

La détection d'explosifs en voie gazeuse

Importance du prélèvement pour l'analyse de l'échantillon à partir de techniques de laboratoire

Alain Bry, Céline Frénois, Solenne Nony, Alexandre Forzy et Lionel Hairault

Résumé Pour un explosif, la concentration en vapeurs dans l'air dépend principalement de sa pression de vapeur saturante à une température donnée mais également de l'environnement (confinement, circulation d'air...). Les analyseurs de laboratoire comme les chromatographes sont des appareils très discriminants mais malheureusement encore peu mobiles. Le recours à des outils de prélèvement performants est important pour bien échantillonner sur place les traces de vapeurs. Quelques grandes lignes sur le choix et l'utilisation des outils actuels de prélèvement de traces de vapeurs dans l'air sont abordées dans cet article.

Mots-clés Explosif, traces, détection, prélèvement, vapeurs.

Abstract **Sampling importance for the detection of explosives vapours by laboratory techniques**
The concentration of the explosive vapours in air depends first on the saturated vapour pressure at a known temperature but also on the environment (containment, air movements...). Laboratory techniques like gas chromatographs are very precise instruments but unfortunately not yet very mobile. The use of good sampling tools is important for a good traces vapour sampling. Some directions are pointed out in this paper about the choice and the handling of nowadays sampling tools for traces vapours in air.

Keywords Explosive, traces, detection, sampling, vapours.

La détection des explosifs est un problème analytique délicat car il nécessite de tenir compte des différentes familles d'explosifs existantes, d'être capable de les identifier, voire de quantifier leur concentration quel que soit le milieu en présence. On comprendra aisément que la problématique de détection sera différente lorsque l'explosif est présent dans l'eau, le sol ou comme dans le cas qui nous intéresse ici, l'atmosphère.

L'air est l'un des milieux réputés parmi les plus difficiles à analyser en termes de recherche de traces. L'une des raisons est très certainement liée au fait que ce type de matrice est par nature à la fois mobile dans l'espace tout en étant complètement invisible du préleveur. Du fait des enjeux importants pour la communauté humaine – protection de l'environnement, affermissement de la réglementation du travail, protection contre la malveillance –, ce milieu fait l'objet d'une attention active de la part de la communauté scientifique. Notre propos sera focalisé plus particulièrement sur le dernier aspect.

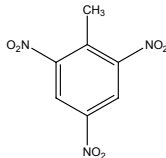
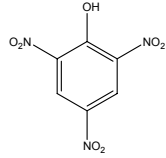
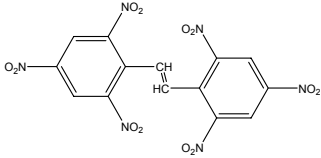
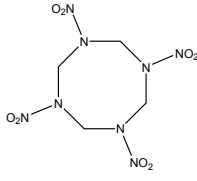
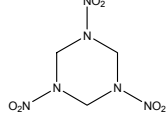
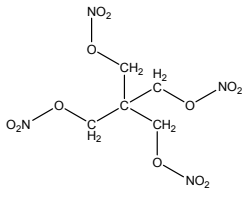
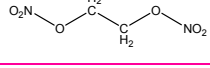
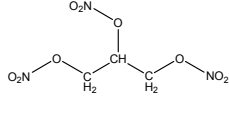
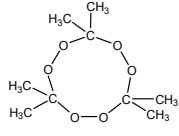
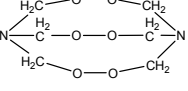
Quelques exemples des principales familles de molécules explosives sont présentés dans le *tableau I*. Ces familles présentent un comportement dans l'air très différent les unes des autres.

Les détecteurs d'explosifs mobiles et commerciaux utilisent toutes les ressources mises à leur portée pour, en priorité, obtenir une réponse rapide permettant de trier des objets ou des milieux. La plupart des moyens mobiles de lutte contre la malveillance reposent sur une reconnaissance de signatures physico-chimiques préalablement « apprises » en laboratoire. Cette réponse non structurale, bien souvent suffisante pour donner l'alerte afin d'engager des

investigations plus poussées ou de réaliser le « screening » d'un lot d'objets, ne constitue pas encore pleinement « force de preuve » de présence effective de telle ou telle molécule. Limitée dans certains cas à une suspicion, cette réponse peut être problématique dans des situations à fort enjeu car elle est susceptible de générer un taux de fausses alarmes non nul. C'est la raison pour laquelle des techniques structurales d'identification de composés chimiques, associés le plus souvent à un module de séparation, continuent de progresser vers une utilisation sur le terrain.

Un certain nombre d'avancées récentes traitent de l'extension du domaine d'application des méthodes de laboratoire vers la recherche de très faibles concentrations de composés présents dans les milieux étudiés. Il en découle le développement d'outils de prélèvements à la fois compatibles à une exploitation par les moyens de laboratoire tout en étant utilisables sur des sites d'analyses éloignés du laboratoire, aussi bien en intérieur qu'en extérieur. Le principal objectif de ces moyens de prélèvement est d'augmenter la portée des moyens d'analyse en accroissant leur sensibilité et leur rayon d'action géographique. L'une des finalités de cette recherche dans la course aux détecteurs de terrain vise à disposer de moyens de référence permettant de s'assurer de la présence effective des molécules recherchées lors des essais en vraie grandeur ou de confirmer une menace détectée par ailleurs. En conséquence, nous nous attacherons ici à ne décrire que les cas de détection de la molécule cible elle-même sans détailler l'aspect détection du « bouquet d'odeurs » l'accompagnant inévitablement et sur lequel s'appuient parfois les détecteurs mobiles existants.

