

L'analyse et la détection des explosifs dans l'atmosphère

Développement et test de dispositifs de prélèvement et de concentration

Marilyne Bousquet, Alain Bry, Stéphanie Eymard, Céline Frénois, Paul Genevray, Lionel Hairault, Thierry Maillou, Solenne Nony, Julien Noui et Nicolas Pin

- Résumé** Cet article décrit deux applications concernant des outils de prélèvement et de concentration appliqués à la détection d'explosifs. Les développements et les tests présentés ont été réalisés au CEA Le Ripault. Le premier système est basé sur la concentration de molécules d'explosif en phase liquide, après nébulisation, suivie d'une analyse par chromatographie en phase liquide. Le second système est basé sur l'usage de fibres SPME associé à une analyse par chromatographie en phase gazeuse.
- Mots-clés** SPME, TNT, détection, GC, traces, Nebulex, explosifs, EGDN.
- Abstract** **The analysis and detection of explosive in atmosphere: development and test of sampling and concentration tools**
This paper describes two applications of sampling and concentration tools for explosives detection. These developments and tests are carried out at the CEA Le Ripault. The first system is based on the concentration of explosives molecules in liquid phase by nebulisation and analysis by liquid chromatography. The second system is based on SPME fibers and gas chromatography analysis.
- Keywords** **SPME, TNT, detection, GC, traces, Nebulex, explosives, EGDN.**

En analyse chimique, il est de plus en plus courant de rencontrer des milieux d'étude dans lesquels il est demandé une recherche rapide de traces résiduelles de telle ou telle molécule. C'est ainsi le cas pour le suivi anti-dopage, la recherche de polluants environnementaux, les luttes anti-criminalité ou anti-terrorisme pour ne citer qu'eux. Le milieu gazeux n'échappe pas à cette évolution de l'analyse.

Les milieux gazeux présentent une difficulté particulière en termes de prélèvement. L'analyse directe d'un gaz étant encore trop peu sensible avec les analyseurs de laboratoire, il était courant jusqu'à une époque récente de prélever le gaz par aspiration tout en piégeant son contenu dans une phase condensée liquide ou solide. Cette phase condensée alors manipulable pouvait soit être analysée directement dans le cas des liquides, soit être désorbée thermiquement ou par solvant dans le cas des solides. Depuis quelques années, on trouve sur le marché de nouveaux moyens de prélèvements dédiés au prélèvement de traces en phase liquide mais également, ce qui nous intéresse ici, en phase gazeuse. Le dispositif appelé SPME (micro-extraction en phase solide) a l'avantage de permettre désorption et analyse en une seule étape [1-3]. C'est une application de ce dispositif qui sera illustrée ici par la recherche de présence de vapeurs de TNT (2,4,6- trinitrotoluène) diluées dans l'air.

Un outil de prélèvement développé par le CEA Le Ripault sera également présenté. Il s'agit d'un dispositif permettant de concentrer les molécules d'explosif présentes dans l'air dans une solution liquide. Ce système baptisé Nebulex permet d'ouvrir de nouvelles perspectives.

Cet article présente donc deux types d'applications réalisés par le CEA Le Ripault basés sur des outils de prélèvement en phase vapeur adaptés au terrain, qui

permettent de concentrer les explosifs avec une efficacité importante.

La détection d'explosifs

Il existe aujourd'hui quelques appareils commerciaux permettant de détecter des explosifs basés sur les techniques de spectroscopie à mobilité ionique (IMS), de l'électrochimie ou quelques premiers dispositifs prometteurs reposant sur le principe des capteurs chimiques (FIDO XT par exemple ou dispositifs développés par le CEA Le Ripault) [4-6] (figure 1).

Ces dispositifs sont particulièrement bien adaptés pour la détection d'explosifs issus de prélèvements sur frottis par exemple et permettent de donner une réponse rapide. Les systèmes basés sur l'IMS sont plus difficilement applicables à la détection des explosifs en phase vapeur. Par ailleurs, il n'est pas toujours possible de définir avec précision l'explosif détecté.

