

La détection d'explosifs

Vers de nouvelles solutions technologiques

Pierre Le Barny, Édouard Obert, Vesna Simic et Isabelle Leray

Résumé	Cet article fait le point sur les techniques déjà utilisées et sur les différentes techniques en cours de développement pour détecter des traces d'explosifs dans le but d'une part de prévenir les attaques terroristes sur les installations sensibles, et d'autre part de faciliter le déminage humanitaire. Il apparaît que la surveillance en continu de lieux publics requiert des capteurs possédant un temps d'analyse plus court et n'exigeant pas d'intervention humaine. La détection de mines antipersonnel répondant à une problématique différente nécessite la mise au point de capteurs très sensibles, peu coûteux et robustes.
Mots-clés	Détection d'explosifs, spectromètre de masse, spectrométrie à mobilité d'ions IMS, capteurs fluorescents, onde acoustique de surface SAW.
Abstract	Detection of explosives: towards new technological solutions This article aims at reviewing currently available techniques and systems under development for the detection of explosive traces, in order to both prevent terrorist attacks against strategic installations and facilitate humanitarian demining. Continuous monitoring of public sites requires sensors having a shorter analysis time and able to self-operate. As regards landmine detection, which respond to a different problematic, needs are related to the development of highly sensitive, low cost and robust devices.
Keywords	Detection of explosives, mass spectrometer, ion mobility spectrometry IMS, fluorescent sensors, surface acoustic wave SAW.

Depuis le traumatisme du 11 septembre 2001, prévenir les attaques terroristes sur toutes les installations sensibles (aéroports, ports, prisons, stades, sites touristiques, etc.) est devenu prioritaire dans tous les pays occidentaux. Cette problématique s'étend à présent à l'ensemble des menaces potentielles : nucléaire, radiologique, biologique et chimique. Outre le contrôle préventif des lieux « stratégiques », l'autre principal domaine nécessitant la détection d'explosifs est le déminage humanitaire. Ce dernier, plus difficile et dangereux que le déminage militaire, consiste à éliminer totalement toute mine antipersonnel abandonnée sur un terrain et de permettre le retour de celui-ci à une exploitation sans risques. Les besoins en matière de détection de mines antipersonnel sont malheureusement considérables : quelques 60 millions de mines jonchent le sol de plus de 70 pays de toutes les régions de la planète, tuant ou mutilant une personne toutes les trente minutes. Les victimes sont généralement des femmes, des enfants et des agriculteurs de pays en développement [1]. Les méthodes de détection les plus simples, basées sur des détecteurs de métaux, sont bien adaptées à la détection d'armes conventionnelles, mais elles se révèlent complètement inefficaces pour les mines terrestres modernes utilisant des enveloppes en plastiques, pour les armes à feu en céramique, ainsi que pour les systèmes explosifs utilisés par les terroristes. Pour ces derniers, les principales méthodes de détection sont basées sur l'utilisation de « chiens » ou d'appareils de mesure volumineux, coûteux, nécessitant un temps long entre chaque analyse. Afin de remplacer l'animal posant quelques problèmes de logistique et de fiabilité et dans le but de systématiser la détection d'explosifs dans les lieux à

risque, les laboratoires de recherche travaillent aujourd'hui à la réalisation de « nez » électroniques et de détecteurs de mines portatifs. Cet article présente les contraintes liées au développement de ces capteurs d'explosifs ainsi que les différentes solutions technologiques envisagées.

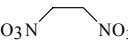
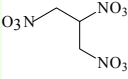
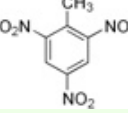
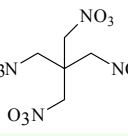
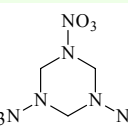
Les contraintes

La principale difficulté associée à la détection de vapeurs d'explosifs repose sur la faible volatilité de ces substances. Le *tableau 1* présente quelques valeurs de pressions de vapeurs saturantes de composés communément employés. Ces valeurs reflètent les faibles concentrations pouvant être obtenues dans un espace clos, par simple évaporation ou sublimation de la substance. Dans des conditions réelles de détection, ces concentrations sont encore plus basses. Elles dépendent de nombreux facteurs tels que les conditions climatiques de la zone examinée (température et humidité relative), de la distance de sondage à la source d'émission de ces vapeurs ou encore de l'emplacement de l'explosif (enfoui sous le sol ou dissimulé dans un bagage).