Tableau I - Quelques-uns des principaux explosifs.

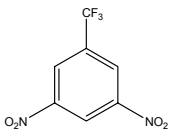
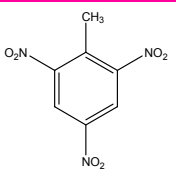
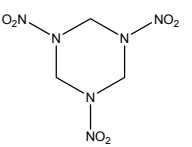
Famille	Nom chimique	Abréviation	Formule
Nitroaromatiques	1-méthyl-2,4,6-trinitrobenzène	Trinitrotoluène (TNT)	
	1-hydroxy-2,4,6-trinitrobenzène	Acide picrique (mélinité)	
	1,2-bis-(2,4,6-trinitrophényl)-éthylène	Hexanitrostilbène (HNS)	
Nitramines ou nitrosamines	1,3,5,7-tétranitro-1,3,5,7-tétraza-cyclooctane	Octogène (HMX)	
	1,3,5-tétranitro-1,3,5-tétraza-cyclooctane	Hexogène (RDX)	
Esters nitriques	1,3-dinitroxy-2,2-bis(nitroxyméthyl) propane	Pentrite (PETN)	
	1,2-dinitrate éthane	Éthylène glycol dinitrate (EGDN)	
	1,2,3-trinitrate propane	Nitroglycérine	
Peroxydes organiques	3,3,6,6,9,9-hexaméthyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyclononane	Triacétone triperoxyde (TATP)	
	3,4,8,9,12,13-hexaoxa-1,6-diazabicyclo[4.4.4]tétradécane	Hexaméthylène triperoxyde diamine (HMTD)	

Comme pour toute analyse classique, les caractéristiques physico-chimiques de la famille chimique, voire de la molécule étudiée elle-même, ont une grande importance. Pour l'analyste, elles orientent en amont le choix des modes de prélèvement les plus efficaces et en aval les protocoles d'analyse les plus sensibles, tout en donnant des indications pour la métrologie de la chaîne de mesure.

À partir de ce constat, l'analyste est en droit de se poser trois questions clés sur lesquelles la suite du propos sera articulée :

- Comment prélever un échantillon représentatif ?
- Comment analyser cet échantillon avec sensibilité et sélectivité ?
- Comment étalonner la chaîne de mesure ?

Tableau II - Propriétés de quelques molécules nitrées.

Composé nitré	3,5-DNBTF	TNT	RDX
Formule développée			
Masse molaire (g/mol)	236	227	222
Pression de vapeur saturante à 25 °C (Pa)	0,3	10 ⁻³	6,2 x 10 ⁻⁷
Concentration dans l'air (ppbv)	3 000	10	0,0061
Densité relative à l'air des vapeurs	8,1	7,8	7,7

Prélèvements et analyses de traces

Localement, une phase condensée quelle qu'elle soit (solide, liquide), enfermée dans un vase clos de volume plus grand que la phase condensée elle-même, suit les lois de la thermodynamique (minimisation de l'énergie du système) avec une vitesse qui lui est propre (cinétique). À une température donnée, la pression maximale de vapeurs émises à l'équilibre est limitée par ces mêmes lois (pression de vapeur saturante, mélanges). Cette limitation peut être vue comme un inconvénient pour la sensibilité de détection ou comme un avantage dans le cas d'une faible vitesse de volatilisation. Cette petite vitesse, lorsqu'elle est avérée, reflète généralement une faible pression de vapeur du composé. Elle autorise donc une rémanence de traces condensées du composé en question, même après déplacement de la partie massive. Cette rémanence s'avère être très utile sur le terrain puisqu'elle permet une régénération des vapeurs, ce qui est *in fine* favorable pour détecter la présence effective ou le transit d'un explosif donc une menace potentielle.

La famille des nitroaromatiques par exemple comporte des espèces disposant de pressions de vapeur saturante allant de quelques millièmes à quelques pascals. Ces très faibles pressions de vapeur, lorsqu'elles se dégagent dans l'air, produisent des concentrations volumiques $C_{ppbv}^{\hat{a}T}$ assimilées à des traces puisqu'elles sont de l'ordre du ppbv (partie par milliard volumique) :

$$C_{ppbv}^{\hat{a}T} = \frac{P_s}{P_{atm}} \times 10^9 \quad (1)$$

avec P_s la pression de vapeur saturante (Pa) et P_{atm} la pression atmosphérique (Pa).

L'expression des résultats en mg/m³ ($C_{mg/m^3 d'air}$) est de plus en plus rencontrée ; sa conversion en ppbv ($C_{ppbv}^{\hat{a}T}$) est donnée par la relation (2) :

$$C_{ppbv}^{\hat{a}T} = C_{mg/m^3 d'air} \times \frac{10^6 \cdot R \cdot T}{M \cdot P_{atm}} \quad (2)$$

avec R la constante des gaz parfaits (Pa.m³.mol⁻¹.K⁻¹), T la température (K) et M la masse molaire (g.mol⁻¹).

