

L'utilisation des méthodes chromatographiques en police scientifique

Retour sur une affaire d'attentat

Jean-Jacques Minet, Véronique Eudes, Christine Costanza, Xavier Archer, Martine Barbe-Le Borgne et Gilles Baron

Résumé	L'intérêt des méthodes chromatographiques mises en œuvre en police scientifique est présenté dans cet article à l'aide de l'exemple d'un attentat par explosif.
Mots-clés	Traces d'explosifs, espace de tête, chromatographie, SPME, CG/SM, CL/SM, CI.
Abstract	Chromatographic methods used in forensic science: an example of a real bombing The benefit of chromatographic methods used in forensic science investigations is presented in this paper relating to an example of a real bombing.
Keywords	Explosive traces, headspace, chromatography, SPME, GC/MS, LC/MS, IC.

Les méthodes chromatographiques sont des méthodes séparatives largement utilisées dans tous les domaines de l'analyse chimique. Leur souplesse d'utilisation et la diversité de leurs applications en font des techniques de choix pour les analyses délicates, notamment en police scientifique pour ce qui concerne la caractérisation de traces de composés organiques et minéraux dans le cadre d'enquêtes judiciaires.

Certaines de ces méthodes présentent des caractéristiques complémentaires. Leur mise en œuvre peut être plus ou moins complexe et plus ou moins rapide, ce qui permet d'effectuer des choix entre plusieurs applications alternatives dans le but d'apporter au « client » les informations précises qu'il demande dans des délais adaptés à ses besoins (généralement, les délais imposés lors d'une enquête judiciaire sont très brefs).

Les notions d'analyse d'orientation (« screening ») ou d'analyse « fine » sont ainsi étroitement corrélées au facteur « temps de réponse » qui est primordial en police scientifique, notamment lorsqu'il convient de répondre à des demandes faites par voie de réquisition judiciaire en cas de garde à vue de personnes interpellées : lors de la mise en cause de suspects, le délai de garde à vue est de 48 ou 72 h (exceptionnellement 96 h), période imposée pour répondre aux questions techniques ou scientifiques posées par l'officier de police requérant.

Dans certains cas, le laboratoire doit aussi effectuer des « levées de doute » en intervenant sur un site dans les plus brefs délais, pour écarter un risque potentiel (risque d'attaque biologique ou chimique par exemple). La nature précise du composé mis en cause n'est pas forcément d'intérêt immédiat ; cependant, la détermination de son appartenance à une famille aux propriétés caractéristiques (drogues, explosifs, etc.) est un élément d'information essentiel pour des décideurs de terrain chargés de la protection des personnes et des biens. Ces décideurs doivent alors se prononcer dans l'urgence sur la prise de mesures visant à assurer la sécurité publique en toute connaissance de cause.

Nos méthodes de préparation d'échantillons et d'analyses sont donc sélectionnées et adaptées afin de pouvoir satisfaire à des exigences temporelles, tout en visant à obtenir des résultats exploitables et pertinents.

Enfin, les prélèvements transmis pour examen et analyse sont généralement « sales » et leur composition chimique est inconnue au départ : les prélèvements étudiés au laboratoire sont prélevés sur une scène d'infraction et ils dépendent de la nature des lieux (intérieur, extérieur, appartement d'un particulier, bâtiment public, bureau, usine, débit de boisson, garage...), de la présence (ou non) de victimes ou d'autres individus sur la scène d'infraction (des prélèvements peuvent être réalisés sur des victimes ou des suspects...), du type d'évènement survenu, de son origine et de son contexte (incendie dont la cause est à déterminer, pollution chimique pouvant être accidentelle ou volontaire, déversement de produits à risques, attentat par explosif, attaque chimique, radiologique...).

Les informations fournies au laboratoire par les équipes d'enquête sur site, les questions posées dans le cadre de l'enquête et l'observation préliminaire des prélèvements permettent d'orienter les premières analyses vers l'utilisation de modes opératoires adaptés, dans lesquels les méthodes chromatographiques sont incontournables à une étape ou une autre des investigations scientifiques conduites, au cas par cas, en suivant le déroulement logique d'un protocole défini.

Afin de mieux comprendre l'intérêt des techniques chromatographiques et de leur couplage à un détecteur pertinent pour les analyses de police scientifique, nous allons nous intéresser à un exemple concret : la recherche de traces d'explosifs après un attentat.

Exemple d'un attentat avec mise en œuvre d'un engin explosif improvisé

Les habitants du quartier sont réveillés par une forte explosion, ayant provoqué des dégâts importants. L'engin explosif était placé contre la façade d'un bâtiment. L'équipe



Figure 1 - Vues du cratère après explosion (dimensions du cratère : 96 x 41 x 30 cm).

de la permanence générale du Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) se déplace immédiatement sur les lieux de l'explosion à l'appel de la Police.

Constatations

Il s'agit d'un engin explosif improvisé (EEI), constitué initialement à l'aide d'une bouteille de gaz de 13 kg remplie d'une charge explosive, placé dans un sac posé à même le trottoir à proximité immédiate d'une fenêtre à barreaux métalliques. Les dimensions du cratère formé sont de 96 x 41 x 30 cm (profondeur au centre) (figure 1).

La partie basse du chambranle de la fenêtre a été projetée à l'intérieur de la chambre, des impacts métalliques sont visibles sur toutes les façades des immeubles voisins, une vingtaine de véhicules sont endommagés, dont certains criblés d'éclats et d'impacts de débris projetés sur les carrosseries (figure 2).

