

Les traces d'explosifs

SYMOPREP®, un nouvel outil efficace pour le prélèvement de particules

Résumé L'échantillonnage de traces d'explosifs peut être un défi analytique pour les laboratoires, en particulier lorsque des particules, petites et invisibles, doivent être échantillonnées sur des surfaces larges ou rugueuses. Pour pallier cette difficulté, le CEA a développé un outil de prélèvement innovant, SYMOPREP®, capable de collecter des particules solides d'environ trois microns de diamètre jusqu'à un millimètre, avec un rendement intéressant. Le prototype, portable et facile à utiliser, offre une nouvelle alternative pour échantillonner de petites particules, invisibles, sur des surfaces grandes ou spécifiques avec un contact de surface souple, pour la caractérisation et l'identification en laboratoire.

Mots-clés Explosifs, prélèvement, traces, analyse, outil, SYMOPREP®.

Abstract Explosives traces: SYMOPREP®, a new tool for efficient particles sampling

Sampling for traces of explosives can be an analytical challenge for laboratories, particularly when small and invisible particles must be sampled from large or rough surfaces. To overcome this difficulty, CEA has developed an innovative sampling tool, SYMOPREP®, able to collect solid particles of about three microns' diameter up to one millimeter with an interesting yield. The prototype is portable and easy to use and offers a new alternative to laboratories to sample small particles, invisible ones, from specific or large surfaces with soft surface contact for in-laboratory characterization and identification.

Keywords Explosives, sampling, traces, analysis, tool, SYMOPREP®.

Des poussières précieuses à collecter

Les investigations sur une scène d'explosion sont complexes, les dégâts matériels et humains sont souvent très importants et la recherche des causes (accidentelles, intentionnelles) et de l'origine (atmosphère, chimique, mécanique) passe nécessairement par l'analyse de prélèvements réalisés au niveau de l'épicentre. La présence de traces d'explosifs dans un lieu peut être un indice essentiel pour les investigations menées. Comme pour toute activité d'analyse, la qualité du prélèvement influence directement la fiabilité du résultat final de détection. C'est encore plus vrai dans les activités de recherche d'indices où chaque prélèvement est réalisé dans des conditions différentes des précédentes concernant la matrice, les supports, l'environnement, la température ou encore l'hygrométrie. Comme ce prélèvement est incomplètement standardisable devant la diversité des situations possibles, l'échantillonnage du milieu d'étude demande alors une attention et une adaptation particulières des opérateurs. Pour anticiper ces opérations, il est nécessaire d'optimiser en amont les étapes-clés comme le protocole de prélèvement, la préparation des échantillons collectés, et bien entendu les conditions d'analyses chromatographiques ou spectrométriques [1].

La nature chimique des explosifs recherchés influe sur les outils utilisés pour leur prélèvement. Des explosifs comme l'hexogène (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane, RDX) ou la pentrite (1,3-dinitrato-2,2-bis(nitratométhyl)propane, PETN) disposent d'une pression de vapeur de sublimation très faible autour de quelques pptv (parties par tri-milliard 10^{-12}). Il devient alors important de focaliser le protocole de prélèvement sur l'état thermodynamiquement prédominant des molécules recherchées, comme la forme solide dans les cas RDX et PETN. En particulier, les petites particules solides représentent une excellente cible de prélèvement si l'on tient compte de leur

propension à se disperser autour de leur zone d'origine [2]. La taille moyenne des particules d'explosifs dispersées naturellement dans l'environnement est d'environ $10 \mu\text{m}$ [3]. Grâce à cette propriété de dispersion et donc de se déposer sur diverses surfaces, un protocole approprié doit permettre d'en collecter une part représentative.