C'est pourquoi il est également intéressant de disposer d'outils complémentaires permettant de concentrer l'information par prélèvement, et d'analyser le contenu de ce prélèvement en laboratoire par les techniques d'analyse physico-chimique.

Nebulex : un dispositif de prélèvement et de concentration des explosifs en milieu liquide

Un dispositif de détection de traces d'explosifs dans l'atmosphère, par concentration en milieu liquide, est en cours de développement au CEA Le Ripault. Les principales cibles étudiées sont les nitroaromatiques comme le trinitrotoluène



Figure 1 - Les principaux détecteurs d'explosifs.

(TNT) ou les peroxydes, ainsi que des marqueurs présents dans les compositions explosives comme l'éthylène glycol dinitrate (EGDN).

L'appareil réalise la concentration au sein d'une phase liquide de traces d'explosif éventuellement présentes en phase gazeuse. Cette concentration de l'analyte à détecter s'effectue par nébulisation, c'est-à-dire par la formation d'un brouillard (ou spray) du milieu collecteur (solvant approprié à l'explosif que l'on souhaite concentrer) qui circule en boucle fermée à partir d'une cuve.

Les trois grandes étapes de prélèvement sont les suivantes (figure 2) :

- **Aspiration des vapeurs** (système cumulatif et continu) : l'air est aspiré (9) dans la chambre de nébulisation à travers l'ensemble du système par l'intermédiaire d'une pompe (3) dont le débit est contrôlé (1). La pompe et le débitmètre (2) sont placés en aval de la chambre de nébulisation (6) pour ne pas piéger de molécules cibles. Il va se créer une dépression à l'intérieur de l'appareil permettant de générer le spray (5).

- **Solubilisation dans le nébuliseur** : la mise en contact de l'air avec le solvant (7) se fait au niveau du spray. Un brouillard constitué de fines gouttelettes de solvant se forme et entre en contact avec les traces d'explosifs présentes dans l'air aspiré. La nébulisation permet d'augmenter la surface de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse et ainsi d'accroître le rendement de solubilisation.

- **Concentration dans la cuve des éléments solubilisés** : le brouillard créé s'élève vers le dôme de condensation

(6) et une partie des gouttelettes se condense par coalescence au contact de la surface de la paroi du dôme de condensation, ainsi les gouttes s'écoulent dans le réservoir (7) par gravité le long de celle-ci. Les vapeurs qui ne se sont pas condensées dans le dôme, le sont dans la colonne vigreux (4) située en aval du système de nébulisation : c'est la condensation thermique. Comme la condensation par coalescence, les gouttelettes retombent dans le réservoir par gravité. Ce dispositif a été breveté par le CEA [7].

Pour pouvoir déterminer un rendement de solubilisation d'un explosif donné avec le nébuliseur, il est nécessaire de connaître au préalable la quantité de vapeurs d'explosifs générées par notre système de génération d'air. Le montage présenté sur la figure 3 est utilisé dans le cadre de cette détermination.

L'air ambiant est aspiré dans un ballon double enveloppe au moyen d'une tige en verre placée sur le côté du ballon (figure 3, a). Dans l'enveloppe externe circule un fluide caloporteur à 20 °C ; dans l'enveloppe interne se trouvent 2 à 4 g de l'explosif à étudier. Une canne en verre plonge dans le ballon, placée au-dessus des particules d'explosifs, et aspire les vapeurs présentes dans le ballon.

Les vapeurs arrivent dans deux bulleurs placés en série (figure 3, b). Chaque bulleur contient 35 mL de solvant. Les vapeurs générées qui ne sont pas solubilisées dans le premier bulleur, se retrouveront dans le second. Le contenu de chaque bulleur est analysé par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC). Les conditions chromatographiques sont les suivantes : colonne Discovery