Les capteurs actuellement utilisés

Deux techniques sont aujourd'hui utilisées pour détecter et identifier la présence d'explosifs : la spectrométrie de masse et de la spectrométrie à mobilité d'ions (IMS : « ion mobility spectrometry »).

Tableau I - Pression de vapeur saturante à 25 °C d'explosifs classiques [2].
*Nomenclature IUPAC.

Type d'explosif	Structure chimique	Pression de vapeur (Pa) à 25 °C
EGDN É thylène G lycol D i N itrate 1,2-Bis-nitrooxy-ethane*		3,73
NG N itro G lycérine 1,2,3-Tris-nitrooxy-propane*		$5,86 \cdot 10^{-2}$
TNT 2,4,6-TriNitroToluène 1-Méthyl-2,4,6-trinitrobenzene*		$9,46 \cdot 10^{-4}$
PETN ou Penthrite P enta É rythritol T étra N itrate 1,3-Bis-nitrooxy-2,2-bis-nitrooxyméthyl-propane*		$1,87 \cdot 10^{-6}$
RDX ou hexogène		$6,13 \cdot 10^{-7}$

soit de spectromètres destinés à l'examen des passagers comme le Ionscan Sentinel II [4]. Le Ionscan 400B est petit (40 x 34 x 32 cm) et relativement léger (22 kg). Il peut détecter et identifier quarante explosifs ou narcotiques en six à huit secondes. Son utilisation requiert la présence d'un agent en charge des contrôles de sûreté. En pratique, ce dernier effectue un prélèvement sur les objets suspects à l'aide d'un chiffon absorbant qu'il insère ensuite dans l'appareil pour analyse. Dans le cas du Ionscan Sentinel II, le passager vient se positionner au milieu du portique. Un système de soufflerie permet de déloger et collecter les particules emprisonnées dans les cheveux, vêtements et chaussures. Ces particules sont ensuite dirigées vers l'appareil pour analyse. Jusqu'à sept personnes par minute peuvent ainsi être contrôlées.

Systèmes en développement

Plusieurs voies sont explorées pour développer un système si possible portable capable de détecter des traces d'explosifs en un temps très court sans fausse alarme. Parmi les plus abouties, on peut citer des capteurs utilisant comme transducteur un oscillateur à onde acoustique de surface (SAW pour « surface acoustic wave ») ou de volume, un spectromètre de masse portable et deux systèmes mettant en jeu l'extinction de fluorescence d'un polymère lorsque ce dernier est mis en contact avec le polluant.

Spectrométrie de masse

Les appareils actuellement commercialisés sont volumineux et requièrent un temps trop long de préparation de l'échantillon avant analyse pour être utilisés dans le contrôle systématique d'objets ou de personnes. Les spectromètres de masse sont donc dédiés à la vérification d'objets suspects.

Spectrométrie à mobilité d'ions

Deux types de spectromètres IMS équipent aujourd'hui certains aéroports (figure 1). Il s'agit soit de spectromètres dédiés à l'examen de bagages comme le Ionscan 400B [3],



Figure 1 - Ionscan 400B et Ionscan Sentinel II : deux types de spectromètres à mobilité d'ions équipant des aéroports.

Capteur à onde acoustique

Le Naval Research Laboratories (NRL) propose un capteur d'explosifs nitrés [5] portable (p-CAD) utilisant des polymères portant des fonctions alcool comme le SXFA ou le FPOL (figure 2a-b) déposés sur un oscillateur SAW. Le p-CAD détecterait 14 ppb de 2,4-dinitrotoluène avec un temps de réponse inférieur à 0,1 s.

Le CEA/Le Ripault développe quant à lui des capteurs utilisant un oscillateur de volume (une microbalance à quartz) résonnant autour de 9 MHz et fonctionnalisé avec un matériau organique sélectif. Les taux globaux de fiabilité sont supérieurs à 90 % pour des expositions de 100 ppbv [6] des composés recherchés [7].

Spectromètre de masse portable

Des chercheurs de l'Université de Purdue (E.-U.) en collaboration avec le laboratoire du professeur Cooks ont mis au point un prototype de spectromètre de masse portable (le Mini 10 [8]). Cet appareil sans fil, pesant 10 kg, est capable de surveiller les aéroports et les métros en temps réel.