Pour l'analyste, la problématique principale apparaît clairement ; elle revient à chercher non pas une aiguille dans une botte de foin mais bien, dans ce cas, une molécule sur près d'un milliard d'autres constituant l'air ambiant.

Prélèvement représentatif

Le cas particulier de la détection de traces d'explosifs dans l'atmosphère est rendu particulièrement délicat par la faible pression de vapeur saturante de la plupart de ces composés.

Pression de vapeur et concentration dans l'air

Ainsi, les isomères du trinitrotoluène (TNT) présentent une pression de vapeur à 25 °C de quelques millipascals correspondant à une concentration dans l'air de quelques ppbv. L'hexogène (RDX) affiche quant à lui une concentration maximum dans l'air de quelques pptv (partie par trillion volumique).

Le *tableau II* montre que pour des composés nitrés de masse molaire similaire, des écarts extrêmes peuvent apparaître sur les concentrations dans l'air à l'équilibre, soit près de six décades (10⁶). Notons que ces valeurs représentent des ordres de grandeur puisqu'une variabilité est observée suivant le protocole de mesure utilisé.

Ainsi, il est évident que les moyens de prélèvement devront s'adapter à ces niveaux de concentration, notamment par l'usage de concentrateurs.

Densité et localisation du prélèvement

En plus de la concentration théorique dans l'air, il est indispensable pour le préleveur de tenir compte également du poids relatif des vapeurs par rapport à celui de la matrice : l'air.

Le calcul de quelques densités, selon la relation (3), montre que ces molécules produisent des vapeurs lourdes (voir *tableau II*).

$$d = \frac{M}{29} \quad (3)$$

avec d (adim.) densité relative par rapport à l'air (29 g/mol) et M (g/mol) masse molaire de la molécule.

La stratégie de prélèvement intégrera donc ce paramètre physique, particulièrement dans des atmosphères statiques, car si dans le cas de la détection du gaz dihydrogène les détecteurs sont placés au plafond, pour des vapeurs lourdes, l'échantillonnage doit être effectué en position basse dans un milieu non agité.

Concentrateurs

Il existe de nos jours toute une panoplie de concentrateurs dédiés à l'échantillonnage d'air. La majorité d'entre eux fonctionne par piégeage des molécules d'intérêt

sur un matériau solide absorbant, qui est généralement de nature organique. Il s'agit dans la plupart des cas d'un polymère ou d'une résine. Le choix de cet absorbant est lié à la molécule que l'on cherche à concentrer. En effet, il faut choisir un matériau ayant une affinité particulière avec la molécule d'intérêt, et cette affinité doit être suffisamment forte pour retenir la molécule d'intérêt jusqu'à l'analyse. Il s'agit d'interactions de type physisorption ou chimisorption ou les deux à la fois sachant que ces interactions sont rendues d'autant plus favorables qu'elles contribuent à minimiser l'énergie du système. L'interaction doit être plutôt sélective pour retenir le moins possible de molécules annexes sans intérêt pour l'objectif de l'analyse, notamment les molécules constituant l'air, y compris l'eau et le CO₂. Enfin, la capacité d'absorption doit être compatible avec la concentration à analyser. La libération des molécules piégées en vue de leur analyse peut intervenir soit par voie de solvant, soit par voie thermique. Néanmoins dans le cas de la détection de traces, la désorption thermique est préférable car elle comprend moins d'étapes et permet généralement d'éviter les pertes par dilution.

Pour ces concentrateurs, il existe deux types de mise en œuvre possibles sur le terrain : en statique ou en dynamique.

Prélèvement statique

En prélèvement statique, l'absorbant baigne simplement dans l'atmosphère à analyser, et le moteur principal de l'absorption est la diffusion naturelle des gaz de l'atmosphère vers le concentrateur. Il est généralement admis qu'elle suit la première loi de Fick illustrée ici dans sa version la plus simple par la relation (4), laquelle relie le flux de diffusion J au gradient de concentration dc (mol/L) entre deux points distants de dz (m) à une constante près, D (m²/s) représentant le coefficient de diffusion dans le milieu de la molécule considérée :

$$J = -D \left(\frac{dc}{dz} \right) \quad (4)$$

Ainsi la vitesse d'échantillonnage, pour une température et une surface données, dépend essentiellement du coefficient de diffusion de la molécule dans l'air et de la différence de concentration de cette dernière entre la surface du solide absorbant et l'air. La concentration en molécules de l'air est fixée d'une part par la pression de vapeur saturante de la molécule recherchée et d'autre part par l'effet d'écran que peut présenter l'environnement de cette molécule. En pratique, il n'est pas rare que certains expérimentateurs mentionnent une chute d'un facteur 1 000 de la pression réelle par rapport à la pression de vapeur saturante théorique. Si l'opérateur de prélèvement ne peut rien sur la concentration de l'air hormis jouer sur la durée d'échantillonnage, il peut agir par contre sur la concentration à la surface du solide absorbant en choisissant au mieux ce dernier. En effet, plus le solide sera avide en molécules d'intérêt et mieux le « moteur » de la diffusion fonctionnera.

