

Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces d'explosifs

S. DELILE - P. PALMAS - T. MAILLOU / CEA – Le Ripault
V. LAIR - M. CASSIR / Chimie ParisTech, Paris

Nébulex est un appareil permettant de solubiliser les vapeurs d'analyte présentes dans l'atmosphère *via* la formation d'un spray. L'objet de ce travail est de développer un nouveau système de détection *in situ* par électrochimie pour le nitrométhane, un constituant de compositions explosives artisanales. Les paramètres de mesure ont d'abord été optimisés pour évaluer la limite de détection qui peut être atteinte avec un système simple et robuste. Le mécanisme de réaction a ensuite été revisité dans nos conditions spécifiques et comparé à celui décrit dans la littérature. Enfin, le système de détection a été miniaturisé et intégré au prototype Nébulex et des essais de détection de vapeurs de nitrométhane ont été menés.

Le développement de détecteurs de traces d'explosifs est un enjeu majeur pour la lutte contre le terrorisme.

Parmi les différents dispositifs développés au CEA – Le Ripault, Nébulex (**figure 1**) est un appareil permettant de solubiliser des vapeurs et de les détecter en solution [1]. Les récents développements visent à élargir le nombre et la nature des cibles détectables avec cet appareil. Nous nous sommes intéressés en premier lieu à la détection du nitrométhane (NM) [2] par mesure électrochimique.

Figure 1. Prototype Nébulex.



Ce composé est utilisé comme solvant dans l'industrie chimique et comme carburant dans les sports mécaniques, mais son usage peut être détourné pour la fabrication d'une bombe artisanale.

Électroréduction du nitrométhane

Le groupement nitro du nitrométhane peut être réduit chimiquement en polarisant négativement une électrode plongée dans une solution. Le courant électrique généré lors de cette réaction peut ainsi être utilisé comme signal de détection. Cette approche électrochimique présente plusieurs avantages pour la détection avec une bonne sensibilité et des temps de réponse courts, et les techniques mises en oeuvre sont simples et peu coûteuses. Elle demande néanmoins une phase d'optimisation des conditions expérimentales: la nature des électrodes, la solution électrolytique, ainsi que la méthode de mesure. Dans notre cas, une limite de détection de l'ordre de 10^{-6} mol/L a été obtenue avec une électrode de travail en or, une solution électrolytique aqueuse tamponnée à pH 7,5 et la technique de voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV).

Mécanisme réactionnel

Le mécanisme d'électroréduction du NM, décrit dans la littérature [3], implique la formation de la N-méthylhydroxylamine *via* l'échange de 4 électrons par molécule électrolysée. Les conditions particulières imposées par le prototype Nébulex nous ont conduits à reconsidérer ce résultat. L'analyse par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) de solutions

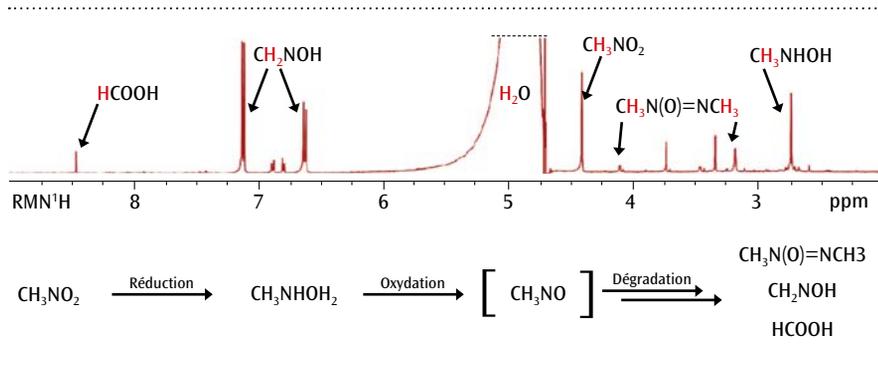


Figure 2. Spectre RMN du proton ^1H d'une solution électrolysée de NM et mécanisme de réaction.

de NM électrolysées a révélé la présence d'autres produits. Leur structure a pu être identifiée en combinant les techniques de RMN du proton ^1H , du carbone ^{13}C , de corrélation à deux dimensions ^1H - ^{13}C , de l'azote ^{14}N et le schéma mécanistique a pu être établi (**figure 2**).