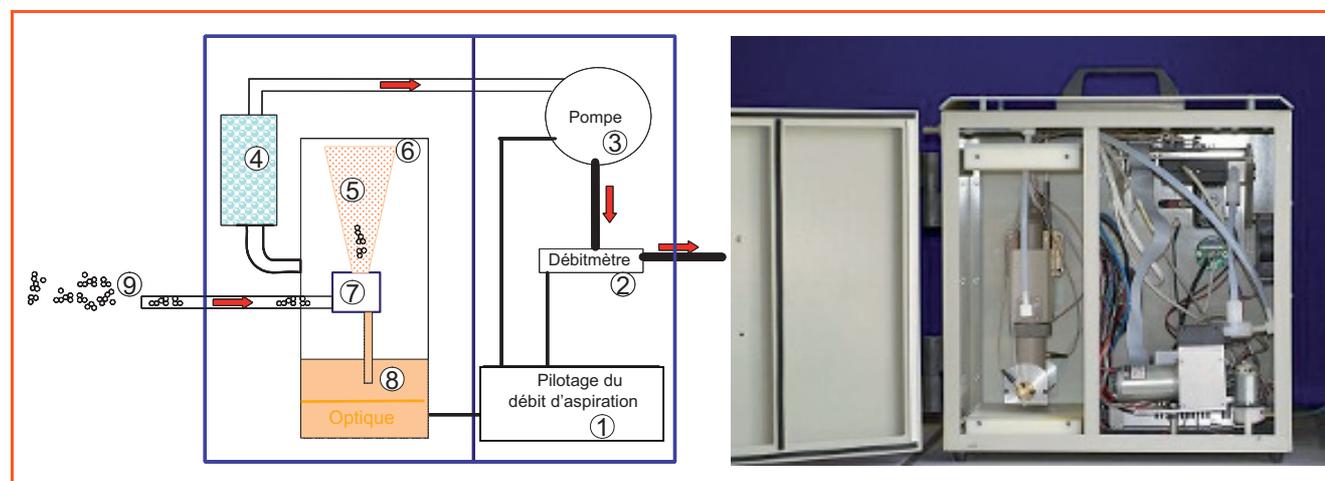


Figure 2 - Schéma de principe et photographie de l'appareil.

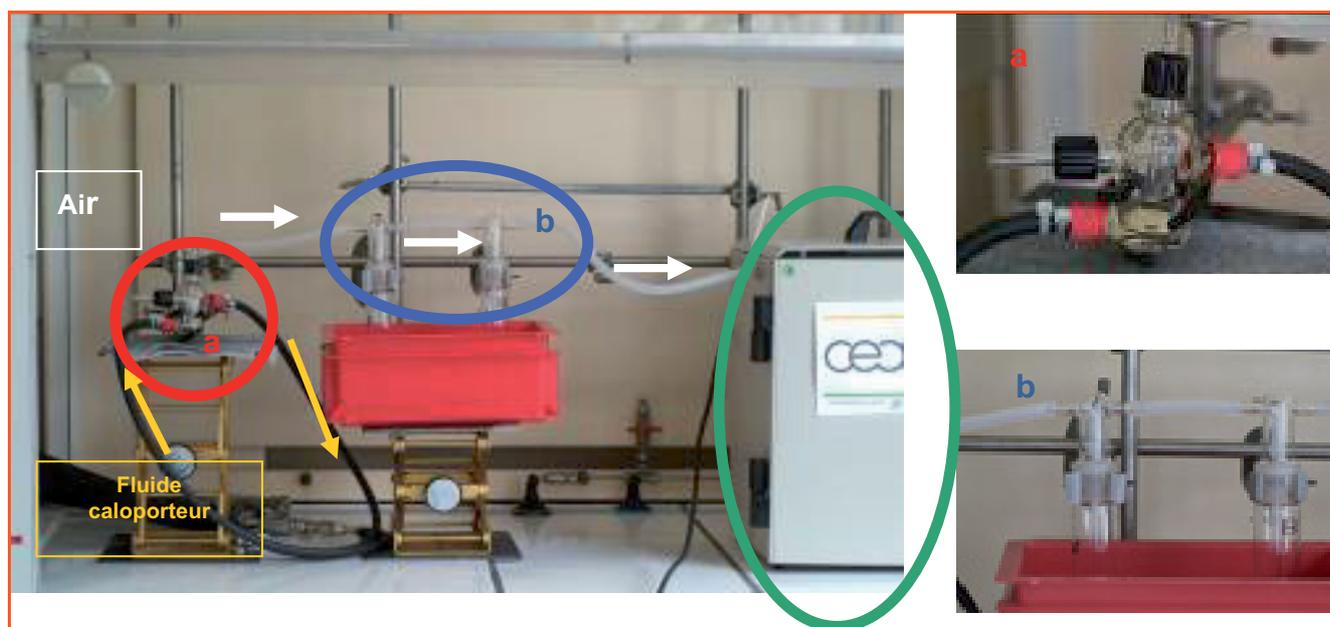


Figure 3 - Montage utilisé pour la quantification de vapeurs générées.