Les débris de l'EEI et du sac qui le contenait étaient projetés, dispersés dans les rues avoisinantes et sur les rebords de fenêtres dans un rayon de 60 mètres environ à partir du cratère.

Une dizaine de personnes ont été blessées, les rues concernées étaient peu fréquentées à cette heure matinale.

Aucune revendication sur cet attentat n'a été communiquée par une organisation connue des services de police.

Investigations techniques

Sur place, l'équipe de la permanence générale a observé la scène d'attentat afin de repérer les éléments les plus pertinents destinés à être prélevés à des fins d'examen, analyse et identification.

La réaction mise en jeu lors d'une explosion n'est pas totale et certains des composés chimiques présents initialement dans l'EEI peuvent être récupérés à l'état de traces (particules n'ayant pas réagi). Ces particules sont susceptibles d'être extraites à la surface de débris de l'engin explosif ou sur des objets projetés à distance variable par rapport à l'épicentre de la réaction explosive, où un cratère se forme généralement.

Ainsi, après à une explosion (déflagration ou détonation), les enquêteurs cherchent-ils à identifier et prélever en priorité tous les éléments susceptibles d'avoir fait partie de l'engin explosif (fils, éléments de déclenchement de l'engin, source d'alimentation, restes du conteneur de la charge, etc.).

Les objets endommagés, ou leurs débris projetés à distance, susceptibles de supporter en surface des traces résiduelles d'explosifs qui n'ont pas réagi, doivent être prélevés, ou traités sur place, afin d'extraire par frottage au moyen d'un support adapté (tampons de coton...) d'éventuelles particules d'explosifs encore présentes. Ces objets ou débris d'intérêt peuvent être des fragments de l'engin initialement au contact de la charge explosive ou des éléments situés dans le voisinage de l'engin et ayant reçu des projections de particules de cette charge lors de l'explosion.

Pour les éléments impactés par l'explosion, de trop grande surface ou ne pouvant être transportés (murs, véhicules, vitres, portes...), les prélèvements transmis au laboratoire sont les cotons utilisés sur site (et placés sous scellé) ayant permis d'extraire par frottage les



Figure 2 - Exemples de véhicules criblés.

particules d'explosifs éventuellement présentes sur les éléments intransportables soumis aux effets de l'explosion.

Dans le cadre de cet attentat, les prélèvements réalisés au niveau de la voie publique et sur les rebords de fenêtre sont par exemple (figure 3) :

- des débris de tissus,
- des éclats métalliques de 2 mm d'épaisseur, dont un morceau de filetage, un morceau portant des inscriptions gravées et des résidus de peinture rouge,
- des débris déchiquetés de métal « mou »,
- deux morceaux de fils électriques,
- des éléments de ressort d'un mouvement d'horlogerie,
- un élément noirci évoquant un reste de minuteur contacteur,
- des éclats métalliques provenant du criblage de véhicules situés à proximité,
- des gravats et des morceaux métalliques prélevés dans le cratère.



Figure 3 - Débris de bouteille de gaz avec des inscriptions caractéristiques (à gauche) et d'un minuteur (à droite).

Des prélèvements par frottage sont également effectués sur le mur situé au-dessus du cratère et sur les portières des véhicules criblés.

Chaque prélèvement est placé sous scellé numéroté et brièvement décrit sur une fiche solidaire du scellé (« l'étiquette de scellé »). La constitution de scellés atteste de la traçabilité des prélèvements effectués dans le cadre d'une procédure judiciaire. Chaque scellé transmis au laboratoire est enregistré et son suivi est tracé à chaque étape des investigations dans le cadre du système qualité. Le but de ces investigations est double ; il s'agit de tenter :

de déterminer la configuration de l'engin explosif à partir des débris d'éléments constitutifs collectés sur site, examinés en procédant aux rapprochements, comparaisons, essais et tests utiles ou nécessaires pour en comprendre la conception, les conditions d'amorçage et de fonctionnement ;

- d'identifier par analyse le ou les explosif(s) de la charge mise en œuvre lors du déclenchement de l'explosion.

Analyses

Les explosifs sont des molécules très énergétiques, susceptibles de libérer une grande quantité d'énergie en un temps très court par une réaction quasi instantanée. Lors d'une explosion par réaction chimique, une grande quantité de gaz est aussi libérée brutalement *in situ* à haute

température, d'où une augmentation de pression considérable qui engendre dans l'atmosphère une onde de choc entraînant l'air ambiant dans son déplacement : un « effet de souffle », plus ou moins dévastateur, est ainsi créé.

Les effets d'une explosion sont donc principalement : l'élévation de température, la génération d'éclats projetés à très grande vitesse et les dégâts provoqués dans l'environnement du siège de l'explosion, résultant de l'effet de souffle.

Plusieurs types de molécules sont susceptibles de se comporter comme des explosifs. Elles peuvent être organiques ou minérales, utilisées seules ou en mélange.

Suite à un attentat, l'analyste doit envisager toutes les possibilités de réactions explosives, et la difficulté de son travail réside dans le choix des méthodes et dans l'ordre des investigations à réaliser de manière à satisfaire à ses « obligations de résultats » vis-à-vis des enquêteurs.

Certains composés explosifs sont volatils et des explosifs « artisanaux » comme le triacétonetriperoxyde (TATP) se subliment rapidement à température ambiante.