Le choix du solide absorbant repose sur des notions à la fois géométriques (surface spécifique) et physico-chimiques (affinité chimique, interactions privilégiées...). Aujourd'hui, ce choix conserve une part importante d'empirisme basé sur l'expérience. En effet, les outils accessibles permettant de prévoir les paramètres de sorption (vitesse, capacité...) en fonction d'un nouveau couple solide-gaz ne sont pas encore disponibles. Une démarche est actuellement développée en ce sens au CEA Le Ripault. À défaut, l'analyste doit donc se retourner vers la littérature spécialisée, le fournisseur de

concentrateurs ou vers des essais préliminaires pour faire son choix.

Par contre, la description phénoménologique des principaux comportements possibles de la sorption d'un gaz est disponible. Cette sorption d'un gaz ou d'une vapeur à la surface d'un solide, dans les cas les plus simples, peut être modélisée par deux approches uniques ou mélangées : la loi de Henry et l'isotherme de Langmuir. Elles seront abordées plus en détail dans le paragraphe métrologie. Le point commun de ces approches réside dans le fait que la pression du gaz pilote l'absorption de celui-ci par le solide jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique. Il peut exister des seuils de saturation à forte pression mais elle est rarement atteinte en détection de traces. D'un autre côté, attendre l'équilibre peut être long (plusieurs jours) devant l'importance d'une analyse, compte tenu du faible coefficient de diffusion des molécules étudiées, d'où le recours fréquent à des prélèvements hors équilibre. Ce mode de prélèvement statique hors équilibre permet de réaliser des prélèvements rapides et de rester dans une zone de non-saturation du substrat absorbant. Les micro-extractions en phase solide (SPME : « solid phase micro extraction ») peuvent être utilisées selon ce mode de fonctionnement pour rechercher des traces de vapeurs de nitroaromatiques ou d'explosifs comme le TNT par exemple (figure 1).

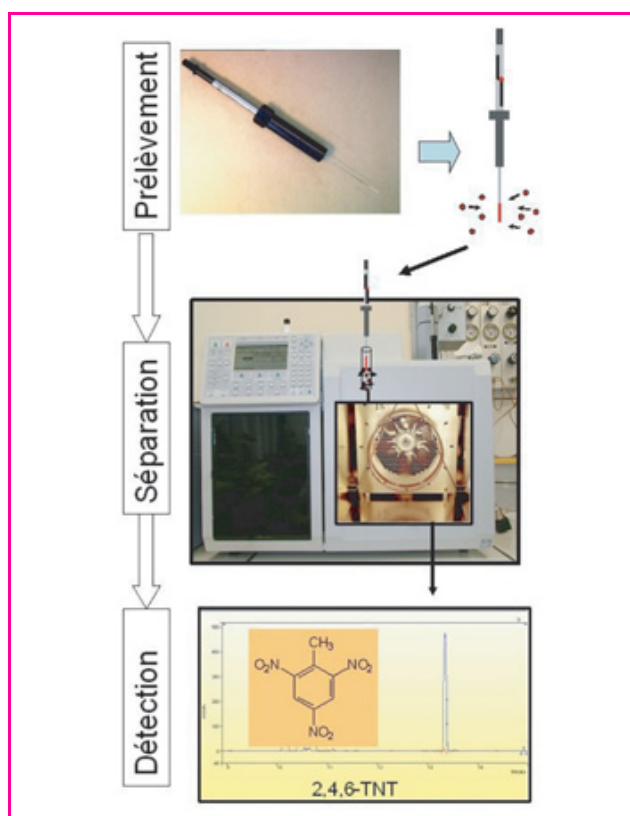


Figure 1 - Analyses de traces dans l'air : exemple de la recherche de TNT par micro-extraction en phase solide (SPME).

Le système de prélèvement par SPME se présente sous la forme d'une fibre de silice fondue recouverte d'un revêtement polymère de quelques dizaines de microns d'épaisseur (figure 2). Développée dans le début des années 1990 par l'équipe canadienne du professeur Pawliszyn, cette méthode d'extraction présente de nombreux avantages : facilité d'utilisation (exempt de dilution par solvant, fibres réutilisables après extraction) et un vaste domaine



Figure 2 - Fibre SPME vue en coupe au microscope électronique à balayage (à droite), vue complète (à gauche).

d'applications par le choix important des types d'adsorbants utilisables en fonction du groupe d'analytes recherchés.

Toutefois, le prélèvement statique atteint ses limites d'usage lorsque des forts mouvements d'air interviennent ou lorsque l'on cherche à améliorer la rapidité ou la limite de détection ; il convient alors de se tourner vers le prélèvement dynamique.

Prélèvement dynamique

De la même façon que pour l'échantillonnage statique, il faut bien choisir la phase adsorbante par rapport à la famille de molécules à piéger. La sorption en elle-même suit les mêmes lois. Par contre, en prélèvement dynamique, un débit d'air à échantillonner est imposé par aspiration au travers de l'absorbant. De ce fait, l'importance de la vitesse de diffusion dans l'air de la molécule cible, grande dans le cas du prélèvement statique, est réduite à la couche limite autour de la surface de l'absorbant dans le cas du prélèvement dynamique. La mécanique des fluides dans les milieux granulaires supplante donc la diffusion pour régir le système.