HS F5 (150 x 4,6) mm, 5 μ m ; éluant : MeOH/H₂O (65/35) à 1 mL/min ; détection UV à 235 nm.

Le nébuliseur est placé en fin de chaîne et est assimilé à une pompe. Un débitmètre en début de chaîne permet de suivre le débit appliqué.

En connaissant la quantité de vapeurs générées, il est possible de déterminer un rendement de solubilisation d'un explosif donné avec le nébuliseur. Le montage utilisé est similaire au premier (figure 4).

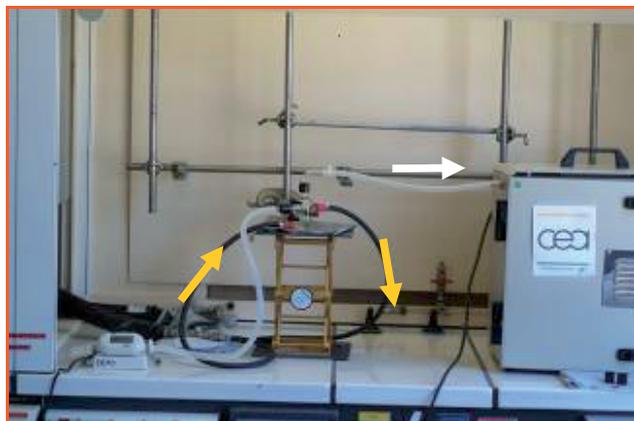


Figure 4 - Montage utilisé pour la détermination du rendement de solubilisation.

Dans cette configuration, le ballon est directement relié au nébuliseur. Ce dernier n'est plus assimilé à une pompe, mais joue son rôle dans la chaîne de mesure. Le contenu de la cuve du nébuliseur est analysé par chromatographie liquide. La figure 5 présente un exemple de chromatogramme obtenu après aspiration de vapeurs d'éthylène glycol dinitrate (EGDN) avec le nébuliseur.

Ces résultats de quantification permettent donc de déterminer les rendements de solubilisation obtenus, considérant la nature du solvant et le débit d'aspiration (voir tableau).

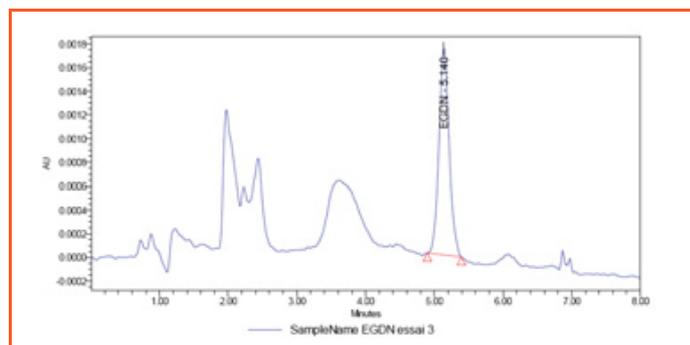


Figure 5 - Chromatogramme de la solution de nébulisation après aspiration de vapeurs d'EGDN (milieu collecteur : acétonitrile).

Tableau - Rendements de solubilisation de l'EGDN en fonction du solvant utilisé dans Nebulex (ppmv : partie par milliard volumique).

| Cible | Pression de vapeur | Concentration générée | Solvant | Rendement de solubilisation |
|-------|--------------------|-----------------------|--------------|-----------------------------|
| EGDN | 95 ppmv | 2 ppmv | DMSO | 90 % |
| | | | ACN | 72 % |
| | | | eau/ACN 95/5 | 59 % |

Le fait d'être capable de solubiliser l'EGDN dans une matrice essentiellement aqueuse est intéressant pour certaines techniques d'analyse.