Pour rechercher des composés volatils, la chromatographie en phase gazeuse est une technique de choix. Une injection de vapeurs prélevées directement dans l'espace de tête situé au-dessus de l'échantillon (contenu dans un récipient hermétiquement clos) peut être une première approche ; cependant, l'objectif étant de pouvoir détecter des traces, une technique de pré-concentration des vapeurs d'intérêt sur un adsorbant, avant analyse, est privilégiée par rapport à une analyse par injection directe de vapeurs prélevées dans l'espace de tête.

Une concentration de vapeurs sur support solide est réalisée en introduisant une fibre SPME (« solid phase micro extraction », ou micro-extraction sur phase solide) en espace de tête du bocal, au-dessus de l'échantillon (figure 4). La fibre SPME placée à l'extrémité de la seringue de support est constituée d'un capillaire de silice recouvert en surface externe d'une phase adsorbante qui fixe sélectivement selon sa nature les composés volatils diffusant dans l'espace de tête.

Recherche de TATP

Le triacétonetriperoxyde (TATP) est la première molécule d'explosif recherchée après attentat. Ce composé est un explosif artisanal très sensible, notamment à la friction, au choc, à l'électricité statique, etc. Étant donné sa grande volatilité, il est nécessaire de placer les prélèvements réalisés sur les lieux d'un attentat dans des récipients hermétiques et



Figure 4 - Dispositif de concentration des composés volatils.

d'effectuer les premières analyses dans des délais très brefs (moins de 6-8 h) après l'explosion.

Des mélanges explosifs contenant un ou plusieurs composés volatils de nature différente peuvent également être utilisés. D'autre part, la matière solide ou liquide constitutive d'un objet prélevé sur une scène d'attentat peut aussi diffuser des composés volatils qui lui sont propres. Il faut donc extraire sélectivement (autant que possible) les vapeurs d'explosifs éventuellement présentes dans l'espace de tête, en utilisant une fibre adsorbante assez discriminante pour pouvoir analyser et identifier ensuite les traces d'explosifs recueillies sur fibre par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

S'agissant de cet attentat, les premiers résultats obtenus par GC/MS à partir de débris d'EEL prélevés mettent en évidence la présence de TATP et d'une coupe d'hydrocarbures de type distillat de pétrole, constituée majoritairement d'hydrocarbures aliphatiques (n-alcane prédominants et iso-alcane), dont le profil permet de suspecter qu'il puisse s'agir de fioul ou gazole, un type de produit pétrolier présent dans certains mélanges explosifs (figure 5). L'identification précise du fioul (ou du gazole) requiert des conditions opératoires plus spécifiques, mises en œuvre lors d'essais suivants pour confirmation.

Des essais ciblés sur la recherche de fioul ont donc été conduits ensuite, par application de différents protocoles dédiés à la recherche de traces d'hydrocarbures dans des échantillons de débris.

Ces protocoles sont fondés sur le piégeage par un adsorbant de vapeurs émises par l'échantillon à température définie pendant un temps plus ou moins long (technique de préparation d'échantillons par introduction de l'adsorbant dans l'espace de tête – ou « headspace » – du récipient contenant l'échantillon). Dans ce cas, l'adsorbant peut être un polymère, le Tenax®, placé dans un tube thermodésorbable ; le piégeage peut s'effectuer soit en mode passif, soit en mode dynamique.

Les vapeurs piégées sont ensuite désorbées et analysées pour identification par GC/MS.

Les normes américaines ASTM E1387 et E1618 définissent les critères d'identification des liquides inflammables dans les débris d'incendie, respectivement par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) et GC/MS. La GC/MS est systématiquement privilégiée comme technique d'analyse au laboratoire, car elle permet une identification des composés détectés, ce qui n'est pas le cas avec des modes de détection généraux comme l'ionisation de flamme.

L'interprétation des résultats est fondée sur la comparaison de profils chromatographiques obtenus pour des échantillons « inconnus » avec ceux obtenus dans les mêmes conditions pour des produits de référence : présence de composés caractéristiques dans des proportions comparables.

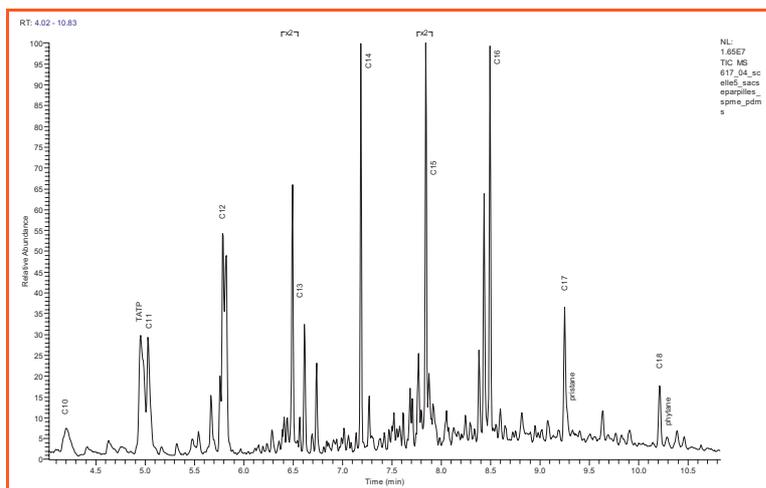


Figure 5 - Premiers résultats obtenus par couplage GC/MS-piégeage sur fibre SPME : présence de TATP et d'un distillat de pétrole.

Programme de température : 50 °C puis gradient de 20 °C/min jusqu'à 200 °C.

S'agissant du fioul ou du gazole qui correspondent, l'un et l'autre, à une même série d'hydrocarbures, les composés caractéristiques d'identification de l'un ou l'autre sont le pristane et le phytane, s'ils sont détectés simultanément dans une coupe de distillat de pétrole.