Le temps de résidence de la molécule dans le voisinage de l'absorbant devient le paramètre prépondérant pour disposer d'une probabilité suffisante de rencontre avec ce dernier. Prenons le cas d'un tube de diamètre fixé et rempli d'absorbant granulaire. La quantité d'absorbant doit donc être suffisante par rapport au débit d'échantillonnage pour piéger la majorité des molécules d'intérêt présentes dans l'air. La relation (5) donne, à une température donnée, la quantité n molaire de molécules piégées dans la phase adsorbante en fonction du débit d'air d'échantillonnage Q (L/min), de la durée de prélèvement t (min), de la concentration moyenne en molécule à piéger \bar{C} (mol/L) et d'une constante k .

$$n = \bar{C}.k.Q.t \quad (5)$$

Pour vérifier la bonne adéquation du débit par rapport à la charge en matériau adsorbant, on s'arrange en pratique pour placer en série deux phases adsorbantes. L'analyse de la phase en aval ne doit pas montrer la présence de molécule cible ; si c'est malheureusement le cas, on aura affaire soit à un choix inadapté de l'absorbant, soit à un claquage (saturation), soit à un temps de résidence trop court, et il conviendra alors de réduire le débit.

Même s'il est envisageable d'utiliser les SPME en dynamique, il est plus courant de trouver des applications portant sur les extractions en phase solide (SPE : « solid phase

extraction »). Dans ce dernier cas, la quantité d'absorbant engagée est très nettement supérieure à celle des SPME. Il s'agit par exemple de plusieurs dizaines de milligrammes d'absorbant tel que le TENAX[®], conditionnés dans un tube en verre d'un demi-centimètre de diamètre (figure 3).

L'usage du prélèvement dynamique est très répandu maintenant dans le domaine de la surveillance atmosphérique, qu'elle soit environnementale ou au poste de travail. Ce dernier domaine connaît une croissance particulière ces dernières années du fait d'une législation européenne et nationale qui se fait plus complète (CMR, REACH, VLEPC...). Dans ce cas, les tubes SPE sont positionnés à proximité des voies respiratoires de l'opérateur tandis que la pompe est portée à la ceinture, les deux systèmes étant reliés par un tuyau souple. Tout le travail de l'analyste vise, pour une molécule désignée avec ses seuils réglementaires, à mettre au point les paramètres de prélèvement (nature de la phase SPE, débits de prélèvement...), les paramètres de désorption (solvant, quantités mises en jeu, conditions d'extraction...), ainsi que les paramètres de l'analyse en elle-même.

Analyse sensible et sélective

Dans la plupart des cas, encore aujourd'hui, la sélectivité des analyseurs de laboratoire est bien supérieure aux techniques portables. Ce constat place les techniques de laboratoire à l'abri de la plupart des fausses alarmes de détection, qu'elles soient positives (fausse présence) ou négatives (fausse absence), d'où leur intérêt comme référence.

Parmi les techniques d'identification chimique employées aujourd'hui, on trouve les techniques classiques de chimie analytique structurale comme la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, les spectroscopies infrarouge, ultraviolette et visible, la spectrométrie de masse, cette dernière pouvant être couplée à des unités de séparation telles que les chromatographies en phase gazeuse et liquide. Elles permettent généralement une identification et une quantification très précise de l'explosif et sont particulièrement bien adaptées pour évaluer la nature et le niveau de pollution d'un site. Par contre, de par leur encombrement, leur coût et leur utilisation qui nécessite un spécialiste, elles ne sont pas encore toutes prêtes pour un usage sur le terrain.

Les appareils de laboratoire actuels disposent intrinsèquement d'une limite de détection très peu élevée face aux concentrations atmosphériques indiquées ci-dessus. Les moyens de détection utilisables en laboratoire, bien que certains soient parfois déplaçables sur le terrain sont généralement peu mobiles du fait de leur encombrement et des servitudes associées. Ils disposent néanmoins de l'avantage précieux de pouvoir fournir une information très précise sur la nature chimique des molécules recherchées associable si besoin à une quantification. De plus, la présence d'un mélange de molécules n'est généralement pas un problème pour ces techniques car les plus performantes disposent d'unités de séparation moléculaire intégrées. Pour



Figure 3 - Exemples de tubes d'extraction en phase solide (SPE).

élargir la gamme de travail de ces outils, l'idée d'utiliser des concentrateurs de molécules en amont des analyseurs a fait son chemin depuis quelques années.

Cette sensibilité, réduite pour les matrices gazeuses, impose donc l'usage d'un concentrateur. Le cas particulier de la détection de traces d'explosifs dans l'atmosphère en est un exemple. Pour minimiser les pertes lors de la désorption des concentrateurs, il est nécessaire de privilégier certaines techniques analytiques plus que d'autres. Depuis quelques années, le CEA Le Ripault s'est ainsi intéressé à l'utilisation d'outils de prélèvement de terrain et d'analyse de laboratoire pour la détection et/ou le dosage de composés nitroaromatiques présents dans l'air. Une démarche a été engagée sur les méthodes de prélèvement permettant d'accroître de façon importante la portée des analyseurs de laboratoire tels que les chromatographes en phase gazeuse qui sont particulièrement bien adaptés à la recherche de traces associée à l'usage de concentrateurs. Les concentrateurs à base de fibres SPME permettent *via* l'analyse par chromatographie de donner rapidement une évaluation du niveau de concentration en composés nitroaromatiques, soit effectivement présents dans l'air, soit se dégageant d'un objet.