Considérant la limite de détection de l'EGDN par HPLC ainsi que les différents rendements de solubilisation obtenus, l'EGDN peut être détecté après 4 minutes de prélèvement de 2 ppmv en phase gazeuse.

Prélèvement et concentration des explosifs à l'aide de fibres SPME

Présentation des fibres SPME

Les molécules explosives telles que le TNT disposent d'une pression de vapeur saturante résiduelle très faible à

température ambiante. Dans le cas du TNT, elle est de l'ordre de 7 ppbv à 25 °C (7 parties par milliards volumiques ou 7 molécules sur un milliard de molécules constituant l'air [8]). Le TNT est un explosif appartenant à la famille des aromatiques nitrés. La densité élevée de ses vapeurs par rapport à l'air autour de 7,8 et la faible vitesse d'émission de ces vapeurs conduisent l'analyste à prendre des précautions pour les étapes d'étalonnage et d'échantillonnage.

L'analyse des vapeurs de 2,4,6-TNT dans l'atmosphère peut s'effectuer par un prélèvement à l'aide d'une fibre SPME. Ce mode de prélèvement permet d'extraire les composés de leur milieu sans traitement de l'échantillon, ni utilisation de solvants. La technique d'extraction s'effectue en deux phases : la première consiste à partitionner l'analyte entre son milieu environnant et le revêtement absorbant de la SPME ; et la seconde consiste à désorber l'analyte de la fibre vers un instrument d'analyse. Par exemple, dans le cas d'un chromatographe en phase gazeuse (GC), une désorption thermique de la fibre est réalisée en quelques secondes juste avant l'analyse.

Sept types de revêtements polymères sont actuellement commercialisés par la société Sigma-Aldrich présentant des épaisseurs ou des supports différents (silice ou Stableflex™). Pour cette étude sur le TNT, les types de fibres SPME utilisées sont : une fibre de 100 µm de revêtement polydiméthylsiloxane (PDMS), et une fibre de 75 mm de revêtement carboxen/polydiméthylsiloxane (CAR/PDMS).

Pour réaliser les comparaisons d'efficacité des fibres SPME, un montage a été spécialement conçu pour permettre l'extraction du TNT à sa pression de vapeur saturante (Pvap) (voir figure 6). Ce montage confine les vapeurs émises par le TNT et permet ainsi de se placer dans des conditions répétables après atteinte de l'équilibre thermodynamique.

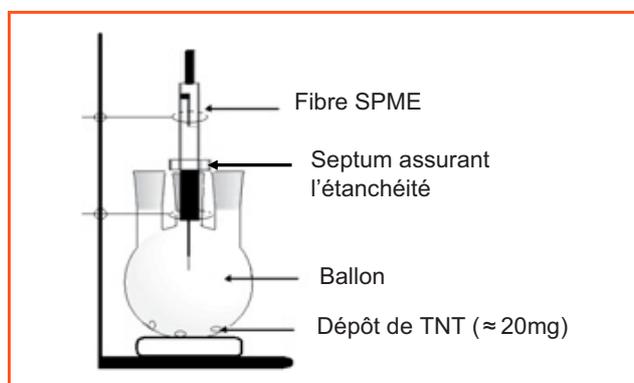


Figure 6 - Schéma du montage de prélèvement des vapeurs.

Pour un confinement optimum de l'atmosphère, le prélèvement s'effectue dans un ballon en verre afin de limiter les phénomènes d'adsorption de surface. La fibre est introduite à travers un septum, identique à ceux utilisés pour les injecteurs chromatographiques.

Pour réaliser des atmosphères diluées en TNT, un montage de dilution a été conçu, basé sur le principe de la dilution d'un volume connu d'une atmosphère saturée en vapeurs de TNT (voir figure 7).

