related to sporadic biomass burning input over Greenland [15] and smoothing and/or disappearance of the nitrate seasonal cycle in firn layers [16].

Few results are available in the literature on the partitioning of formaldehyde between air and ice. Burkhardt et al. [17] measured the partitioning of formaldehyde between air and ice by exposing a column filled with laboratory-made "snow" to a formaldehyde flow until the ice reached an "equilibrium". They obtained the ice-air equilibrium partition coefficient (K_D) for formaldehyde of $K_D(-5^\circ\text{C}) = 56.0 \pm 1.3 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ at -5°C , $K_D(-15^\circ\text{C}) = 93.0 \pm 1.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ at -15°C and $K_D(-35^\circ\text{C}) = 245 \pm 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ at -35°C . These coefficients, however, may not be actual thermodynamic parameters, since the measured concentrations in snow are the result of several processes including solubility, diffusion, and adsorption.

The purpose of this study is to obtain elementary parameters that will allow the quantification of diffusion and solubility. In order to measure diffusion and solubility of formaldehyde in ice, we have adapted to formaldehyde the method previously used to measure the diffusion coefficient and the solubility of HNO_3 and HCl in ice [18-20].

Experimental methods

The experimental methods used to measure HCl and HNO_3 diffusion and solubility in ice have already been described in detail [19-20] and we present here only a brief summary. We used cylindrical pure ice single crystals grown with a modified Bridgman method [19]. For the present study, the c axes of the crystals were $\sim 60^\circ$ from the axis of the cylinder. The crystals, 8 cm in diameter, were cut to a length of 5-6 cm, lathed to a perfect cylindrical shape in a cold room, and placed in a stainless steel diffusion chamber. They were exposed to the desired partial pressure of HCHO, which was obtained by flowing laboratory-made gas mixtures of HCHO diluted in water-saturated nitrogen over the ice sample (Figure 1). Gaseous formaldehyde $\text{HCHO}(\text{g})$ was prepared in the laboratory before each experiment by heating paraformaldehyde to approximately 140°C [21]. $\text{HCHO}(\text{g})$ obtained is stable and can be stored for a few days [22] in glass bulbs painted in black to avoid photolysis. To control the purity of our formaldehyde and the dilution rates of gaseous mixtures, the HCHO partial pressure was measured with DNPH derivatization cartridges [23] and also by water bubbling. For the second method, all the gaseous formaldehyde was

trapped in water which was analysed subsequently using DNSAOA derivatization with fluorescence detection [24]. The results obtained with both methods were consistent.

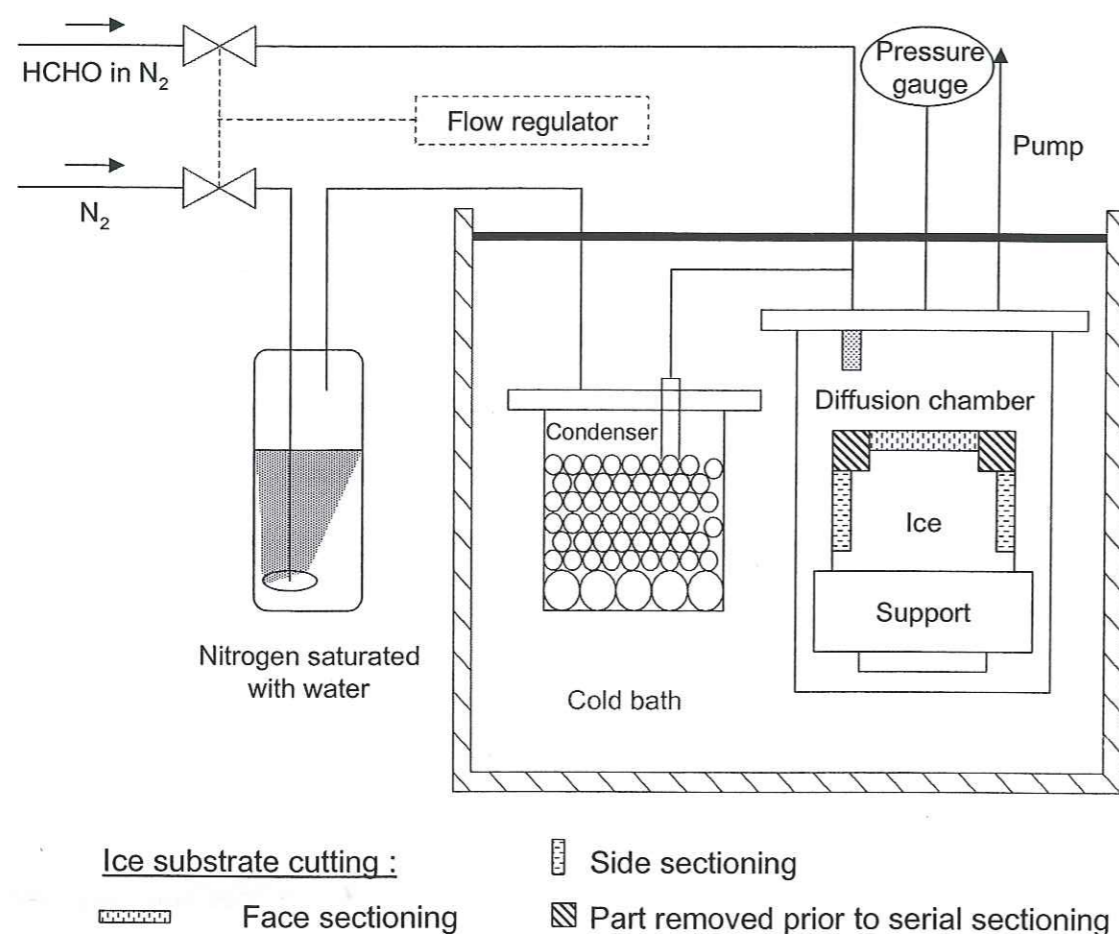


Figure 1 : Experimental set up to study HCHO diffusion in ice. The lathing procedure after diffusion is also indicated.

After a diffusion time of 1 to 2 weeks, 25 μm thick serial sections were cut with a lathe in a cold room at -15°C to a depth of 0.5-1 mm. Two diffusion profiles were obtained on one single crystal by cutting concentric slices and slices parallel to the flat surface of the cylinder. The region where HCHO had diffused from both directions was removed (Figure 1). The collected shavings were melted, diluted in water, and analysed using DNSAOA derivatization [24]. Diffusion profiles were fitted to the solution to Fick's laws of diffusion in a semi-infinite solid with a constant supply of the diffusing species, which is [25] :

$$S_{\text{HCHO}}(x,t) = S_{\text{HCHO}}^o(T, P_{\text{HCHO}}) \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (1)$$

where S_{HCHO} is the HCHO concentration at a distance x from the surface after a diffusion time t , S_{HCHO}^o is the equilibrium solubility of HCHO in ice under the (T, P_{HCHO}) conditions of the experiment, D is the diffusion coefficient, and erf is the error function.

The analytical precision of this method on D and S values is in the range $\pm 15\%$.