Cette technique permet d'améliorer classiquement d'un facteur 100 à 1 000 la sensibilité des techniques d'analyse telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à des détecteurs sensibles tels que la spectrométrie de masse ou la capture d'électrons. L'absorption des composés chimiques présents dans l'atmosphère repose sur le principe d'un équilibre de partage entre l'échantillon et le revêtement polymère. La fibre est montée sur un support permettant son analyse directe en CPG *via* une désorption thermique à une température d'environ 250 °C. Cette désorption a lieu dans l'injecteur du chromatographe qui transfère les molécules de la fibre vers la colonne chromatographique en vue de leur détection. Différents détecteurs peuvent alors être utilisés en fonction de l'information recherchée :

- le détecteur structural tel que le spectromètre de masse qui est utile pour l'identification chimique comme par exemple la différenciation des isomères du dinitrobenzène (DNB). Ces moyens de laboratoire permettent le prélèvement, la séparation et l'identification de molécules sœurs de même masse moléculaire et de mêmes fonctions chimiques avec pour seule différence la position de ces dernières sur le noyau aromatique (*figure 4*) ;
- les détecteurs spécifiques employés pour une recherche de sensibilité élevée vis-à-vis de molécules comportant

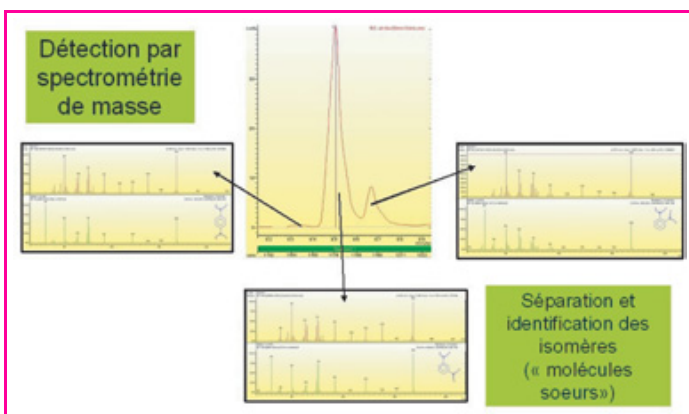


Figure 4 - Séparation des isomères du DNB par SPME-GC-MS.

des groupements nitrés comme le montre l'exemple de l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons pour la détection du TNT (*figure 1*).

Ce dernier composé dispose à 20 °C d'une pression de vapeur de l'ordre du ppbv. Autrement dit, laissé à 20 °C, le TNT disperse ses vapeurs dans l'air pour atteindre au maximum une concentration d'environ une molécule pour un milliard de molécules d'air. Une fibre SPME, placée quelques minutes dans cet environnement, permet après analyse de visualiser très nettement la présence de TNT (*figure 1*). On remarque que même à ce faible niveau de concentration, la technique dispose encore d'un très fort rapport signal sur bruit, supérieur à 100, ce qui ouvre l'horizon pour atteindre des limites de détection encore plus extrêmes, par exemple lorsque les vapeurs de TNT sont diluées ou masquées.

Étalonnage de la chaîne de mesure

La mise au point de protocoles de mesure éprouvés fait appel à une démarche analytique métrologique permettant de maîtriser la chaîne complète d'événements : prélèvement sur le terrain, conservation des échantillons et analyse. Les optimisations de l'analyste visent à minimiser les pertes lors des différentes étapes de transfert par une qualification la plus rigoureuse possible.

Prélèvement statique

Dans le cas du prélèvement statique, il est difficile de réaliser un étalonnage par parties ; aussi cherche-t-on à qualifier en une seule fois la chaîne complète, le plus souvent par l'établissement d'un seuil *via* un étalonnage adapté. La disponibilité d'étalons commerciaux conditionnés en bouteille de gaz n'est pas chose courante pour les molécules dont il est question ici, et même si elle l'était, il faudrait s'assurer de la validité du flux sortant de la bouteille. Pour cette dernière raison, il est préférable, et c'est souvent le seul recours, de réaliser systématiquement des étalons frais à la demande. À cette fin, on peut s'inspirer de la norme NF 203 qui propose une réalisation d'atmosphère étalon par dilution d'un volume connu à la pression de vapeur saturante de la molécule à détecter. Le prélèvement s'effectue en plongeant, pendant une durée calibrée, la SPME dans ce milieu isolé de l'extérieur *via* un septum, pour la charger en molécules à détecter. L'analyse de la SPME fournit un point d'étalonnage permettant de relier l'aire du pic obtenu avec la concentration préparée par dilution. Pour éviter de travailler en relatif sur la dilution, il est utile de disposer de la valeur de la pression de vapeur saturante à la température de travail.