Dans le cas de cet attentat, l'échantillon ne peut être chauffé sans risque de dégrader les traces d'explosifs. Une analyse de l'espace de tête est donc réalisée, après piégeage-concentration de vapeurs sur Tenax® pendant environ 1 h à température ambiante, ~ 25 °C (figure 6a).

L'absence de chauffage limite les possibilités d'adsorption sur Tenax® des hydrocarbures en C17 et C18, auxquels sont associés le pristane et le phytane. Afin d'éviter une confusion d'interprétation avec des coupes d'hydrocarbures plus « légères », tels que le kérosène ou le pétrole lampant,

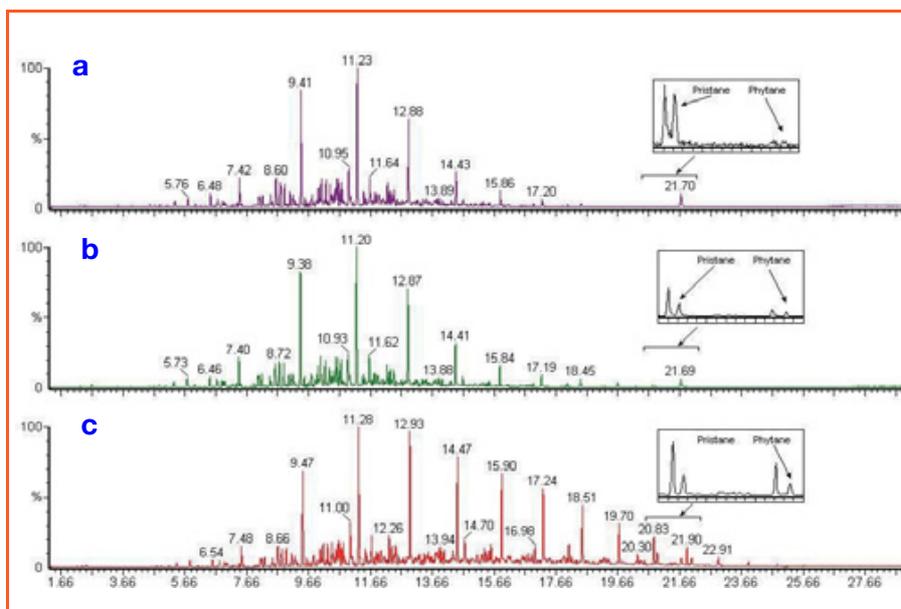


Figure 6 - Analyses par couplage GC/MS-adsorption de vapeurs sur Tenax®.

a) chromatogramme d'échantillon (débris) analysé après piégeage-concentration de vapeurs en espace de tête pendant 1 h à ~ 25 °C ; b) chromatogramme d'échantillon (débris) analysé après piégeage-concentration de vapeurs en espace de tête pendant 48 h à ~ 25 °C ; c) chromatogramme d'un fioul de référence analysé après piégeage-concentration de vapeurs en espace de tête pendant 1 h à 90 °C.

Programme de température : 35 °C pendant 3 min puis gradient de 10 °C/min jusqu'à 270 °C.

un 2^e essai est donc effectué avec piégeage-concentration de vapeurs sur Tenax® pendant environ 48 h à température ambiante, ~ 25 °C (figure 6b).

Les chromatogrammes obtenus (figure 6a et b) et celui d'un fioul de référence (figure 6c) sont présentés pour comparaison.

L'analyse « habituelle » de l'espace de tête après chauffage de l'échantillon pendant 1 h à 90 °C, adaptée à la recherche de composés volatils ou semi-volatils, ne permet pas de visualiser sur le chromatogramme la fraction la plus « lourde » d'un fioul, au-delà des hydrocarbures en C20. Néanmoins, ce traitement d'échantillon est suffisant pour extraire puis identifier analytiquement les hydrocarbures en C17 et C18, auxquels sont associés le pristane et le phytane, hydrocarbures spécifiques d'une composition de fioul ou gazole (figure 6c).

L'observation fine des trois chromatogrammes de la figure 6 permet d'en déduire, en « zoomant » les parties d'intérêt (agrandissement d'échelle), que des traces de pristane et de phytane en proportions comparables sont détectées, en comparant les résultats obtenus par piégeage « long » d'échantillons de débris d'EEL (figure 6b) avec le chromatogramme de référence d'un fioul (figure 6c).

Le piégeage « long » de 48 heures sur Tenax à température ambiante de vapeurs d'échantillons d'EEL a donc permis d'identifier la présence d'une coupe d'hydrocarbures de type fioul ou gazole provenant de débris de l'engin explosif mis en œuvre lors de cet attentat.

Les étapes du processus général

La recherche de composés volatils étant effectuée, le processus général (P) d'extraction et d'analyse de traces résiduelles d'explosifs (présentes sous forme de particules au contact des débris prélevés) est poursuivi.

Lors de ce processus, les investigations doivent couvrir le plus large spectre de possibilités en termes de recherche de compositions explosives susceptibles d'être mises en œuvre. Ce processus consiste donc en une succession d'étapes ayant pour but d'identifier la formulation chimique de la charge explosive qui a détoné. Parmi ces étapes, les premières visent à préparer et purifier des échantillons d'intérêt extraits en solution à partir des prélèvements, puis des étapes d'analyse (analyses d'orientation, ou « screening », suivies d'analyses de caractérisation par plusieurs techniques différentes), permettent d'identifier les composés organiques et minéraux pouvant provenir de la charge et dont des traces (de l'ordre de quelques nanogrammes) peuvent être détectées. Enfin, l'interprétation globale des résultats et l'examen de leur cohérence d'ensemble par rapport aux bases de données disponibles induisent des conclusions quant à la nature de la charge et à son mode de fonctionnement possible.