Results and discussion

The diffusion profiles obtained are represented in Figures 2 and 3 and the results are summarized in Table 1. Two different single crystals with the c axis $\sim 60^\circ$ from the axis of the cylinder were doped with two different P_{HCHO} at a constant temperature of -15°C . Dominé et al. [18], and Thibert and Dominé [19-20] reported that their diffusion profiles of HCl and HNO₃ were perturbed at long diffusion distances by the presence of short-circuits. In the present study, the experimental data followed equation (1) and we have no evidence that diffusion in short circuits was an important process. In the present case, the signal/noise ratio is lower than that obtained for HCl and HNO₃, and a minor contribution of this process may be overshadowed by the noise. The concentration measured far from the interface (30-50 ppbw, see figures 1 and 2) is not representative of the blank of the ice, but is due to the lathing procedure followed by the melting of the small amounts of shavings in the vials. This noise is well reproducible (better than 25%) and affects all serial sections equally. The data fitting with equation (1) is not sensitive to the noise level, and the value of diffusion coefficient of formaldehyde obtained at -15°C (3.8 to $12 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, Table 1) are the first ever measured. They show some scatter, but this scatter is not higher than for HCl at -15°C (2.3 to $14.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [19]. Because ice is anisotropic, D_{HCHO} normal to the c axis (D_{\perp}) and D_{HCHO} parallel to the c axis (D_{\parallel}) are not necessary identical. Results indicate that $D_{\text{side}} > D_{\text{face}}$, and since the c axis is $\sim 60^\circ$ from the axis of the cylinder, this suggests that D_{\parallel} is higher than D_{\perp} . Both D_{face} and D_{side} for the first experiment (Figure 2) are higher than for the second one (Figure 3). Dislocation densities and small angle boundary densities are not

necessarily the same in both crystals, but as discussed above, diffusion in short circuits does not seem to be an important process, and variations in their intensity probably cannot be responsible for these differences. A possible explanation for the higher D_{HCHO} obtained during the first experiment (Figure 2) could be that, during the lathing procedure prior to doping to obtain a perfect cylindrical shape and a flat surface, macroscopic cracks formed and were still visible at the end of the diffusion experiment although the single crystal was annealed for 3 hours at -3°C before the beginning of the experiment. These cracks may have served as short-distance diffusion short-circuits and thus explain the higher D_{HCHO} obtained for this experiment compared to the second one (Figure 3) for which the smaller macroscopic cracks disappeared after annealing. These results therefore yield upper limits of D_{HCHO} and should be considered as preliminary. The values obtained for $D_{\text{HCHO}}(-15^{\circ}\text{C})$ are in the range $4\text{--}12 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, and for snow applications in the following sections, we will use $D_{\text{HCHO}}(-15^{\circ}\text{C}) = 8(\pm 5) \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. It is important to note that the solubility values are not affected by diffusion short circuits [19, 25]. As expected, S_{HCHO} increases with P_{HCHO} . Both values obtained for each experiment are identical, within experimental error.

Table 1: Solubility (S) and diffusion coefficient (D) of HCHO in ice measured in this study. S is expressed in ppbw (ng g^{-1}) and in mol/L.

T ($^{\circ}\text{C}$)	P_{HCHO} (10^{-2} Pa)	Diffusion time (10^6 s)	Part of the crystal	S (ppbw)	S ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$)	D ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
-15	3.4	1.01	Face	1591	53	8.3
-15	3.4	1.01	Side	1395	46	12
-15	1.7	1.1	Face	970	32	3.8
-15	1.7	1.1	Side	825	27	6.4

Figure 2: Diffusion profiles of HCHO in an ice single crystal exposed to $P_{\text{HCHO}}=3.4 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ during 12.5 days. Fits were done using equation (1).

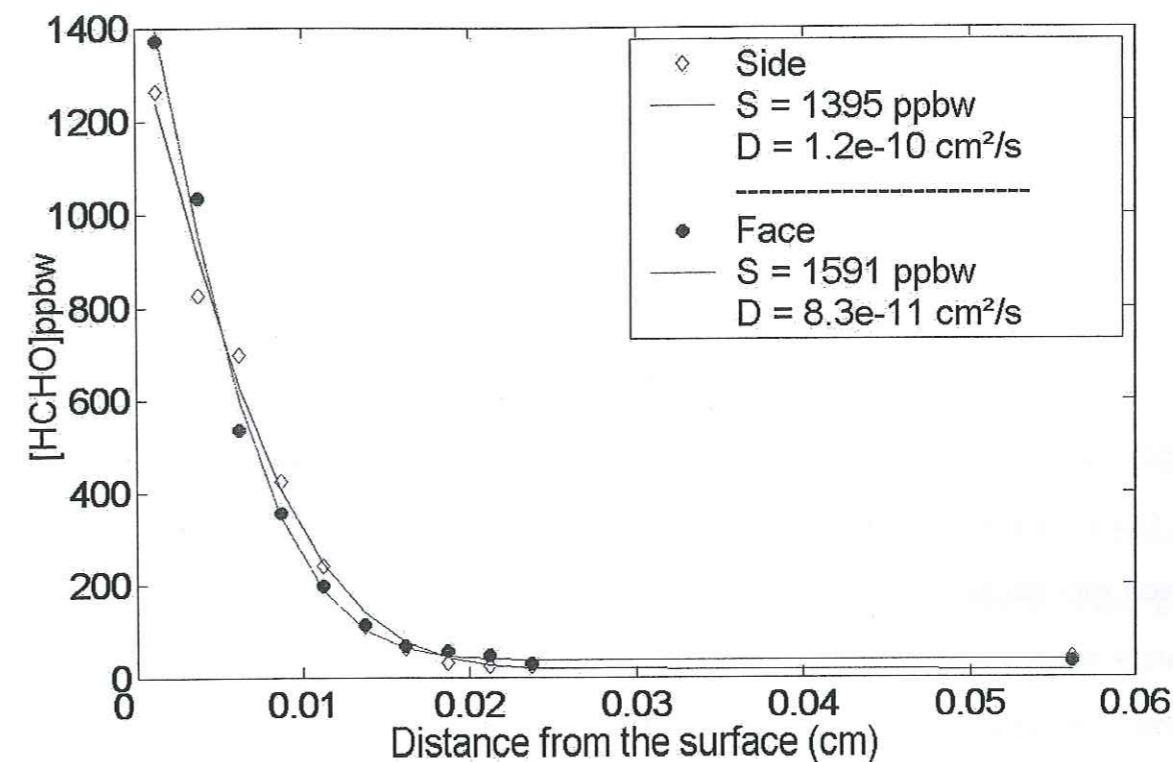
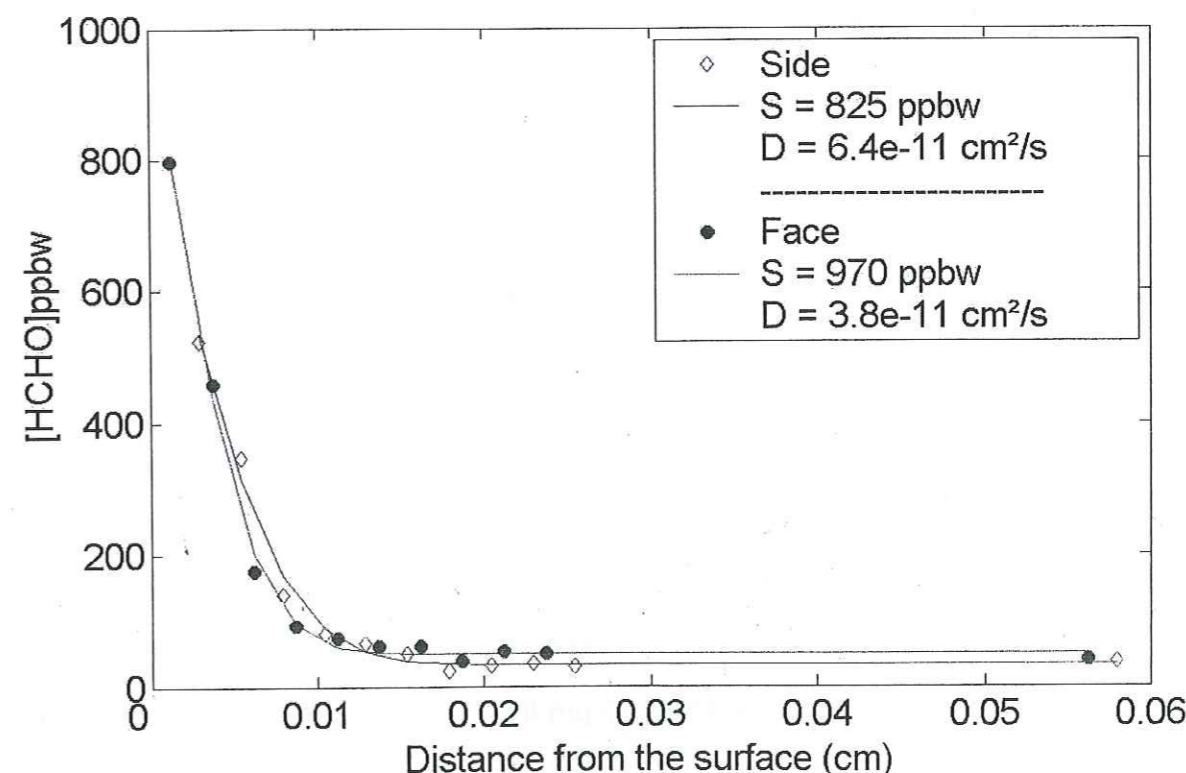