Les pressions de vapeur saturante des molécules sont généralement tabulées dans la littérature pour les composés les plus courants. Pour les composés moins répandus, elle peut être néanmoins mesurée de différentes façons dont l'une fait intervenir la thermogravimétrie par l'intermédiaire d'une cellule de mesure spéciale dite « à effusion » exploitant la relation (6). Cette méthode permet de déterminer des pressions de vapeurs p supérieures à 10^{-4} Pa.

$$p = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{s} \cdot \sqrt{\left(\frac{2\pi RT}{M} \right)} \quad (6)$$

avec $\Delta m/\Delta t$ la vitesse de perte de masse au travers de l'orifice d'effusion de surface s , T la température, R la constante des gaz parfaits et M la masse molaire.

Une autre précaution métrologique très importante à observer consiste à vérifier systématiquement l'absence d'effet mémoire de la SPME, par exemple en l'injectant une

seconde fois pour être sûr que la fibre est de nouveau prête à l'emploi – les fibres étant généralement réutilisables au moins une centaine de fois dans les cas favorables. Cela permet d'affirmer lors de l'injection suivante que toute la chaîne de mesure est propre et que s'il y a détection, il ne s'agit pas d'un effet mémoire dû à l'analyse antérieure. Ce cas à bannir absolument peut néanmoins se produire en phase de réglage lorsque l'on utilise par exemple des températures de désorption pas assez élevées.

Prélèvement dynamique

Dans le cas du prélèvement dynamique par SPE, il est également quasi incontournable de réaliser un étalonnage de la chaîne complète. Pour cela, il convient d'exposer l'absorbant à un débit d'air fixé contenant une concentration moyenne connue en molécules à doser. L'un de ces moyens, décrit dans la norme NF X 43-267, consiste à doper l'absorbant, ou une petite installation située en amont du tube SPE, par une quantité connue d'une solution pure ou diluée de la molécule à piéger, d'aspirer le volume d'air défini, puis de contrôler par analyse en retour que la totalité de l'ajout a été transféré sur l'absorbant. L'analyse de l'absorbant, reliée à la concentration moyenne d'exposition, fournit l'un des points de l'étalonnage.

Les précautions de double injection sont aussi importantes que pour les SPME lorsque les absorbants sont utilisés en désorption thermique.

Conservation

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, le mode d'absorption du solide – SPME ou SPE – est susceptible de suivre principalement deux lois : Henry et Langmuir.

La loi de Henry, donnée par la relation (7), traite de la dissolution du gaz dans le solide (ici organique : polymère, élastomère...).

$$C_s^H = k_D \cdot p \quad (7)$$

Cette relation relie la concentration volumique dans le solide, à proximité de la surface, C_s^H (mol/L), avec la pression partielle de la vapeur considérée p (Pa) via une constante k_D (mol.L⁻¹.Pa⁻¹) dépendant du couple gaz-solide et de la température. Elle modélise une famille de sites d'absorption de gaz dans une phase condensée directement proportionnelle à la pression de vapeur en équilibre. Plutôt utilisée dans le cas des liquides, il n'est pas rare de trouver des auteurs signalant son applicabilité au cas des solides. Néanmoins, cette loi ne s'applique que pour de très faibles concentrations, ce qui est finalement le cas ici.

L'isotherme de Langmuir, donnée par la relation (8), traite quant à elle de l'adhésion d'une monocouche du gaz sur les parois des cavités accessibles d'un solide (microvides, porosités, surface). Cette relation relie la concentration molaire de surface du solide C_s^L à la pression partielle de la vapeur considérée p (Pa), un taux d'occupation des sites d'adsorption b et une concentration surfacique maximale C_{max} . Elle modélise une famille de sites d'adsorption de gaz dans une phase solide.

$$C_s^L = \frac{C_{max} \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (8)$$

Ces deux lois illustrent respectivement l'absorption et l'adsorption. Elles permettent de rendre compte des phénomènes de piégeage, mais également d'attirer l'attention sur la réversibilité des phénomènes de sorption,



Figure 5 - Fibre SPE montée sur sa pompe de prélèvement (prélèvement à poste fixe).

et par voie de conséquence sur l'obligation de prendre des mesures particulières pour la conservation des échantillons entre le prélèvement et l'analyse. Il y a trois principales notions à respecter : le volume libre, la température et les matériaux annexes.

Après le prélèvement (figure 5), il est nécessaire de confiner le solide absorbant de la façon la plus étanche possible afin de réduire au strict minimum le volume libre d'expansion des pressions d'équilibre au-dessus du solide au sens de Henry et Langmuir et de limiter ainsi les pertes. Ces deux lois font intervenir des constantes qui varient avec la température selon une loi d'Arrhenius. Il en découle que l'augmentation de la température tend à transférer la molécule d'intérêt en phase gaz ; c'est le principe de la désorption thermique appliquée dans l'injecteur chromatographique. On s'assurera donc qu'entre le prélèvement et l'analyse, l'échantillon ne subit pas de hausse immodérée de sa température (voiture au soleil, température corporelle...).

Enfin, on prendra soin d'éviter de mettre en contact le volume libre du matériau absorbant avec des matériaux plastiques, ces derniers pouvant alors se comporter sur une longue durée comme de véritables absorbants et conduire à des pertes directes.