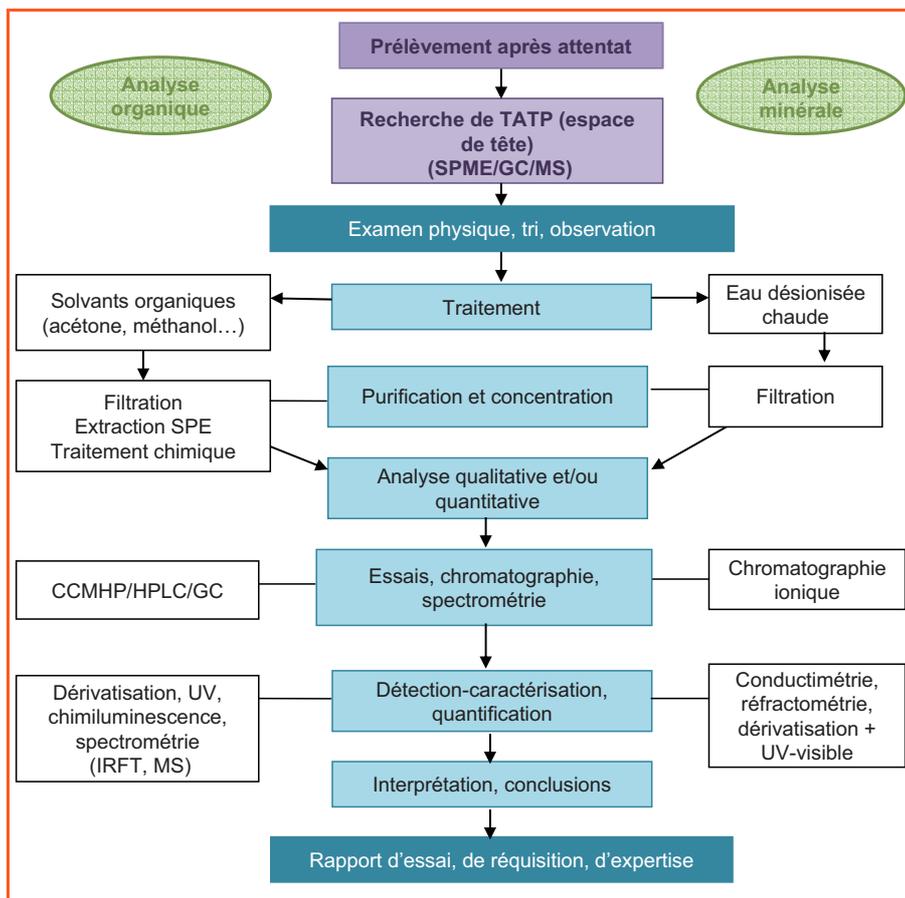


Figure 7 - Processus P de recherche de traces d'explosifs sur des prélèvements après attentat.

Les grandes lignes du processus de recherche d'explosifs après attentat sont schématisées dans la figure 7.

Recherche des explosifs organiques nitrés

Les formules de quelques molécules d'explosifs organiques nitrés sont développées dans la figure 8. Les explosifs organiques sont solubles dans la plupart des solvants organiques. Les prélèvements de débris sont donc traités au méthanol, soit par immersion dans le solvant, soit par frottement en surface avec des tampons de coton imbibés de méthanol, pour extraire les traces (particules) d'explosifs

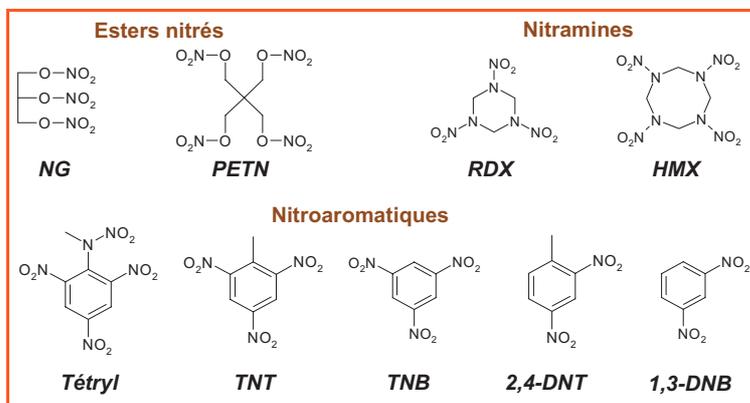


Figure 8 - Quelques molécules d'explosifs organiques nitrés.

organiques éventuellement présentes. L'inconvénient de cette opération d'extraction (appelée « traitement ») est la mise en solution simultanée dans le méthanol de tous les autres composés également présents sur les prélèvements et solubles aussi dans le méthanol (les solutions de traitement contiennent donc un grand nombre de composés, plus ou moins gênants pour les opérations d'analyse ultérieures, provenant des « effets de matrice »).

Les extraits obtenus sont purifiés à l'aide de cartouche SPE (« solid phase extraction ») pour éliminer autant que possible les interférents extraits lors du traitement. Cependant, les « matrices » étant très variées (débris métalliques, tissus, gravats, dépôts huileux, etc.), il est difficile d'éliminer totalement les produits gênants en une seule opération de purification (« clean-up »). Il est donc nécessaire d'utiliser une technique chromatographique efficace pour séparer les composés d'intérêt des interférents possibles et des produits gênants extraits des prélèvements lors du traitement.