Lorsque des objets peuvent être directement collectés sur place et envoyés au laboratoire, il s'agit du meilleur protocole à appliquer. Pour des objets intransportables, il est nécessaire d'en réduire la taille par un échantillonnage *in situ*. Les protocoles standards utilisent des frottis manuels humides ou secs pour transférer les traces éventuelles d'explosifs de la surface échantillonnée vers le frottis [4]. L'outil utilisé habituellement peut être de la gaze ou des lingettes en coton [5]. La technique du frottis apparait plus efficace sur des surfaces lisses comme celles du verre, du métal ou des surfaces peintes [6]. Malheureusement, cette technique est moins efficace sur des surfaces rugueuses [7] ou poreuses comme le béton, des surfaces fibreuses comme certains vêtements, ou encore des surfaces avec des cavités non accessibles au frottis. De grandes surfaces de plusieurs mètres carrés deviennent impossibles à échantillonner convenablement par frottis car ces surfaces généralement texturées endommagent les frottis et les assèchent de leur solvant, conduisant à en utiliser beaucoup et causant des difficultés d'exploitation au laboratoire.

Ces situations demandent l'usage de protocoles adaptés [8]. Des environnements d'échantillonnage variés et inconnus sont des situations classiques pour ce domaine de la détection en intérieur ou en extérieur, que les surfaces soient ou non poreuses, petites ou grandes. Pour dépasser ces limitations des protocoles de prélèvement dans le cas des surfaces texturées ou de grandes dimensions, un nouvel outil de prélèvement a été testé dans des conditions réelles de recherches



Figure 1 - Le dispositif SYMOPREP®.

de traces d'explosifs. Appelé SYMOPREP®, cet outil a été conçu pour collecter les petites particules par aspiration (figure 1).

SYMOPREP®, comment ça marche ?

Les méthodes de prélèvement sous vide sont particulièrement recommandées pour des surfaces rugueuses [8]. Le dispositif de prélèvement polyvalent SYMOPREP® peut opérer en intérieur ou en extérieur, que les conditions soient sèches ou humides.

Le but de cet outil est de collecter des particules de surface par succion et de les piéger dans un réceptacle grâce à une filtration cyclonique. De l'air comprimé à 7 bar produit en traversant un orifice Venturi un débit d'aspiration de 120 à 170 L/mn. Le dimensionnement du cyclone permet la collecte de particules jusqu'à quelques microns de diamètre avec un rendement fonction de la densité de ces mêmes particules. L'alimentation en air comprimé peut s'effectuer via un réservoir portable du commerce (10 bar), une bouteille d'air respirable portable (ARI, 200 bar), une bouteille d'air comprimé de grande capacité (200 bar), un compresseur portable du commerce ou un réseau d'air comprimé (7 bar) (figure 2).

L'outil SYMOPREP®, breveté par le CEA, est approvisionné auprès de la société AMGD (Tremblay-en-France).

Il est alimenté par un réservoir d'air comprimé. D'un volume de 6 litres pour une pression de 280 bar, il est posé à terre ou

Une surface suspecte qui semble propre à l'œil nu peut contenir suffisamment de matière pour permettre la détection de traces d'explosifs.



SYMOPREP®
Système Mobile de
Prélèvement Rapide
d'Explosif Particulaire



Aspiration par effet venturi à l'aide d'air comprimé



Filtration cyclonique des particules aspirées



Ejection en partie haute de l'air épuré



Collecte des particules d'intérêt en partie basse

Figure 2.

porté en sac à dos pour plus de maniabilité. Il s'agit des mêmes bouteilles que celles utilisées par exemple par les pompiers ou les plongeurs sur lesquelles SYMOPREP® s'interconnecte simplement sur la sortie accessoire de 7 bar du réservoir. Entre chaque point de prélèvement important, l'outil est entièrement démonté et nettoyé intérieurement à l'aide d'acétonitrile par exemple. Les échantillons collectés sont extraits en laboratoire à l'aide d'un solvant adapté aux cibles recherchées, puis le surnageant est analysé.

À la recherche de traces invisibles après explosion d'une voiture

Une expérience a été menée pour évaluer cet outil dans des conditions les plus proches possibles de la réalité. Elle avait pour objectif de comparer SYMOPREP® avec des moyens standards de prélèvement sur des explosifs organiques.

Une voiture a été utilisée pour simuler une situation post-explosion pour recherche de traces. L'expérience a été réalisée dans un site extérieur avec une température ambiante de 1° C et un temps humide. Deux types d'explosifs ont été utilisés : 20 g de PG2 (hexogène ou RDX, comme constituant majoritaire), et 20 g de pentrite (PETN). Le premier a été centré au milieu du coffre sous le tapis, juste au-dessus de la roue de secours ; le second a été caché dans la console avant de la voiture (figure 3).