Figure 3: Diffusion profiles of HCHO in an ice single crystal exposed to $P_{\text{HCHO}}=1.7 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ during 11.5 days. Fits were done using equation (1).



P_{HCHO} and S_{HCHO} are related by $P_{\text{HCHO}} = A(T)(S_{\text{HCHO}})^n$ [18]. $A(T)$ is a T -dependent coefficient and n is the number of entities or defects created by the incorporation of HCHO in the ice lattice. We do not have enough data to calculate n or $A(T)$, but in order to compare our results to those few available in the literature on the partitioning of HCHO between air and ice, we can calculate a pseudo-Henry's coefficient at -15°C : $H = P_{\text{HCHO}}/S_{\text{HCHO}}$. Results of our experiments gives H between 134 and 190 mol L⁻¹ atm⁻¹. The scattering in calculated H values can be due to 2 effects: the first is the scattering in S_{HCHO} values and the other one is that n is not necessarily 1. Firn measurements at Summit (Greenland) by Hutterli et al. [6] yielded H values at -15°C between 126 and 250 mol L⁻¹ atm⁻¹ and the lab study of Burkhardt et al. [17] yielded $H = 66\text{-}131$ mol L⁻¹ atm⁻¹ at -15°C . Our results are therefore consistent with the firn measurements at Summit. The difference observed with the results of Burkhardt et al. [17] can be explained by the fact that they exposed laboratory made ice spheres (100 μm radius) to different P_{HCHO} for 1 to 24 h. Considering our diffusion coefficient values and the ice sphere radius, the time constant for diffusion, given by $t = x^2/D$ is 365 hours. Their snow may thus not be at thermodynamic equilibrium and this could explain their lower H values.

Implication for polar snow and conclusions

Trying to interpret the time evolution of [HCHO] in surface snow layers studied by Perrier et al. [5] at Alert is not possible: the only snowfall at -15°C that they observed was on the 25 April 2000, but this fall was perturbed by an O₃ depletion episode that enhanced halogen chemistry which resulted in rapid variations in P_{HCHO} . Moreover this snowfall was composed of rimed dendritic crystals and those rapidly frozen supercooled droplets probably were not at thermodynamic equilibrium. The rest of their measurements were done on snow sampled at -30°C and could be interpreted by estimating $D_{\text{HCHO}}(-30^\circ\text{C})$. Unfortunately, the activation energy of diffusion of HCHO ($E_{\text{diff,HCHO}}$) is unknown. Yet if $E_{\text{diff,HCHO}}$ is in the same range as $E_{\text{diff,HNO}_3}$ [20] which is 50 kJ/mol, then $D_{\text{HCHO}}(-30^\circ\text{C})$ would be 1.8×10^{-11} cm²/s. Typical fresh Arctic snow is composed of hollow columns 30-50 μm in radius with walls 15 to 30 μm thick [26]. The time constant for diffusion,

given as $t = x^2/D$ is then between 0.36 and 1.4 days. [HCHO]_{SNOW} was observed to decrease and stabilised after 2 to 5 days. Equilibration of [HCHO]_{SNOW} by diffusion is thus a plausible mechanism and is consistent with the hypotheses of Perrier et al. [5].

The D_{HCHO} values obtained are higher than those of D_{HCl} and lower than these of D_{HNO_3} . These differences are consistent with evidence of diffusion of these species in ice cores: there is no evidence of HCl seasonal cycle smoothing even deep in the ice [27], while HCHO spikes related to sporadic biomass burning are broadened [15], and the nitrate seasonal cycle does not totally survive in acidic ice [16, 20].

The preliminary values obtained for D_{HCHO} demonstrate that formaldehyde diffusion in ice can be a major process in [HCHO]_{SNOW} evolution. Incorporation of formaldehyde in the ice volume and equilibration by solid state diffusion should therefore be taken into account in snow phase chemistry models. Of course more experiments are needed to measure D_{HCHO} at other temperatures and with single crystals of controlled orientation. More measurements of S_{HCHO} at other temperatures are also needed to build the complete phase diagram of the solid solution of HCHO in ice

Acknowledgements

This work was supported by the European Commission through the CUT-ice program and by CNRS through Programme National de Chimie Atmosphérique. We thank Stéphan Houdier for the use of the HCHO analytical equipment and Aurélie Colomb for performing the gas phase HCHO measurements by DNPH.