Capteurs optiques

Le système Nomadics Inc.

La couche sensible du capteur Nomadics Inc., développée en collaboration avec le MIT [9], est un polymère fluorescent de la famille du C14 (figure 2c). La couche sensible est un polymère fluorescent II conjugué préparé par le groupe de T. Swager. La présence des fonctions iptycène permet de créer un site d'extinction de fluorescence lorsque celui-ci est

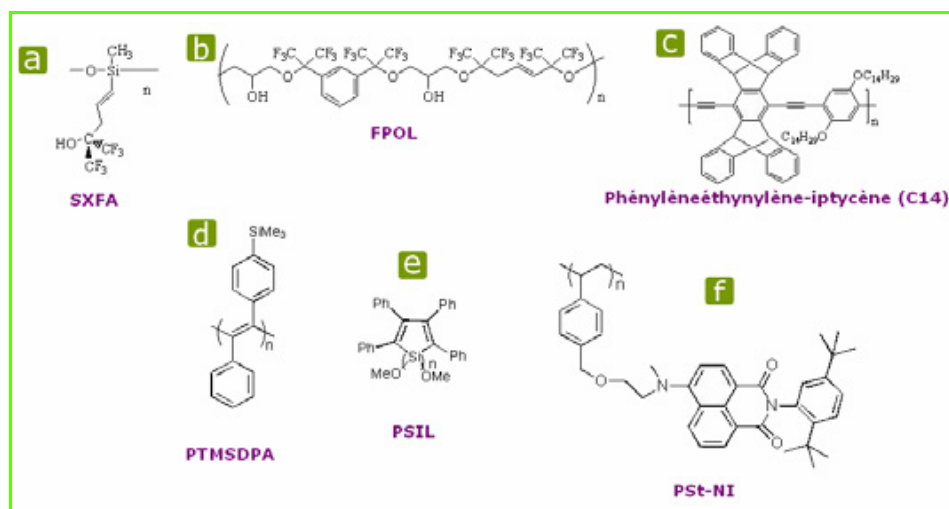


Figure 2 - Structures de polymères utilisés pour la détection d'explosifs.

en présence de dérivés nitrés aromatiques, et l'activation d'un site d'extinction entraîne l'extinction complète de la fluorescence de la macromolécule. Les auteurs parlent d'amplification de l'extinction. Un laser émettant à 405 nm excite la fluorescence du polymère. Un photomultiplicateur mesure la diminution de l'intensité de fluorescence lorsqu'une molécule de dérivé nitré est piégée par le polymère (figure 3). Selon Nomadics Inc., le prototype FIDO peut détecter dix parties par quadrillion (ppq) de TNT.

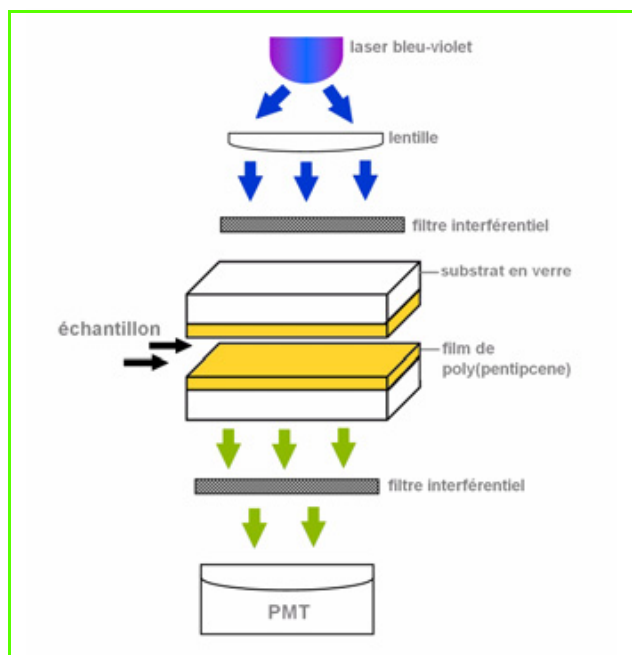


Figure 3 - Schéma de principe du capteur Nomadics Inc.