Les analyses ont été réalisées sur un chromatographe en phase gazeuse CP 3800 (Varian France SA), équipé de deux détecteurs : un détecteur à ionisation de flamme (FID), utilisé

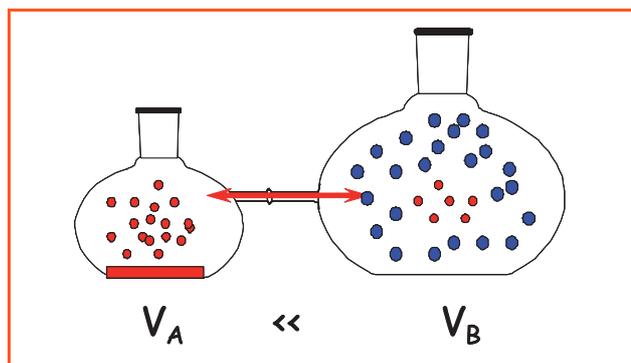


Figure 7 - Schéma de principe du montage de dilution.

pour les comparaisons de revêtements des SPME, et un détecteur à capture d'électrons (ECD) pour les analyses de prélèvement de traces.

Résultats

L'analyse du TNT contenu dans une fibre SPME s'effectue dans des conditions chromatographiques classiques à savoir : injecteur à 250 °C réglé avec un mode sans partage ; colonne apolaire de type DB-5 ; gaz vecteur : hélium ; balayage de température du four de 100 à 240 °C avec une rampe de 10 °C/min ; détecteur ECD à 300 °C, détecteur FID à 250 °C.

L'analyse des quantités relatives de TNT restituées par les différentes fibres SPME permettra d'optimiser la détection du TNT. Pour comparer les performances des deux fibres SPME à l'aide du GC/FID, il a été choisi une durée de prélèvement de 20 minutes pour les vapeurs de TNT contenues dans le montage de prélèvement. On constate ainsi des écarts importants de performances de restitution du TNT entre les deux fibres SPME (voir figure 8). Le revêtement PDMS délivre une aire de pic nettement plus élevée que le revêtement CAR/PDMS. D'autres tests nous ont permis d'écarter la contribution de l'épaisseur du revêtement.

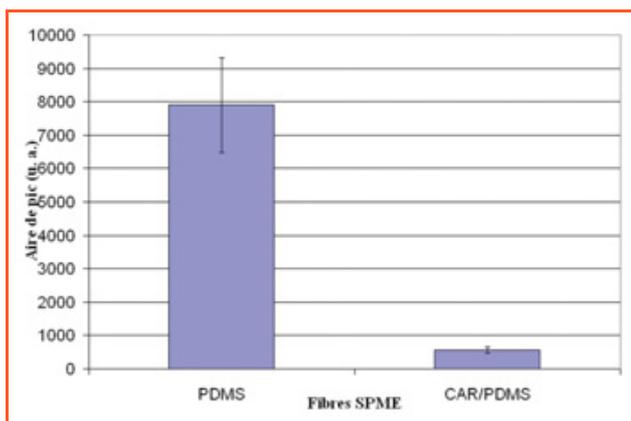


Figure 8 - Comparaison GC/FID de restitution des fibres SPME pour l'extraction du TNT.

La fibre SPME à base de PDMS sera donc retenue pour la suite des tests de détection du TNT, lequel dispose dans les conditions opératoires décrites pour le GC d'un temps d'élution de 11,9 min (voir figure 9).

Afin d'abaisser la limite de détection de cette molécule en GC, il convient de s'orienter sur le détecteur ECD. Pour ne

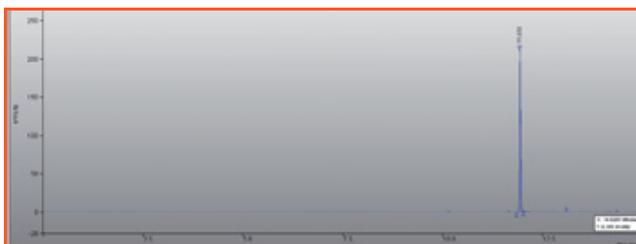


Figure 9 - Chromatogramme GC/ECD du TNT prélevé via une fibre SPME en PDMS.