References

1. De Serves, C. (1994). *J. Geophys. Res.* 99 (D12), 25,391-25,398.
2. Sanders, R., Vogt R., Harris G.W., Crutzen P.J. (1997). *Tellus* **49B**, 522-532.
3. Grannas, A.M., Shepson, P.B., Guimbaud, C., Sumner, A.L., Albert, M., Simpson, W., Dominé, F., Boudries, H., Bottenheim, J.W., Beine, H.J., Honrath, R., Zhou, X. (2002). *Atmos Environ* **36**, 2733-2742.
4. Couch, T.L.; Sumner, A.-L.; Dassau, T.M.; Shepson, P.B. and Honrath, R.E. (2000). *Geophys. Res. Lett.*, 27, 2241-2244.
5. Perrier, S., Dominé, F., Cabanes, A., Legagneux, L., Sumner, A.L., Shepson, P.B. (2002). *Atmos Environ* **36**, 2695-2705.
6. Hutterli, M.A., Rothlisberger, R., Bales, R.C. (1999). *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 1691-1694.
7. Hutterli, M.A., Bales, R.C McConnell, J.R., Stewart, R.W. (2002). *Geophys. Res. Lett.* **29**, 1029-1032.
8. Jacobi, H.W.; Frey, M.M., Hutterli, M.A., Bales, R.C., Schrems, O., Cullen, N.J., Steffen, K., Koehler, C. (2002). *Atmos. Environ.* **36**, 2619-2628
9. Winkler, A.K., Holmes, N.S., and Crowley, J.N. (2002). *Phys. Chem. Phys*, **4**, 5270-5275
10. Sumner, A.L., Shepson, P.B. (1999). *Nature* **398**, 230-233.
11. Sumner, A.L., Shepson, P.B., Grannas, A.M., Bottenheim, J.W., Anlauf, K.G., Worthy, D., Schreder, W.H., Dominé, F., Houdier, S., Perrier, S. (2002). *Atmos. Environ.* **36**, 2553-2562.
12. Legrand, M. (1994). *NATO ASI: Low-temperature chemistry of the atmosphere*, G. Moorgaat et al., eds. Vol. I **21**, 421-445.
13. Legrand M., Léopold, A. and Dominé, F. (1996). *NATO ASI Series, vol I 43 "Chemical exchange between the atmosphere and polar snow"* E. Wolff and R.C. Bales, eds., Springer, Berlin, 19-44.
14. Dominé, F., Thibert, E., Silvente, E., Legrand, M. & Jaffrezo, J.-L. (1995). *Journal of Atmospheric Chemistry* **21**, 165-186.
15. Fuhrer, K., Neftel, A., Anklin, M., and Maggi, V. (1993). *Atmos. Environ.* **27A**, 12, 1873-1880.
16. Fischer, H., Wagenbach, D. and Kipfstuhl, J. (1998). *J. Geophys. Res.* **103**, 21927-21934.
17. Burkhardt, J.F., Hutterli, M.A., Bales, R.C. (2002). *Atmos. Environ.* **36**, 2157-2163
18. Dominé, F., Thibert, E., Van Landeghem, F., Silvente, E. & Wagnon, P. (1994). *Geophys. Res. Lett.* **21**, 601-604.
19. Thibert, E., Dominé, F. (1997). *J. Phys. Chem. B* **101** (18), 3554-3565.
20. Thibert, E., and Dominé, F. (1998). *J. Phys. Chem. B* **102**, 4432-4439.
21. Iraci, L.T. and Tolbert, M.A. (1997). *J. Geophys. Res.*, **95**, 16099-16107.
22. Helander K.G. (2000). *Biotech. Histochem.* **75** 19-22.
23. Fung K., and Grosjean D. (1981). *Anal. Chem.* **53**, 168-171.
24. Houdier, S., Perrier, S., Defrancq, E., Legrand, M. (2000). *Anal. Chim. Acta* **412**, 221-233.
25. Philibert, J. (1990). *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Les Editions de Physique, Les Ulis (France).
26. Dominé, F., Cabanes, A., Taillandier A.-S. and Legagneux., L. (2001). *Environ. Sci. Technol.* **35**, 771-780.
27. Moore, J.C., Wolff, E., Clausen, H.B., Hammer, C.U., Legrand, M. and Fuhrer, K. (1994). *Geophys. Res. Lett.* **21**, 565-568.

**Conclusions
et
perspectives**

CONCLUSIONS

et

PERSPECTIVES

Dans le cadre de cette étude, notre principal objectif était de mieux comprendre l'impact du manteau neigeux sur la chimie de l'atmosphère et plus particulièrement comment le manteau neigeux pouvait affecter les concentrations atmosphériques en composés carbonylés. Une des applications de cette étude était, en améliorant notre connaissance de la chimie atmosphérique polaire, d'apporter des éléments permettant d'affiner l'interprétation des carottes de glace. Les interprétations pertinentes des carottes de glace devraient pouvoir, à terme, permettre de reconstituer les paléo-atmosphères.

La première étape de ce travail a consisté à mettre au point une méthode expérimentale sensible pour la mesure des composés carbonylés dans la phase aqueuse. Nous avons utilisé une méthode de dérivation par sonde moléculaire fluorescente dont la réactivité a permis le dosage en phase aqueuse d'échantillons naturels sans ajout de catalyseur (source de contamination). La limite de détection obtenue pour le formaldéhyde est de 10 nM (soit 0.3 ppbw) et de 5 nM pour les autres composés carbonylés (0.22 ppbw pour l'acétaldéhyde et 0.29 ppbw pour l'acétone).

La mise au point de cette méthode analytique nous a permis d'effectuer les premières mesures d'acétaldéhyde et d'acétone dans des neiges de l'Arctique (respectivement 1-10 ppbw et 1.5-3 ppbw) au cours de la campagne ALERT 2000. Dans le cadre de cette campagne, des collaborations avec des laboratoires Canadiens et Américains nous ont permis de coupler nos mesures de formaldéhyde et d'acétaldéhyde dans la neige aux mesures atmosphériques. Nous avons ainsi pu montrer que le manteau neigeux contenait la majorité du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde du système (neige + couche limite) soit environ 90% pour le formaldéhyde et 80% pour l'acétaldéhyde.

L'évolution temporelle des concentrations en formaldéhyde et en acétaldéhyde dans les couches de neige fraîche ont été suivies pendant plusieurs jours. D'une manière générale, les concentrations diminuaient en fonction du temps. Nous nous sommes interrogés sur ce phénomène qui pouvait être généré par différents processus dans le manteau neigeux :

- Le métamorphisme de la neige conduit à des cycles de sublimation/condensation à la fois de la glace et des espèces dissoutes. Ce métamorphisme peut avoir comme effet de relarguer ces espèces dans l'atmosphère.
- Lorsque les gaz sont adsorbés à la surface des cristaux de neige, l'évolution de leurs concentrations est gouvernée par la température, la pression partielle du gaz et la surface spécifique de la neige. Une modification d'un de ces paramètres (augmentation de température, diminution de la surface spécifique de la neige, etc...) entraîne une évolution de la concentration dans la neige.
- Enfin, la diffusion des espèces gazeuses en phase solide dans le cristal de neige peut-être un processus d'évolution des concentrations en gaz trace dans le volume des cristaux de neige.

L'originalité de notre étude a été de coupler nos mesures dans la neige, non seulement à des mesures atmosphériques, mais surtout à une étude de la microphysique de la neige. Des macrophotographies de la neige nous ont permis de montrer que le métamorphisme, et

donc le taux de remobilisation dans le manteau neigeux était très faible et ne pouvait pas être responsable de l'évolution des concentrations en formaldéhyde et en acétaldéhyde observées dans la neige. L'étude de l'évolution de la surface spécifique ainsi que de la température de la neige et des concentrations atmosphériques nous a permis de montrer que l'adsorption/désorption n'était pas le processus mis en jeu dans les échanges air-neige du formaldéhyde. Nous avons alors conclu que le formaldéhyde était incorporé en volume dans la glace et que le processus d'évolution était la diffusion en phase solide. Pour l'acétaldéhyde, nous sommes arrivés à la conclusion que son incorporation dans la glace était sans doute une combinaison de deux processus : l'adsorption à la surface de la glace et la solubilisation dans le volume de la glace.

Nous avons voulu vérifier par des expériences en laboratoire que le formaldéhyde était incorporé en volume dans la glace et que le processus d'échange avec l'atmosphère était la diffusion en phase solide. Nous avons adapté au formaldéhyde un dispositif expérimental d'étude de la solubilité et de la diffusion des gaz dans la glace. Ce dispositif nous a permis de mesurer la cinétique de diffusion de HCHO dans la glace à -15°C . D_{HCHO} est de l'ordre de $8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ce qui donne pour un temps de diffusion de 4 jours une distance de diffusion, donnée en première approximation par $x = \sqrt{Dt}$, de $50 \mu\text{m}$. Ce résultat est cohérent avec les observations de terrain que nous avons faites puisque les cristaux étaient composés de colonnes creuses dont l'épaisseur des parois était de l'ordre de 15 à $30 \mu\text{m}$ (Dominé et al., 2001). Le traitement mathématique des profils de diffusion nous a également permis de calculer la solubilité de HCHO dans la glace. Cette grandeur qui dépend de la température et de la pression partielle a été mesurée à -15°C pour deux pressions partielles différentes. La solubilité à $P_{\text{HCHO}} = 3.4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ($340 \times 10^3 \text{ pptv}$) vaut $46\text{-}53 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ($1395\text{-}1591 \text{ ppbw}$). La confrontation de nos résultats préliminaires de laboratoire à nos données de terrain nous a permis de montrer que l'incorporation du formaldéhyde en volume et l'évolution des concentrations dans la neige par diffusion en phase solide était une hypothèse valable.