Dans un premier temps, lorsque le nombre et/ou la surface des prélèvements traités permettent d'induire qu'une quantité suffisante d'explosif a pu être extraite lors des opérations de traitement, il est utile de réaliser des analyses « d'orientation » à l'aide d'une méthode de séparation simple et peu coûteuse : la chromatographie sur couche mince haute performance (CCMHP).

Cette première étape de « triage » peut permettre de répondre rapidement, dans certains cas et sur plusieurs échantillons analysés simultanément, à des questions préliminaires telles que : *Sommes-nous sûrs d'avoir extrait de l'explosif lors du traitement et quel pourrait-il être ? Quelle quantité (en ordre de grandeur) a-t-on pu extraire approximativement ? Quels peuvent être les composés gênants repérables par la présence de spots ou de « traînées » caractéristiques sur la plaque de CCM ?...*

Après attentat, nous devons chercher à identifier la nature de l'explosif mis en œuvre et cette identification doit être fiable. Aussi, comme nous l'avons déjà vu en détail s'agissant de l'identification d'une coupe d'hydrocarbures de type fioul, plusieurs méthodes différentes doivent être mises en œuvre pour une recherche de composés, et la pertinence des résultats est établie à partir de leur recoupement. Un résultat ne sera validé que s'il est confirmé par au minimum deux méthodes distinctes ; dans ce cas, la GC/MS peut quelquefois être considérée comme un ensemble de deux techniques donnant des informations indépendantes : 1) une caractérisation par un temps de rétention, 2) le spectre obtenu doit être suffisamment caractéristique de la molécule recherchée, ce qui permet alors d'identifier le composé correspondant.

Les méthodes analytiques mises en œuvre classiquement au laboratoire sont, entre autres, la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie en phase liquide couplées à la spectrométrie de masse.

Les molécules d'explosifs sont facilement dégradées par la chaleur. La chromatographie en phase liquide permet d'atteindre des seuils de détection très faibles et de travailler à température ambiante, ce qui présente un avantage important par rapport à la chromatographie en phase gazeuse pour les composés explosifs thermodégradables au-delà de 110-120 °C (pentrite, etc.). Nous utilisons deux systèmes différents en chromatographie liquide : une colonne de type C18 et une colonne de type PGC (« porous graphitic carbon »). Les mécanismes d'interaction étant différents, les interférents éventuels qui auraient un temps de rétention identique à un composé d'intérêt dans un système seront

élués à un autre temps de rétention dans l'autre système et on diminue ainsi les risques d'interprétation erronée de résultats. Pour la détection, il est nécessaire d'utiliser une technique d'identification couplée à chaque système chromatographique : il s'agit de la spectrométrie de masse (mise en œuvre dans des conditions adaptées aux composés à identifier). S'agissant de cet attentat, aucune présence de trace d'explosif organique nitré (provenant d'une composition industrielle à usage civil ou militaire) n'a été mise en évidence sur les prélèvements étudiés.

Recherche des composés minéraux entrant dans des compositions explosives ou pyrotechniques

Les principaux ions présents dans ces composés (ou provenant de leur dégradation) et recherchés sont les ions chlorure, nitrite, nitrate, chlorate, perchlorate, sulfate, thiocyanate, sodium, potassium, ammonium, magnésium, calcium, strontium, baryum... L'aluminium est également recherché systématiquement dans certains cas. Cette liste n'est pas exhaustive, les artifices de divertissement de fabrication industrielle (communément appelés pétards) peuvent contenir des sels, des oxydes ou des poudres métalliques de nature variée selon l'effet recherché, sonore ou lumineux (ex : une couleur rouge de fusée d'artifice est attribuable à la présence de strontium dans sa composition).

Les ions solubles dans l'eau sont extraits des prélèvements à l'eau distillée chaude, les extraits aqueux sont filtrés, concentrés par évaporation à température ambiante, filtrés à nouveau ou purifiés si nécessaire et analysés.

Les composés minéraux insolubles (comme les traces de poudres métalliques oxydées lors de l'explosion) sont solubilisés par « attaque acide », généralement à l'acide chlorhydrique 6N, à chaud. Les extraits sont également filtrés, concentrés par évaporation, purifiés (si nécessaire) et analysés.

Les constituants minéraux en solution sont ensuite caractérisés par des réactions tests, par chromatographie ionique ou par toute autre technique appropriée (électrophorèse capillaire, ICP ou ICP-MS, etc.).

Les résultats des analyses effectuées au moyen de réactions tests et par chromatographie ionique pour la recherche des constituants minéraux d'explosif présents sur les prélèvements d'EEI sont présentés sur la *figure 9*.

Recherche du soufre

La recherche spécifique du soufre est effectuée lorsque la charge explosive comprend des ions oxydants tels que nitrate et/ou chlorate, perchlorate, etc. Dans ce cas, des réducteurs comme le soufre, le glucose ou un métal pulvérulent peuvent être associés à ces oxydants afin de réaliser une composition susceptible de générer une réaction explosive dans certaines conditions de mise en œuvre (amorçage adéquat, confinement, etc.).