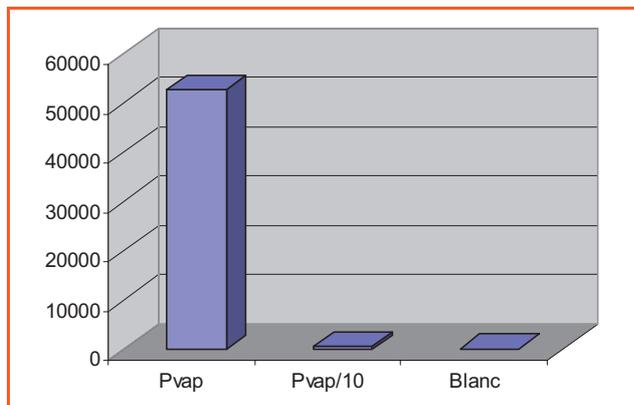


Figure 10 - Comparatif des signaux de détection obtenus pour le TNT à Pvpap et Pvpap/10 (SPME en PDMS, 10 s de prélèvement, GC/ECD).

pas risquer de saturer ce détecteur, très sensible, les essais précédents ont été reproduits à Pvpap avec la fibre PDMS, mais pour des durées de prélèvement très courtes (de l'ordre de 10 s). La figure 10 montre que même pour des durées de prélèvements aussi faibles à Pvpap, un pic de TNT significatif est obtenu en GC/ECD.

Cependant sur le terrain, il est rare que les vapeurs de TNT dispersées dans l'air soient à l'équilibre thermodynamique. C'est la raison pour laquelle des essais ont été réalisés à une concentration en TNT inférieure à la pression de vapeur saturante. Pour cela, le montage de dilution a été utilisé pour produire une pression de vapeur de l'ordre de Pvpap/10, soit environ 0,7 ppbv (une partie par milliard). Les résultats des essais sont regroupés sur la figure 10.

Ils ont été réalisés sur 10 secondes de prélèvement avec une fibre de PDMS et complétés par un essai à blanc réalisé en l'absence de TNT. Le signal sur bruit obtenu pour le prélèvement de 10 s à Pvpap/10 est suffisamment exploitable pour réaliser une détection positive (signal/bruit = 7).

Conclusion

La concentration en milieu liquide à l'aide de Nebulex ou sur support solide à l'aide de fibres SPME associée à des techniques d'analyses adaptées permet de détecter les explosifs. Des illustrations ont été données pour le TNT et l'EGDN. Il reste encore un certain nombre d'études à réaliser pour optimiser ces outils dans les années à venir ; la recherche de nouvelles phases SPME plus sensibles aux explosifs est notamment à l'étude.

Références

- [1] Pawliszyn J., *Solid Phase Microextraction-Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [2] *Solid Phase Microextraction: A practical Guide*, S.A. Scheppers-Wiercinski (ed.), Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [3] *Applications of Solid Phase Microextraction*, J. Pawliszyn (ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1999**.
- [4] Clavaguera S., Parret F., Véron C., Montméat P., Lère-Porte J.-P., Hairault L., Détection d'explosifs : état de l'art et développement de capteurs fluorescents performants, *L'Act. Chim.*, **2009**, 330, p. 14.
- [5] Montméat P., Madonia S., Pasquinet E., Hairault L., Gros C.P., Barbe J.-M., Guillard R., *IEEE Sens. J.*, **2005**, 5(4), p. 610.
- [6] Théry-Merland F., Besnard S., Montméat P., Hairault L., *Techniques de l'Ingénieur*, **2005**, 6, IN 33, p. 1.
- [7] Charrue P., Thévenot G., Cavalin G., Delmas R., Apparatus and method for extracting gaseous, liquid and/or solid elements from a gaseous medium and concentrating same in a liquid medium, WO 2005025721, **2005**.
- [8] Dionne B.C., Rounbeheler D.P., Achter E.K., Hobbs J.R., Fine D.H., *J. Energetic Mater.*, **1986**, 4, p. 447.



Lionel Hairault (auteur correspondant) est chef du Laboratoire de physico-chimie, CEA Le Ripault*.

* CEA Le Ripault, BP 16, F-37260 Monts.
Courriel : lionel.hairault@cea.fr

Graine de Chimiste

Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.

La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens. Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4 ans.

Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Île-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

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