Nos résultats de terrain n'ont pas permis de conclure quant à la production photochimique de formaldéhyde dans le manteau neigeux qui a pourtant été détectée par les mesures en phase gazeuse. Cependant, en nous appuyant sur le fait que le formaldéhyde ne présentait pas d'affinité pour la surface de la neige, nous avons conclu qu'il pouvait être produit à la surface par photolyse de matière organique, puis dégazé immédiatement vers l'atmosphère. Cette production photochimique à la surface explique d'une part que l'on mesure des concentrations atmosphériques plus fortes que celles prédites par les modèles, et d'autre part que les concentrations atmosphériques en formaldéhyde suivent un cycle jour/nuit.

Concernant l'acétaldéhyde, les différences observées au niveau de ses concentrations dans le manteau neigeux entre l'hiver et le printemps suggèrent l'existence d'une source photochimique dans la neige. Nos résultats n'ont pas permis de savoir si cette production avait lieu dans l'air interstitiel suivie de l'incorporation dans la neige ou bien si elle avait lieu dans le volume ou à la surface de la neige.

Perspectives

Les résultats que nous avons obtenus sur la thermodynamique et la cinétique de la solution solide du formaldéhyde dans la glace restent préliminaires. Des mesures plus précises du coefficient de diffusion de HCHO dans la glace doivent être réalisées à la fois parallèlement et normalement à l'axe *c* du monocristal. Ces expériences doivent être réalisées dans une gamme de température assez importante (par exemple entre -3°C et -35°C) ce qui permettra de calculer l'énergie d'activation de la diffusion et d'obtenir les coefficients de diffusion pour toutes les températures que l'on rencontre dans le milieu naturel. Ces études devraient en même temps conduire à l'obtention de l'évolution de la solubilité en fonction de la température et de la pression partielle. Ceci nous permettrait de calculer l'enthalpie de solubilisation du formaldéhyde dans la glace et d'extrapoler les résultats à des conditions environnementales de température et de pression partielle non accessibles par notre dispositif expérimental. Nous pourrions ainsi construire un diagramme de phase température-pression partielle utilisable pour

les applications atmosphériques. Il conviendrait également de mesurer les isothermes d'adsorption du formaldéhyde sur la glace pour confirmer si aux basses températures (-35°C) son adsorption à la surface des cristaux de neige ne contribue effectivement pas aux concentrations que l'on mesure dans les neiges polaires.

Les connaissances sur la thermodynamique des mélanges gaz-glace ne suffiront cependant pas à interpréter les observations de terrain car la neige est un milieu dynamique où de nombreux paramètres cinétiques interviennent sans cesse. Il s'avère donc important, par des études de laboratoire, de quantifier les processus cinétiques mis en jeu pendant la croissance des cristaux de glace et lors des cycles de sublimation/condensation induits par le métamorphisme. Nous pourrions par exemple co-condenser de la neige et du formaldéhyde, doser le formaldéhyde dans la neige formée et étudier le retour à l'équilibre des concentrations dans la neige sous une pression partielle de formaldéhyde différente. Ceci aurait pour but de simuler l'incorporation du formaldéhyde au cours de la croissance des cristaux de neige dans le nuage, puis d'étudier le retour à l'équilibre dans des conditions (T, P_{HCHO}) différentes. Ces expérimentations devront impérativement s'accompagner d'études de la physique et de la microphysique de la neige (par microscopie électronique par exemple).

Le même type d'étude thermodynamique et cinétique sur CH_3CHO devraient également être réalisées pour évaluer la part de chacun des processus mis en jeu dans l'incorporation de ce composé dans la neige. Ceci permettra de mieux appréhender les vitesses d'échange de ce composé entre la neige et l'atmosphère.

Enfin, pour le formaldéhyde comme pour l'acétaldéhyde, leur production photochimique dans l'air du manteau neigeux est établie, mais ni les précurseurs ni les mécanismes impliqués dans cette production (photolyse directe ou oxydation par OH) n'ont été identifiés. Il faudrait donc mettre au point un dispositif permettant de photolyser ou de faire de la photochimie à la surface de la neige des précurseurs potentiels de HCHO et de CH_3CHO . On sait par exemple que le

méthanol (CH_3OH) peut être oxydé par OH en formaldéhyde (Monod et al., 2000) et il serait donc justifié d'étudier la formation de HCHO à partir de CH_3OH adsorbé sur la glace, en présence d'un précurseur de OH (comme H_2O_2) qui peut être activé par photolyse. D'autre part, la photolyse directe de composés chimiques complexes dont la structure chimique est semblable à celle de l'acide pyruvique peut conduire à la formation d'acétaldéhyde (Leermakers and Vesley, 1963). Ce type de composés potentiellement présents dans les aérosols ou dans la neige peuvent donc conduire à la formation de composés carbonylés, et il serait intéressant d'étudier leur photolyse directe lorsqu'ils sont adsorbés sur la glace.

Dans le cadre d'une étude des précurseurs photochimiques potentiels des composés carbonylés dans la neige, il faudrait également tenir compte du fait que la neige naturelle est un milieu bien plus complexe que la glace que l'on utilise en laboratoire. En particulier, la surface de la glace qui constitue les cristaux de neige naturelle est très mal caractérisée et la présence par exemple des aérosols mais aussi de gaz à sa proximité peut considérablement modifier ses propriétés. La réactivité des espèces situées dans ou à la surface de la glace vont également être affectées par la présence d'autres espèces chimie comme NaCl (Kopp et al., 2000) et seules des études des interactions entre plusieurs espèces et la glace pourront rendre compte des observations naturelles.

On voit donc que la compréhension des observations naturelles nécessite dans un premier temps d'isoler en laboratoire les processus qui ont été identifiés comme essentiels par nos interprétations. Dans un deuxième temps, en tenant compte de la complexité du manteau neigeux, il faudrait étudier les interactions entre la glace et les différentes espèces gazeuses (ou sous forme d'aérosols) qui ont le potentiel de modifier les propriétés de la glace mais aussi la réactivité de chaque espèce.

La complexité du manteau neigeux semble donc plus grande que celle de la glace stratosphérique ou la glace des cirrus, et les efforts à fournir pour accéder à une

compréhension détaillée des interactions entre le manteau neigeux et l'atmosphère seront donc considérables. Les enjeux semblent cependant à la hauteur des efforts, puisqu'ils comprennent, outre la chimie atmosphérique polaire, la reconstitution de la composition des atmosphères passée, et donc la compréhension des mécanismes gouvernant ses variations.