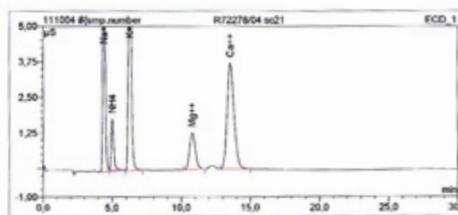
La recherche de soufre est réalisée dans un extrait préparé par traitement des prélèvements à l'acétone chaud, après ajout de cyanure de potassium : le soufre est transformé rapidement en thiocyanate par réaction sur le cyanure à chaud dans l'acétone et cette réaction a un excellent rendement (> 90 %). L'excès de cyanure est filtré, l'acétone est évaporé et le résidu est repris à l'eau ; l'insoluble à l'eau est filtré et la solution aqueuse est analysée, par réaction test et chromatographie ionique. L'ion thiocyanate est facilement caractérisé par chromatographie ionique (*figure 9*).

Recherche des cations

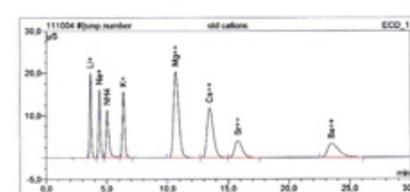
Nom échantillon: R7227B04 sc21	N°: 3	Nom échantillon: std cations	N°: 1
Nom séquence: 111004	Date analyse: 11/10/04 12:33	Nom séquence: 111004	Date analyse: 11/10/04 11:28
Méthode quantification: Cations	Facteur de dilution: 200	Méthode quantification: Cations	Facteur de dilution: 1

N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire μS^{min}	Hauteur μS	Amount
1	Na+	4,41	2,163	13,103	784,0701
2	NH4	5,01	0,375	1,785	265,2676
3	K+	6,27	2,355	10,412	1329,3175
4	Mg++	10,80	0,618	1,286	122,5052
5	Ca++	13,55	2,171	3,719	619,2948

N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire μS^{min}	Hauteur μS	Amount
1	Li+	3,64	3,166	19,939	2,0000
2	Na+	4,39	2,759	15,958	5,0000
3	NH4	5,03	2,826	11,176	10,0000
4	K+	6,35	3,543	15,408	10,0000
5	Mg++	10,66	10,062	20,342	10,0000
6	Ca++	13,45	7,045	11,779	10,0000
7	Str++	15,78	2,912	4,068	10,0000
8	Ba++	23,49	3,547	3,287	20,0000



Échantillon



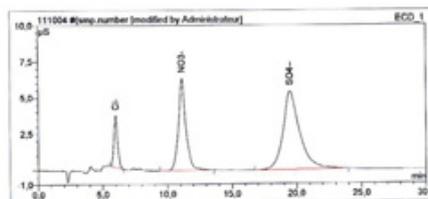
Témoin

Recherche des anions

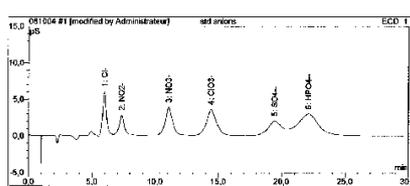
Nom échantillon: R7227B04 sc1	N°: 11	Nom échantillon: std anions	N°: 1
Nom séquence: 111004	Date analyse: 12/10/04 10:19	Nom séquence: 081004	Date analyse: 8/10/04 9:14
Méthode quantification: Anions_1	Facteur de dilution: 10	Méthode quantification: Anions_1	Facteur de dilution: 1

N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire μS^{min}	Hauteur μS	Amount mg/l
1	Cl-	5,99	1,158	3,589	29,9874
2	NO3-	11,12	4,257	6,366	169,9617
3	SO4--	19,49	8,116	5,437	381,0992

N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire μS^{min}	Hauteur μS	concentration mg/l
1	Cl-	6,00	2,020	5,603	5,00
2	NO2-	7,38	1,079	2,571	10,00
3	NO3-	11,07	2,742	3,950	10,00
4	ClO3-	14,42	3,441	3,582	20,00
5	SO4--	19,45	2,694	2,030	10,00
6	HPO4--	22,12	6,239	5,011	50,00



Échantillon



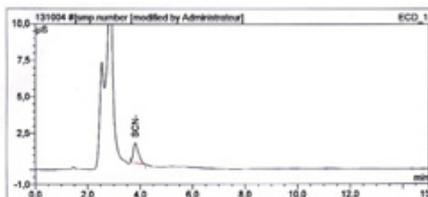
Témoin

Recherche du thiocyanate

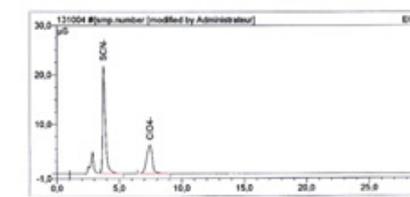
Nom échantillon: R 7227B04 sc 21 recherche sou	N°: 3	Nom échantillon: std anion33	N°: 1
Nom séquence: 131004	Date analyse: 13/10/04 11:42	Nom séquence: 131004	Date analyse: 13/10/04 10:18
Méthode quantification: SCN_C104	Facteur de dilution: 1	Méthode quantification: SCN_C104	Facteur de dilution: 1

N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire μS^{min}	Hauteur μS	Amount mg/l
1	SCN-	3,81	0,314	1,388	1,0981

N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire μS^{min}	Hauteur μS	Amount
1	SCN-	3,74	5,723	21,713	20,0000
2	ClO4-	7,46	3,029	5,811	20,0000



Échantillon



Témoin

Figure 9 - Recherche des composés minéraux.

Résultats de l'analyse minérale

Les analyses ont mis en évidence la présence de nitrate de potassium, de soufre et de nitrate d'ammonium.