Capteur développé par Sandia National Laboratories [10]

Sandia National Laboratories a mis au point un capteur capable de détecter à distance la présence d'explosifs nitroaromatiques à la surface d'un terrain où l'on soupçonne la présence de mines antipersonnel. La couche sensible est un polymère fluorescent II conjugué préparé par le groupe de T. Swager. Ce polymère imprègne des particules de polystyrène réticulé par du divinyl benzène. Un LIDAR (voir le

principe de fonctionnement dans l'article de P. Chazette *et al.*, p. 62) vient relire à distance la diminution de l'intensité de fluorescence des particules réparties sur le sol. Cette diminution est la conséquence d'une part de la préconcentration des explosifs grâce à une constante de partage des dérivés nitrés en faveur de leur présence dans la particule, et d'autre part de l'interaction du TNT avec le polymère fluorescent comme ce qui a été observé dans le système Nomadics. Utilisant ce système, Sandia National Laboratories a démontré la possibilité de détecter 1 ppm de TNT dans le sol à une distance de 0,5 km dans des conditions de type laboratoire.

En raison des très grandes potentialités de la fluorescence

comme moyen de détection, des recherches sont menées afin d'optimiser la structure du polymère. Des polymères conjugués tels que des polyacétylènes ou des polymères inorganiques tel que des polysiloles (figure 2d-f) ont été utilisés pour la détection de dérivés nitrés. La fluorescence de films du polymère conjugué constitué de poly(1-phényl-2-(4-triméthylsilylphényl)acétylène) (PTMSDPA) [11] est éteinte par exposition à des concentrations inférieures au ppb de nitroaromatiques. Dans le cas des polysiloles (PSIL) [12], une importante extinction de la fluorescence a été observée lors de l'exposition à des vapeurs de nitroaromatiques. Du fait du caractère donneur de ces polymères, une bonne sélectivité vis-à-vis des nitroaromatiques a été mise en évidence. L'utilisation de polymères greffés constitue également une voie intéressante dans la réalisation de couche sensible pour la détection de dérivés nitroaromatiques. Dans ce contexte, il a été montré que le polymère constitué de polystyrène greffé avec des naphthalimides (PSt-NI) pouvait constituer des systèmes particulièrement efficaces pour la détection de nitroaromatiques [13]. Les films obtenus avec ce polymère ont un rendement quantique de fluorescence important (0,6), du fait de l'absence d'interaction entre les chromophores en raison des groupes tertio-butyl présents sur les fluorophores. Une importante extinction de la fluorescence a été observée par exposition à des vapeurs d'explosifs. Un tel phénomène s'explique par un transfert d'énergie efficace entre les chromophores dans le film de polymère.

Afin d'obtenir un système hautement sensible, une approche intéressante consiste à coupler le film de polymère à un préconcentrateur [14]. Ce concept de capteur « tandem » développé dans le cadre du projet européen « DETEX » [15] intègre à la fois un préconcentrateur constitué d'un polymère à empreinte moléculaire (MIP) et une couche mince de polymère fluorescent hautement sensible vis-à-vis des explosifs (figure 4). Les polymères à empreintes moléculaires sont des matériaux poreux possédant des cavités spécifiques résultant de la polymérisation de monomère autour d'un gabarit. Un effet de mémoire est généralement obtenu grâce à un fort taux de réticulation permettant de conserver la forme de la cavité et l'agencement des points de complexation après le retrait du gabarit. L'utilisation de ces matériaux en amont du dispositif permet dans un premier temps l'adsorption sélective et la préconcentration des vapeurs d'explosifs, puis le relargage

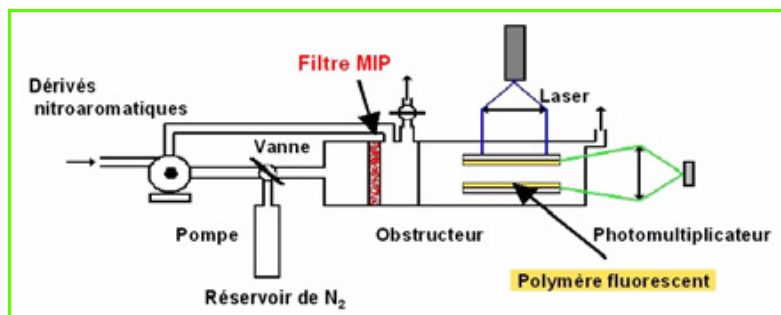


Figure 4 - Schéma de principe du capteur DETEX.

de ces substances par traitement thermique vers la chambre contenant le polymère fluorescent. L'originalité de ce nouveau concept réside dans le couplage d'une première membrane (MIP) ayant une sélectivité très élevée aux dérivés aromatiques et d'une couche sensible basée sur la fluorescence extrêmement sensible.