**Références
bibliographiques**

Références Bibliographiques

- Ahmad, S. and Whitworth, R.W., 1988. Dislocation motion in ice: a study by synchrotron x-ray topography. *Phil. Mag.* **A57**, 749-766.
- Albert, M., Hahnenstein, I., Hasse, H., and Maurer, G., 1996. Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde mixtures : new data and model revision, *AIChE Journal*, **42**, 1741-1752.
- Anlauf K.G., Mickle, R.E., Trivett, N.B.A., 1994. Measurement of ozone during Polar Sunrise Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, **99D**, 345-353.
- Arlander, D.W., Bruning, D., Schmitt, U., and Ehhalt, D.H., 1995. The distribution of acetaldehyde in the lower troposphere during TROPOZ II. *J. Atmos. Chem.*, **22**, 243-249.
- Arnold F., Bürger, V., Droste-Franke, B., Grimm, F., Krieger, A., Schneider, J. and Stilp, T., 1997. Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere : Impact on trace gases and aerosols. *Geophysical Research Letters*, **24**, 3017-3020.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Jr, Kerr, J.A., Rossi, M.J., and Troe, J., « evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry : Supplement VI-IUPAC subcommittee on Gas Kinetic Data evaluation for Atmospheric Chemistry », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1329-1499 (1997)
- Auer, A.H., Jr, Inferences about nucleation from ice crystal observations, *J. Atm Sci*, **29**, 311-317, 1972.
- Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, P.J., Crutzen, P.J. and Rasmussen, R.A. (1988) Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, *Nature*, **334**, 138-141.
- Bergeron, T., On the physics of cloud and precipitation, int. union Geod. Geophys. En. Assem. Lisbon., Int Assoc Hydrol. Sci. Publi. 20, p 156, 1935.
- Bernal, J.D., et Fowler, R.H., A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.*, **1**, 515-548, 1933.
- Betterton, E.A., Hoffmann, M.R., 1988. Henry's law constants of some environmental important aldehydes. *Environmental Science and Technology* **22**, 1415-1418.
- Bjerrum, N., K. danske Vidensk selsk Skr., **27**, p 1, 1951.

- Blazhin, Y.M., Valuev, K.I., and Kogan, L.V., 1977. *Zh. Prikl. Khim.*, **50**, 39-42. Cité par Soboleva et al., pas vu.
- Bottenheim, J.W., Gallant, A.J., et Brice, K.A., 1986. Measurements of NO_y species and O₃ at 82°N latitude, *Geophys. Res. Lett.*, **13**, 113-116.
- Bottenheim, J.W., Fuentes, J.D., Tarasick, D.W. and Anlauf, K.G., 2002. Ozone in the Arctic lower troposphere during winter and spring 2000 (ALERT2000), *Atmospheric Environment*, **36**, 2535-2544.
- Boudries, H., Bottenheim, J.W., Guimbaud, C., Grannas, A.M., Shepson, P.B., Houdier, S., Perrier, S., Dominé, F., 2002. Distribution and trends of oxygenated hydrocarbons in the high Arctic derived from measurements in the atmospheric boundary layer and interstitial snow air during ALERT2000 field campaign. *Atmospheric Environment* **36**, 2573-2583.
- Burkhart, J.F., Hutterli, M.A., Bales, R.C., 2002. Partitioning of formaldehyde between air and ice at -35°C to -5°C. *Atmospheric Environment* **36**, 2157-2163
- Cabanes, A., Microphysique du manteau neigeux. Evolution de la surface spécifique de la neige dans les Alpes et l'Arctique. Impact sur la chimie atmosphérique, thèse de 3^{ème} cycle, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 179p, 2002.
- Carlier, P., Hannachi, H. and Mouvier, G., 1986. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere-A review. *Atmospheric Environment* **20**, 2079-2099.
- Chappellaz, J., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S. and Lorius, C., 1990, Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years, *Nature*, **345**, 127-131.
- Chen G., Davis, D., Crawford, J., Nowak, J.B., Eisele, F., Mauldin III, R.L., Tanner, D., Buhr, M., Shetter, R., Lefer, B., Arimoto, R., Hogan, A., and Blake, D., 2001. An investigation of South Pole HO_x chemistry : Comparison of model results with ISCAT observation. *Geophysical Research Letters*, **28**, 3633-3636.
- Couch, T.L., Sumner, A.L., Dassau, T.M., Shepson, P.B., Honrath, R.E., 2000. An investigation of the interaction of carbonyl compounds with the snowpack. *Geophysical Research Letters*, **27**, 771-780.
- De Angelis, M. et Legrand M., Preliminary investigations of post depositional effects on HCl, O₃ and organic acids in polar firn layers. In R. J. Delmas (ed.), NATO ASI Series I, Ice core chemistry of glacial Biochemical cycles. Berlin : Springer Verlag, 1995, p 361-381.
- Debye, P., Polar molecules, 1929. *Chemical Catalog Company, Reinhold, New York*.
- Delmas, R.J., J.-M. Ascencio, and M. Legrand. 1980. Polar ice evidence that atmospheric CO₂ 20,000 yr BP was 50% of present. *Nature* **284**:155-57.
- De Serves, C., 1994. Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the arctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research* **99** (D12), 25391-25398.
- Dominé, F., Thibert, E., Van Landeghem, F., Silvente, E. & Wagnon, P., (1994) Diffusion and solubility of HCl in ice: preliminary results. *Geophys. Res. Lett.* **21**, 601-604.
- Dominé, F., Thibert, E., Silvente, E., Legrand, M. & Jaffrezo, J.-L. (1995) Determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses. *J. Atmos. Chem.* **21**, 165-186.

- Dominé, F., Thibert, E., 1996. Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophysical Research Letters* **23** (24), 3627-3630.
- Dominé, F. and Shepson, P.B. (2002) Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, **297**, 1506-1510.
- Duval, P., M. F. Ashby, and I. Anderman, 1983. Rate-Controlling in the Creep of Polycrystalline Ice. *J. Phys. Chem*, **87**, p.4066-4074.
- Finlayson-Pitts, B.J., et Pitts, J.N.Jr., 2000. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments and applications. Academic Press.
- Foster K.L., Plastridge, R.A., Bottenheim, J.W., Shepson, P.B., Finlayson-Pitts B.J., and Spicer C.W., 2001. The role of Br₂ and BrCl in surface ozone destruction at polar sunrise, *Science*, **291**, 471-474.
- Frank, F.C., 1949. The influence of dislocations on crystal growth, *Discus. Faraday. Soc.* **5**, 48-54.
- Fuhrer, K., Neftel, A., Anklin, M., and Maggi V., 1993. Continuous measurements of hydrogen peroxide, formaldehyde, calcium and ammonium concentrations along the new GRIP ice core from Summit, Central Greenland. *Atmospheric Environment*, **27A**, 1873-1880.
- Fuhrer, K., Hutterli, M., and McConnel, J.R., 1996. Overview of recent field experiments for the study of the air-snow transfer of H₂O₂ and HCHO. In : NATO ASI Series, vol I 43 "Chemical exchange between the atmosphere and polar snow" E. Wolff and R.C. Bales, eds., Springer, Berlin.
- Gierczak, T., Burkholder, J.B., Bauerle, S. and Ravishankara, A.R., 1998. Photochemistry of acetone under tropospheric conditions. 231 p229. Pas vu.
- Girardet C., et Toubin C., Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice : a theoretical survey, *Surface Sci. Reports*, 2001.
- Grannas, A.M., Shepson, P.B., Guimbaud, C., Sumner, A.L., Albert, M., Simpson, W., Dominé, F., Boudries, H., Bottenheim, J.W., Beine, H.J., Honrath, R., Zhou, X., 2002. A study of carbonyl compounds and photochemistry in the arctic atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* **36**, 2733-2742.
- Gredali, L., Mortillaro, L., and Galliazzo, M., 1965. *Chim. Ind. (Milan)*, **47**, 732-736. Cité par Soboleva et al., pas vu.
- Grosjean, D., Swanson, R., and Ellis, C., 1983. Carbonyls in Los Angeles air : contribution of direct emission and photochemistry, *Sci. total Envir.* **29**, 65-85. Pas vu.
- Grosjean, E., Williams II, E.L, and Grosjean D.. Ambient levels of formaldehyde and acetaldehyde in Atlanta, Georgia. *J. Air Waste Man. Assoc.*, **43**, 469, 1993.
- Guimbaud C., Grannas, A.M., Shepson, P.B., Boudries, H., Bottenheim, J.W., Fuentes, J.D., Dominé, F., Houdier, S., Perrier, S., Biesenthal, T.B., Splawn, B.G., 2002. Importance of the snowpack in processing acetaldehyde and acetone in the arctic atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* **36**, 2543-2552.