À la lumière du mécanisme de piégeage illustré par ces deux lois, il en résulte qu'il faut bien choisir les matériaux et leur localisation sur le chemin du gaz à échantillonner. Cela revient à réduire C_s^H en utilisant des matériaux non perméables (verre, métal) et à privilégier des matériaux les plus lisses possibles pour limiter également C_s^L .

Analyse

Il est important de vérifier que le programme de température du chromatographe n'affecte pas de manière non maîtrisée l'intégrité des molécules à doser. Ceci est particulièrement vrai pour les explosifs, ces derniers présentant une nature thermolabile certaine qui peut perturber leur analyse chromatographique en l'absence de précaution. Il est nécessaire de jouer sur la température des pièces chaudes du chromatographe GC ainsi que sur les durées de résidence de la molécule thermolabile dans ces



Figure 6 - Exemples appareils commerciaux de détection d'explosifs.

zones chaudes. On conçoit bien la présence d'un compromis à trouver entre une température la plus basse possible pour éviter une dégradation rapide de l'analyte et une température suffisamment haute pour désorber complètement le concentrateur.

Application

Le CEA Le Ripault a ainsi mis au point une approche complète pour doser des dérivés nitroaromatiques dilués dans l'air jusqu'à quelques ppbv en basant le développement sur les travaux de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) et sur les normes en vigueur. La désorption des SPE s'effectue par voie de solvant et l'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse.

Conclusion

La détection de traces de molécules dans l'air et en particulier des explosifs demande l'usage de concentrateurs performants afin de diminuer astucieusement les limites de détection des outils analytiques tels que les chromatographes en phase gazeuse. Moyennant quelques précautions, cette configuration analytique permet l'accès à des concentrations sub ppbv dans l'air. Le cas du TNT par exemple en est l'illustration.

Compte tenu des atouts indéniables des analyseurs de laboratoire pour identifier les molécules et des avancées actuelles en matière de miniaturisation, ils seront disponibles

sur le terrain à court terme. Ils viendront idéalement compléter les détecteurs portables et rapides en plein développement actuellement (figure 6). C'est une combinaison de techniques de détection portables et rapides et de techniques structurales qui répondra à l'ensemble de la problématique de détection d'explosifs.

Pour en savoir plus

SPE

- Kanehashi S., Nagai K., Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers, *J. Membr. Sci.*, **2005**, 253, p. 117.
- Normes AFNOR NF X 20-203, **1981** ; NF EN ISO 16017-1, **2001** ; NF X 43-267, **2004** ; NF ISO 16000-6, **2005**.
- *Explosifs nitrés - Fiche 058*, MétroPol - INRS, CRAM, mise à jour le 5/09/2001, disponible sur [www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20058/\\$File/058.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Metropol%20058/$File/058.pdf) (consulté le 14/09/2009).

Analyse

- Yinon J., Zitrin S., *Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives*, J. Wiley & Son, **1993**.
- Faye T., *Récents développements de sources externes adaptées à l'ionisation négative sélective dans un piège ionique : application à l'analyse spécifique des explosifs*, Thèse de l'Université Paris 6, **2000**, p. 438.
- Fetterolf D.D., Donnelly B., Lasswell L.D., Portable instrumentation: new weapons in the war against drugs and terrorism, *Proc. SPIE*, **1993**, 2092, p. 40.

SPME

- Martos P.A., Pawliszyn J., Time-weighted average sampling with solid-phase microextraction device: implications for enhanced personal exposure monitoring to airborne pollutants, *Anal. Chem.*, **1999**, p. 1513.
- Pawliszyn J., *Solid Phase Microextraction - Theory and Practice*, Wiley-VCH, **1997**.
- Pawliszyn J., Smith R.M., *Applications of Solid Phase Microextraction*, The Royal Society of Chemistry, Chromatography Monographs Series, Cambridge, **1999**.
- Scheppers Vercinsky S.A., *Solid Phase Microextraction: A Practical Guide*, Marcel Dekker, New York, **1999**.



A. Bry

Alain Bry est ingénieur d'affaire au CEA Le Ripault*.

* CEA Le Ripault, BP 16, 37260 Monts.
Courriel : alain.bry@cea.fr



Jean Perrin (1870-1942)

Le CNRS fête ses 70 ans !

Créé le 19 octobre 1939 à l'initiative du physicien et prix Nobel Jean Perrin, le Centre national de la recherche scientifique est devenu au fil d'une histoire riche et mêlant grands projets, découvertes et aventures humaines, un acteur incontournable de la recherche internationale.

Pour célébrer cet anniversaire, le CNRS vous propose :

- la parution de l'ouvrage *Histoire du CNRS de 1939 à nos jours - Une ambition nationale pour la science* de Denis Guthleben (voir p. 62) et d'un numéro spécial de *La revue pour l'histoire du CNRS* ;
- un séminaire (organisé par le Comité pour l'histoire du CNRS) : « L'aventure européenne du CNRS » avec une conférence par mois jusqu'en mai 2010 à Paris ;
- une exposition itinérante de photos anciennes inédites : « Quoi de neuf dans le passé ? » ;
- et sur tout le territoire, des événements à ne pas manquer !

Retrouvez le programme et plus encore sur le site consacré à l'événement :

www.cnrs.fr/70ans



70 ans d'associés scientifiques