Figure 3 - Photos de l'expérience après les deux explosions.

Tableau I - Résultats des détections d'explosifs menées sur les prélèvements.

Cibles	Aire prélevée	Surface	Outil	Institut 1	Institut 2	
				HPLC/MS	GC/TEA	GC/MS
RDX	Coffre	Tapis	SYMOPREP®	RDX	RDX	RDX
			Standard	RDX	RDX	RDX
		Plaid	SYMOPREP®	RDX	RDX	0
			Standard	RDX	0	0
PETN	Sièges avant	Pullover	SYMOPREP®	PETN	PETN	PETN
			Standard	PETN	PETN	PETN

Tableau II - Comparaison des performances de collecte des traces d'explosifs par les trois outils.

Aire prélevée	Ratio	Institut 1	Institut 2
Coffre (RDX)	SYMOPREP®/Standard	4	30
Pullover (PETN)	SYMOPREP®/Standard	100	1/4

Trois équipes de prélèvement appartenant à trois instituts indépendants – le Laboratoire central de la préfecture de Police de Paris (LCPP), l'Institut de recherche criminelle de la Gendarmerie nationale (IRCGN), le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) – ont été mobilisées pour cet essai. Dans le but de comparer ce nouvel outil de prélèvement avec les outils standards, un protocole de prélèvement particulier a été défini pour réserver à chaque technique et chaque intervenant des aires de prélèvement dédiées. Chaque équipe a utilisé un moyen de prélèvement différent qu'elle maîtrisait : frottis coton humide ; frottis coton sec ; SYMOPREP®.

Le LCPP et l'IRCGN ont analysé leurs propres prélèvements ainsi que celui réalisé avec SYMOPREP® pour comparaison. Chacune des deux aires de prélèvement a été divisée en quatre zones équivalentes :

- Prélèvement SYMOPREP® pour le LCPP ;
- Prélèvement SYMOPREP® pour l'IRCGN ;
- Prélèvement frottis pour le LCPP ;
- Prélèvement frottis pour l'IRCGN.

Entre les deux explosifs différents, SYMOPREP® a été nettoyé manuellement à l'acétonitrile. Des blancs de prélèvement ont été réalisés avant les explosions avec les trois outils. Les molécules ciblées n'ont pas été détectées dans les blancs par les trois instituts.

Chaque prélèvement SYMOPREP® réalisé par le CEA dure une minute. Après obtention, les échantillons obtenus sont immédiatement fournis au LCPP et à l'IRCGN pour stockage avant transport vers l'analyse. Le LCPP et l'IRCGN ont analysé les échantillons de façon indépendante :

- LC/MS (chromatographie liquide/spectrométrie de masse) ;
- GC/TEA et GC/MS (chromatographie gazeuse/analyseur à énergie thermique et chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse).

Le *tableau I* montre les résultats obtenus. Les deux instituts ont détecté le RDX sur le tapis de coffre ainsi que la PETN sur le pullover avec les deux protocoles de prélèvement.

Les résultats concernant le plaid sont plus dispersés. Un institut détecte seulement le RDX dans un prélèvement SYMOPREP® et pas dans son prélèvement standard. L'autre institut détecte le RDX dans les deux protocoles de prélèvement. Cette dispersion est expliquée par le fait que le plaid reposait sur la plage arrière avant l'explosion et cette dernière

a projeté le tout sur les sièges arrières, rendant inhomogène la répartition des particules sur la surface du plaid.

Pour comparer l'efficacité des différents protocoles, les rapports d'aires obtenues après analyse entre SYMOPREP® et la méthode standard ont été calculés (*tableau II*).

En une minute, SYMOPREP® échantillonne de quatre à trente fois plus de traces de RDX que la méthode standard. Dans le cas de la PETN, pour un institut, l'outil permet de collecter cent fois plus de traces d'explosif que la méthode standard et pour l'autre seulement un quart. Ce résultat, en apparence contradictoire, est attribué une nouvelle fois à la dispersion inhomogène des particules d'explosif entre le pullover situé sur le siège à droite de la console avec celui situé à gauche de la console. De plus, les prélèvements entre SYMOPREP® et la méthode standard n'ont pas pu être réalisés symétriquement à cause du souffle de l'explosion qui a projeté les deux parties du pullover vers les portières. Cette observation similaire à celle du plaid suggère que dans ce type de scène, les objets mobiles doivent être échantillonnés à 100 % de leur surface pour être certain de la représentativité du prélèvement et qu'il ne s'agit donc pas des meilleures surfaces pour des comparaisons précises entre différentes techniques.