- Gunz D.W., and Hoffmann, R., 1990. Field investigations on the snow chemistry in central and southern California-II. Carbonyls and carboxylic acids. *Atmospheric environment*, **24A** 1673-1684.
- Hasse, H., and Maurer, G., 1991. Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde-containing mixtures at temperatures below 320 K, *Fluid Phase Equilibria*, **64**, 185-199.
- Hausmann, M., et Platt, U., 1994. Spectroscopy measurement of bromine oxide in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, **99**, 399-413.
- Helander K.G., 2000. Formaldehyde prepared from paraformaldehyde is stable. *Biotech Histochem* **75** 19-22.
- Hobbs, P.V., 1974. Ice Physics. Clarendon press, Oxford.
- Hondoh, T., Azuma, K., et Higashi, A., Self interstitials in ice, *J. de Physique* **48**, 183-187, 1987.
- Houdier, S., Legrand, M., Boturyn, D., Croze, S., Defrancq, E., Lhomme, J., 1999. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds. *Anal. Chim. Acta*, **382**, 253-263.
- Hutterli, M.A., Rothlisberger, R., Bales, R.C., 1999. Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland. *Geophysical Research Letters* **26**, 1691-1694.
- Iraci, L.T. and Tolbert, M.A. 1997. Heterogeneous interactions of formaldehyde with cold sulfuric acid: Implications for the upper troposphere and lower stratosphere. *J. Geophys. Res.*, **95**, 16099-16107.
- Iribarne, J.V. and Pyshnov, T., 1990, The effect of freezing on the composition of supercooled droplets. I - Retention of HCl, HNO₃, NH₃ and H₂O₂, *Atmos. Environ.* **24A**, 383-390.
- Israelachvili, J.N., Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, New-York, 1985.
- Jacobi, H.W.; Frey, M.M., Hutterli, M.A., Bales, R.C., Schrems, O., Cullen, N.J., Steffen, K., Koehler, C., 2002. Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde exchange between the atmosphere and surface snow at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment* **36**, 2619-2628
- Jaffrezo, J.-L., Davidson, C.I., Legrand, M. and Dibb, J., 1994, Sulfate and MSA in the air and snow on the Greenland ice sheet, *J. Geophys. Res.* **99**, 1241-1253.
- Jobson, B.T., Niki, H., Yokouchi, T., Bottenheim, J.W., Hopper, F., and Leaitch, R., 1994. Measurements of C2-C6 hydrocarbons during the Polar Sunrise Experiment: Evidence for Cl atom and Br atom chemistry. *J. Geophys. Res.*, **99**, 355-368.
- Kittel, C., Introduction to solid State Physics, 3rd Ed., Wiley International Ed., USA, 1968.
- Lamb, D. and Scott, W.D., The mechanism of ice growth and habit formation, *J. Atmos. Sci.*, **31**, 570-580, 1972.
- Lary, D.J. and Shallcross, D.E. (2000) Central role of carbonyl compounds in atmospheric chemistry. *J. Geophys. Res.* **105**, 19771-19778.
- Lee, Y., and Zhou, 1997. Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning, *J. Geophys. Res.* **102**, 1301-1309.
- Leermakers, P.A. and Vesley, G.F. (1963) The photochemistry of alpha-keto-acids and alpha-keto esters. I. Photolysis of pyruvic acid and benzoylformic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3776.
- Legrand, M., 1994, Ice core chemistry: implications for our past atmosphere, In NATO ASI: Low-temperature chemistry of the atmosphere, G. Moorgaet et al., eds. Vol. I21, 421-445.
- Legrand, M. and De Angelis, M., 1996, Light carboxylic acids in Greenland ice: a record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone, *J. Geophys. Res.* **101**, 4129-4145.
- Legrand M., A. Léopold et F. Dominé (1996) Acidic gases (HCl, HF, HNO₃, HCOOH and CH₃COOH): a review of ice core data and some preliminary discussions on their air-snow relationships. In : NATO ASI Series, vol I 43 "Chemical exchange between the atmosphere and polar snow" E. Wolff and R.C. Bales, eds., Springer, Berlin, 19-44.
- Legrand, M., and Mayewski, P. (1997) Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Rev. Geophys.* **35**, 219-243.
- Lehmann, P.; Xueref, I. and Dominé, F. (1999) Preliminary theoretical investigation of solute retention during riming. "Proceedings of EUROTRAC Symposium '98", P.M. Borrell and P. Borrell, eds., WITpress, Southampton, 560-564.
- London, F., Z. Physik. Chem., **11**, p 222, 1930.
- Marti, J. and Mauersberger, K., 1993, A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperature between 170 and 250K, *Geophys. Res. Lett.* **20**, 363-366.
- Mauldin III, R.L., Eisele, F.L., Tanner, D.J., Kosciuch, E., Shetter, R., Lefer, B., Hall, S.R., Nowak, J.B., Buhr, M., Chen, G., Wang, P., and Davis, D., 2001. Measurements of OH, H₂SO₄, and MSA at the South Pole during ISCAT. *Geophysical Research Letters*, **28**, 3629-3632.
- Mayewski, P. A. and Legrand, M., 1990, Recent increase in nitrate concentration of Antarctica, *Nature*, **346**, 258-260.
- Mickle, R.E., Bottenheim, J.W., Leaitch, W.R., et Evans, W., 1989. Boundary layer ozone depletion during AGASP-II, *Atmospheric Environment*, **23**, 2443-2449.
- Mitchell, D.V. and Lamb, D. (1989) Influence of riming on the chemical composition of snow in winter orographic storms, *J. Geophys. Res.* **94**, 14831-14840.
- Monod, A., Chebbi, A., Durand-Jolibois, R., Carlier, P., 2000. Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions, *Atmos. Environ.*, **34**, 5283-5294.
- Mortillaro, M., Galliazzo, M., and Bezzi, D., 1964. *Chim. Ind. (Milan)*, **46**, 143-146. Cité par Soboleva et al., pas vu.
- Mosher, B.W., Winkler, P. and Jaffrezo, J.-L., 1993, Seasonal Aerosol chemistry at Dye 3, Greenland, *Atmos. Environ.*, **27A**, 2761-2772.