Conclusions

Les investigations concernant cet attentat mettent en lumière l'intérêt des techniques chromatographiques

associées à des modes de détection pertinents et à des méthodes complémentaires afin d'établir la nature de la charge explosive mise en œuvre.

L'ensemble des résultats obtenus incite à penser que l'engin explosif improvisé utilisé lors de cet attentat contenait une charge « artisanale » incluant du TATP et associant un nitrate-fioul (nitrate d'ammonium imprégné de fioul ou gazole : ANFO) à de la « poudre noire » (mélange de nitrate de potassium, soufre et charbon de bois).

Le TATP est un explosif très sensible, susceptible d'être utilisé dans une composition d'amorçage d'un détonateur improvisé. Il peut également être un renforçateur (« booster ») et/ou faire partie de la charge explosive.

La réaction explosive a pu être déclenchée au moyen d'un inflammateur ou d'un détonateur improvisé, le système d'initiation était vraisemblablement programmé à l'aide d'un minuteur (dont certains débris ont pu être prélevés).

Bibliographie

- Calisti C., Minet J.-J., Vergnes F., La CCM appliquée à la recherche d'explosifs après attentat, Nouvelles perspectives en chromatographie planaire (Applications), *STP Pharma Pratiques*, **1999**, 9(1), p. 81.
- Yinson J., Zitron S., Analysis of explosive residues, in *Modern methods and applications in analysis of explosives*, Wiley, **1993**, p. 163-209.
- Yinson J., *Forensic and Environmental Detection of Explosives*, Wiley, **1999**.
- Sigman M.E., Ma C.-Y., Detection limits for GC/MS analysis of organic explosives, *Journal of Forensic Sciences*, **2001**, 46(1), p. 6.
- Furton K.G., Wu L., Almira J.R., Optimisation of solid-phase microextraction (SPME) for the recovery of explosives from aqueous and post-explosion debris followed by gas and liquid chromatographic analysis, *Journal of Forensic Sciences*, **2000**, 45(4), p. 8.
- Levy A., Muller D., Sonnelid D., Shelef R., Abramovich-Bar S., Tamiri T., *Journal of Forensic Sciences*, **2004**, 49(5).
- Norme ASTM E 1387-01, Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography, déc. **2001**.
- Norme ASTM E 1618-06, Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry, janv. **2006**.
- Holmgren E., Carlsson H., Goede P., Crescenzi C., Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1099(1-2), p. 127.
- Zhao X., Yinson J., Identification of nitrate ester explosives by liquid chromatography-electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 977(1), p. 59.
- Tachon R., Pichon V., Barbe-Le Borgne M., Minet J.-J., Use of porous graphitic carbon for the analysis of nitrate ester, nitramine and nitroaromatic explosives and by-products by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1154(1-2), p. 174.
- Tachon R., Pichon V., Barbe-Le Borgne M., Minet J.-J., Comparison of solid-phase extraction sorbents for sample clean-up in the analysis of organic explosives, *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1185(1), p. 1.
- Doyle J.M., Miller M.L., McCord B.R., McCollam D.A., Mushrush G.W., A multicomponent mobile phase for ion chromatography applied to the separation of anions from the residue of low explosives, *Anal. Chem.*, **2000**, 72(10), p. 2302.



J.-J. Minet



V. Eudes



C. Costanza



X. Archer



M.B.-Le Borgne



G. Baron

Jean-Jacques Minet est responsable du Pôle Explosifs Interventions et risques Chimiques (EIC) (retraité depuis 2010), **Véronique Eudes** (*auteur correspondant*), responsable de la section Explosions et incendies (EXI), **Christine Costanza**, adjointe au responsable de la section EXI partie explosions, **Xavier Archer**, adjoint au responsable de la section EXI partie incendies, **Martine Barbe-Le Borgne**, responsable de la section Intervention et produits inconnus (IPI) et **Gilles Baron**, adjoint au responsable de la section IPI partie laboratoire produits inconnus, au Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP), Paris*.

* Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP), Pôle EIC, 39 bis rue de Dantzig, F-75015 Paris.
Courriel : veronique.eudes@interieur.gouv.fr – www.lcpp.fr



En quête de petit chimiste...

Un crime, un vol de produits et de matériel scientifiques ont été commis dans le laboratoire du Professeur Erlen. L'Inspecteur Patrouille est chargé de l'enquête, mais la chimie n'est pas son fort. Il demande de l'aide...

L'association Graine de Chimiste propose un divertissement scientifique intitulé « En quête de chimiste » pour les plus de 10 ans. L'animateur, en général étudiant en filière scientifique, expose le scénario puis confie la mission à un groupe d'une douzaine de participants. Il s'agit de retrouver le coupable et le lieu précis du crime à partir des éléments recueillis sur le terrain par l'Inspecteur Patrouille. Par binôme ou trinôme, les jeunes enfilent blouse, lunettes de protection, gants et mettent en place leur propre démarche expérimentale. Un recueil de données scientifiques leur permet de progresser dans l'enquête. Au besoin, l'animateur met à leur disposition ses compétences. L'émulation est grande et la fierté s'affiche sur les visages de chacun quand, après environ une heure d'animation, les participants remettent leur rapport à l'Inspecteur. Qui eut cru que Mademoiselle Distillée puisse être coupable ? À moins que ce ne soit Mr Manganèse...

• Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67
4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 – Tél./Fax : 01 44 27 30 71
grainedechimiste@upmc.fr – www.societechimiquedefrance.fr/fr/education/graine-de-chimiste