SYMOPREP®, une alternative aux limitations des frottis ?

Le nouvel outil SYMOPREP® peut efficacement prélever des traces d'explosifs organiques tels que le RDX ou la PETN. Une minute de prélèvement est suffisante pour collecter des échantillons représentatifs de résidus d'explosions de PETN ou RDX pour une bonne détection de ces molécules par les analyseurs de laboratoire. Le prélèvement sous vide tel que le pratique SYMOPREP® collecte uniquement les particules labiles sans contact fort avec la surface, ce qui évite de prélever de la matrice surfacique causant comme pour les frottis des effets de matrices problématiques lors des analyses. Le mode d'interaction de l'outil avec la surface à échantillonner peut être qualifié de « doux » comparé aux techniques par frottis dont l'action est plus « dure », plus agressive pour la surface. Dans la plupart des cas, les prélèvements SYMOPREP® réalisés sur des surfaces artificielles donnent une signature d'explosif plus intense que celles obtenues avec les protocoles standards et permet donc une probabilité supérieure de

détection d'explosif. Il est particulièrement efficace sur des surfaces grandes ou rugueuses en comparaison des protocoles standards de prélèvement.

Ce nouvel outil est donc bien une alternative aux protocoles standards de prélèvement pour rechercher des traces de RDX, de PETN, mais également certainement d'autres molécules aux propriétés thermodynamiques similaires.

[1] M. Cortese, M.R. Gigliobianco, F. Magnoni, R. Censi, P. Di Martino, Compensate for or minimize matrix effects? Strategies for overcoming matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry technique: a tutorial review, *Molecules*, **2020**, *25*, 3047.

[2] DG. HOME, *EU Guidance on Operating Procedures for Explosive Detection Dogs in Public Spaces*, **2019**.

[3] J.R. Verkouteren, Particle characteristics of trace high explosives: RDX and PETN, *J. Forensic Sci.*, **2007**, *52*, p. 335-340.

[4] J.M.E. Glackin, R.N. Gillanders, F. Eriksson, M. Fjällgren, J. Engblom, S. Mohammed, I.D.W. Samuel, G.A. Turnbull, Explosives detection by swabbing for improvised explosive devices, *Analyst*, **2020**, *145*, p. 7956-63.

[5] T.m. Sung, J.H. Lee, J.-i. Cho, Introduction of a novel swabbing material of a wiper and establishment of an optimal method for the collection of organic explosive residues, *Analytical Science and Technology*, **2017**, *30(6)*, p. 319-328.

[6] K. Kottapalli, I.V. Novosselov, Aerodynamic resuspension and contact removal of energetic particles from smooth, rough, and fibrous surfaces, *Talanta*, **2021**, *231*, 122356.

[7] H.A. Yu, T. Becker, N. Nic Daeid, S.W. Lewis, Fundamental studies of the adhesion of explosives to textile and non-textile surfaces, *Forensic Sci. Int.*, **2017**, *273*, p. 88-95.

[8] ENFSI, *Best Practice Manual for the Forensic Recovery, Identification and Analysis of Explosives Traces*, **2015**.

Alain BRY*, **Nathalie ELOY**, **Didier POUILLAIN** et **Sandrine BEAUGRAND**, CEA, DAM, Le Ripault, Monts.

Xavier ARCHER et **Laetitia BARTHE**, Laboratoire central de la préfecture de Police (LCPP), Paris.

Pierre-Adrien PELEGRIN et **Dominique GARDEBAS**, Institut de recherche criminelle de la Gendarmerie nationale (IRCGN), Gergy-Pontoise.

* alain.bry@cea.fr



Avril 2020 : munitions des deux guerres, rassemblées sur un terrain de destruction, prêtes à être détruites. © Sécurité civile – Déminage Colmar.