- Mulvaney, R., Wolff, E.W. & Oates K. (1988) Sulphuric acid at grain boundaries in Antarctic ice. *Nature*, **331**, 247-249.
- Nash, T., 1953. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of Hantzsch reaction. *Biochemical Journal*, **55**, 416-421.
- Nelson, J. and Knight, C., Snow crystal habit change explained by layer nucleation, *J. Atmos. Sciences*, **55**, 1452-1465, 1998.
- Neubauer, J. and Heumann, K.G., 1988, Nitrate trace determination in snow and firn core samples of ice shelves at the Wedell sea, Antarctica, *Atmos. Environ.*, **22**, 537-545.
- Nilsen, N.H., and Ebers, E.S., 1937. *J. Chem. Phys.*, **5**, 24-27. Cité par Soboleva et al., pas vu.
- Pauling, L., 1935. The structure and entropy of ice and other crystals with randomness of atomic arrangement, *J. Am. Chem. Soc.* **57** 2680-2684.
- Philibert, J., 1990, Diffusion et transport de matière dans les solides. Les éditions de physique, Les Ulis (France).
- Pruppacher, H.R. and Klett, J.D., 1978, Microphysics of clouds and precipitation, Reidel, Dordrecht.
- Renort, P.B., 1939. 7016-9, 744-752. Cité par Soboleva et al., pas vu.
- Rey-Hanot, L.. Adsorption de gaz traces sur la glace. Applications à la chimie des nuages et du manteau neigeux. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 295 p, 1999.
- Robinson, D. A., K. F. Dewey, and R. R. Heim, Jr. 1993. Global snow cover monitoring: an update. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **74**, 1689-1696.
- Schmitt, B. (1986) La surface de la glace, structure, dynamique et interactions. Implications astrophysiques. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 272 pages.
- Shepson, P.B., Sirju, A.-P., Hopper, J.F., Barrie, L.A., Young, V., Niki, H. and Dryfhout, H., 1996. Sources and sinks of carbonyl compounds in the Arctic ocean boundary layer : Polar Ice Floe Experiment. *Journal of Geophysical Research* **101** 21081-21089.
- Sigg, A., Staffelbach, T. & Neftel, A. (1992) Gas phase measurements of hydrogen peroxide in Greenland and their meaning for the interpretation of H₂O₂ records in ice cores. *J. Atmos. Chem.* **14**, 223-232.
- Silvente, E. and M. Legrand, A preliminary study of the air-snow relationship for nitric acid in Greenland. In: *Ice core studies of global biogeochemical cycles*, NATO ASI Series vol. I 30, R.J. Delmas, ed., Springer-Verlag, Berlin, 225-240, 1995.
- Singh, H.B., O'Hara, D., Herlt, D., Sachse, W., Blake, D.R., Bradshaw, J.D., Kanakidou, M., and Crutzen, P.J., 1994. Acetone in the atmosphere : Distribution, sources and sinks. *J. Geophys. Res.* **99**, 1805-1819.
- Singh, H.B., Kanakidou, M., and Crutzen, P.J. and Jacob, D.J., 1995. High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. *Nature*, **378**, 50-54.
- Snider, J.R., and Huang, J. Factors influencing the retention of hydrogen peroxide and molecular oxygen in rime ice, *J. Geophys. Res.* **103**, 1405-1415, 1998
- Soboleva, O.D., Blazhin, Y.M., and Ogorodnikov, S.K., 1983. Liquid-solid phase transition in the formaldehyde-water system, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **57**, 2290-2293.
- Soldberg, S., Hermansen, O., Joranger, E., Schmidtbauer, N., Stordal, F., et Hov, O., 1994. Tropospheric ozone depletion in the Arctic during spring measurements on the Zeppelin mountain in Spitsbergen, NILU Report OR 27/94 ISBN 82-425-0575-6.
- Spicer, C.W., Platridge, R.A., Foster, K.L., Finlayson-Pitts, B.J., Bottenheim, J.W., Grannas, A.M., and Shepson, P.B., 2002. Molecular halogens before and during ozone depletion events in the Arctic at polar sunrise : concentrations and sources, *Atmospheric Environment*, **36**, 2721-2731.
- Staffelbach, T., Neftel, A., Stauffer, B. and Jacob, D., 1991, A record of the atmospheric methane sink from formaldehyde in polar ice cores, *Nature*, **349**, 603-605.
- Sumner, A.L. and Shepson, P.B. (1999) Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. *Nature*, **398**, 230-233.
- Sumner, A.L., Shepson, P.B., Grannas, A.M., Bottenheim, J.W., Anlauf, K.G., Worthy, D., Schreder, W.H., Dominé, F., Houdier, S., Perrier, S., 2002. Atmospheric chemistry of formaldehyde in the arctic troposphere at polar sunrise, and influence of the snowpack. *Atmospheric Environment* **36**, 2553-2562.
- Thibert, M., Thermodynamique et cinétique des solutions solides HCl-H₂O et HNO₃-H₂O, Implications atmosphériques, thèse de 3^{ème} cycle, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 274p, 1996.
- Thompson A.M., 1992. The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere : probable past and future changes., *Science* **256**, 1157-1165.
- Thibert, E., and Dominé, F. (1997) Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HCl in ice. *J. Phys. Chem. B.* **101**, 3554-3565.
- Thibert, E., and Dominé, F. (1998) Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO₃ in ice. *J. Phys. Chem. B.* **102**, 4432-4439.
- Tiller, W.A. (1991) The science of crystallization. Macroscopic phenomena and defect generation. Cambridge University, Press, Cambridge.
- Vairavamurthy, A., Roberts, J.M., and Newman, L., 1992. Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere : a review. *Atmospheric Environment*, **26** 1965-1993.
- Walker, J.F., 1964. Formaldehyde, Reinhold, New York-London. Cité par Soboleva et al., pas vu.
- Yang, J., Honrath, R.E., Peterson, M.C., Dibb, J.E., Sumner, A.L., Shepson, P.B., Frey, M., Jacobi, H.-W., Swanson, A., Blake, N., 2002. Impacts of snowpack photochemistry on levels of OH and peroxy radicals at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment* **36**, 2523-2534.

Yokouchi, Y., Akimoto, H., Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Anlauf, K., Jobson, B.T., 1994. Serial gas chromatographic/mass spectrometric measurements of some volatile organic compounds in the Arctic atmosphere during the 1992 Polar Sunrise Experiment. *J. Geophys. Res.*, **99**, 25379-25389.

Zhou X., Beine, H.J., Honrath, R.E., Fuentes, J.D., Simpson, W., Shepson, P.B., Bottenheim, J.W., 2001. Snowpack photochemical production of HONO : a major source of OH in the Arctic boundary layer in springtime. *Geophysical Research Letters*, **28**, 4087-4090.

Liste de publications

Perrier, S., Sassin, P. and Dominé, F., Diffusion and solubility of HCHO in ice : preliminary results. *Accepté dans Canadian Journal of Physics*, 16 Octobre 2002.

Perrier, S., Houdier, S. and Dominé, F., Sumner, A.L., Shepson, P.B., Formaldehyde in the snowpack near Alert during ALERT2000 field campaign Snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact. *Atmospheric Environment* **36**, 2695-2705.

Sumner, A.L., Shepson, P.B., Grannas, A.M., Bottenheim, J.W., Anlauf, K.G., Worthy, D., Schreder, W.H., Dominé, F., Houdier, S., Perrier, S., Atmospheric chemistry of formaldehyde in the arctic troposphere at polar sunrise, and influence of the snowpack. *Atmospheric Environment* **36**, 2553-2562.

Guimbaud C., Grannas, A.M., Shepson, P.B., Boudries, H., Bottenheim, J.W., Fuentes, J.D., Dominé, F., Houdier, S., Perrier, S., Biesenthal, T.B., Splawn, B.G.. Importance of the snowpack in processing acetaldehyde and acetone in the arctic atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* **36**, 2743-2752.

Houdier, S., Perrier, S., Dominé, F., Grannas, A.M., Guimbaud, C., Shepson, P.B., Boudries, H., Bottenheim, J.W., Acetaldehyde and acetone in the Arctic snowpack during the ALERT2000 field campaign. Snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact. *Atmospheric Environment* **36**, 2609-2618.

Boudries, H., Bottenheim, J.W., Guimbaud, C., Grannas, A.M., Shepson, P.B., Houdier, S., Perrier, S., Dominé, F. Distribution and trends of oxygenated hydrocarbons in the high Arctic derived from measurements in the atmospheric boundary layer and interstitial snow air during ALERT2000 field campaign. *Atmospheric Environment* **36**, 2573-2583.

Houdier, S; Perrier, S; Defrancoq, E; and Legrand M. (2000) A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvements and application to environmental water samples. *Anal. Chim. Acta.*, **412**, 221-233.