Conclusion

Des solutions commencent à apparaître pour la détection d'explosifs dans des lieux publics, mais les temps d'analyse sont encore trop longs pour assurer la surveillance en continu des lieux à risque. On peut raisonnablement penser que la nouvelle génération de spectromètres de masse portables pourrait très prochainement assumer ce rôle. Par

ailleurs, si les capteurs fluorescents associés à des filtres MIP tiennent leurs promesses, ils pourraient ouvrir la voie à une nouvelle génération de capteurs peu coûteux, sensibles et sélectifs.

Notes et références

- [1] Handicap International, www.handicap-international.org/hi/index.html
- [2] Krausa M., Chances of and demands on chemical vapor explosives detection, Fraunhofer-Institut für chemische Technologie, <http://serac.jrc.it/nose/minutes/pdf/krausa.pdf>
- [3] <http://trace.smithsdetection.com/products/Default.asp?Product=16§ion=Transportation>
- [4] www.global-security-solutions.com/lonScanSentinel.htm
- [5] Houser E.J., Misna T.E., Nguyen V.K., Chung R., Mowery R.L., Mc Gill R.A., *Talanta*, **2001**, *54*, p. 469.
- [6] ppbv : partie par milliard (billion) en volume.
- [7] Montméat D., Théry-Merland F., Hairault L., *Capteurs chimiques pour la détection d'explosifs*, Techniques de l'Ingénieur, IN14, 1-7, **2003**.
- [8] www.chem.purdue.edu/NewsFeed/newsstory.asp?itemID=173
- [9] www.nomadics.com
- [10] Yang J.-S., Swager T.M., *JACS*, **1998**, *120*, p. 11864.
- [11] Liu Y., Mills R.C., Boncella J.M., Schanze K.S., *Langmuir*, **2001**, *17*, p. 7452.
- [12] Sohn H., Sailor M.J., Magde D., Trogler W.C., *JACS*, **2003**, *125*, p. 3821.
- [13] Le Barny P.L., Obert E.T., Soyer F., Malval J.P., Leray I., Lemaître N., Pansu R., Simic V., Doyle H., Redmond G., Loiseaux B., *Proc. SPIE 5990*, **2005**, p. 195.
- [14] Fiorini-Debuisschert C., Simic V., Vigneau O., Le Barny P., Demande PCT (Patent Cooperation Treaty) : WO 2005088279, **2005**.
- [15] DETEX (DEvelopment of a "Iandem" chemosensor system based on both highly selective and highly sensitive innovative materials: application to ultra-trace detection of EXplosives), www.detex-project.org/index-2.html



Pierre Le Barny

est responsable du Laboratoire des Matériaux Organiques de Thales Research and Technology-France¹ et professeur associé à l'ENS-Cachan.

Édouard Obert

est doctorant chez Thales Research and Technology-France¹.

Vesna Simic (auteur correspondant)

est ingénieur-chercheur au CEA².

Isabelle Leray

est chargée de recherche CNRS au Laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM) de l'ENS-Cachan³.

¹ Département Optique et Systèmes Sécuritaires, THALES Research and Technology-France, route départementale 128, 91767 Palaiseau Cedex.

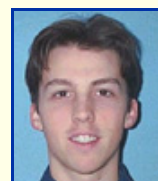
Courriels : pierre.lebarny@thalesgroup.com, edouard.obert@thalesgroup.com

² CEA-Saclay, DRT-LIST/DETECS/SSTM/LTD, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

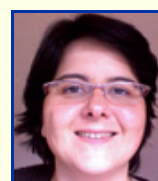
Courriel : vesna.simic@cea.fr

³ UMR 8531, Laboratoire PPSM, École Normale Supérieure de Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.

Courriel : icmleray@ppsm.ens-cachan.fr



E. Obert



I. Leray

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.