La N-méthylhydroxylamine CH_3NHOH produite lors de la réduction du NM (CH_3NO_2) est ensuite réoxydée à la contre-électrode en nitrosométhane CH_2NO . Dû à sa très faible stabilité, ce produit se dégrade rapidement en azoxyméthane $\text{CH}_3\text{N}(\text{O})=\text{NCH}_3$, en formaldoxime CH_2NOH et en acide formique HCOOH . L'échange de 4 électrons lors de la réaction à l'électrode de travail a pu être confirmé en comparant l'intégration du courant sur les courbes d'électrolyse et le rapport de concentration $\text{CH}_3\text{NHOH}/\text{CH}_3\text{NO}_2$ mesuré par RMN.

Intégration dans le prototype Nébulex

L'intégration dans le prototype Nébulex a été réalisée avec un potentiostat compact et des mini-électrodes sérigraphiées. La mesure a été déportée depuis la cuve de l'appareil vers une cellule en flux, alimentée en solution nébulisée par une boucle fermée. Ce montage a permis d'obtenir une limite de détection du même ordre de grandeur (10^{-6} mol/L).

Après avoir quantifié la teneur des vapeurs de NM pouvant être générée dans différentes conditions expérimentales, des essais de détection ont pu être menés avec le prototype Nébulex (**figure 3**). Le pic de réduction du NM apparaît moins d'une minute après le début d'exposition aux vapeurs même pour des teneurs en NM inférieures à 10 ppmv. Le prototype a également été évalué en condition quasi réelle d'utilisation en disposant quelques millilitres de NM dans un local vide de 32 m^3 . Une fois encore le NM a été détecté avec un temps de détection légèrement supérieur à une minute dû aux conditions expérimentales moins favorables.

Conclusion

Un nouveau protocole de détection électrochimique a été développé pour la détection de vapeurs de nitrométhane. Les conditions de mesure ont été optimisées par l'utilisation d'une électrode d'or en milieu aqueux à pH 7,5 et par une technique

voltampérométrie différentielle. Une étude RMN quantitative des produits formés dans ces conditions expérimentales a permis de préciser le mécanisme de réaction du nitrométhane par rapport à celui décrit dans la littérature.

Finalement, le dispositif expérimental a été miniaturisé et intégré au prototype Nébulex. Les essais de détection ont donné des performances très encourageantes avec des temps de détection de l'ordre d'une minute en condition d'utilisation quasi réelles.

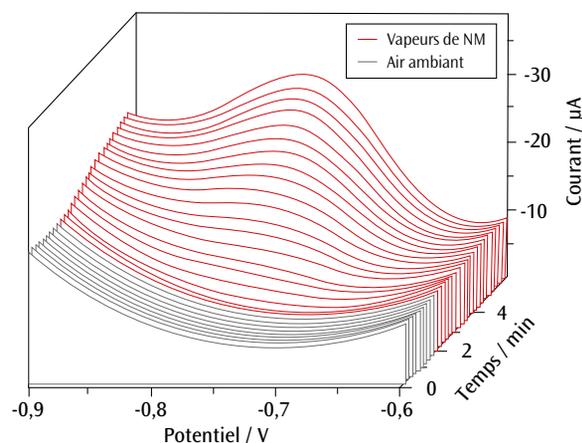


Figure 3. Détection de vapeurs de NM à une teneur de 100 ppmv.

Références

- [1] P. CHARRUE, G. THEVENOT, G. CAVALIN, R. DELMAS, «Appareil et procédé pour extraire des éléments gazeux liquides et/ou solides d'un milieu gazeux et les concentrer dans un milieu liquide», *brevet WO/2005/025721* (2005).
- [2] S. DELILE, T. MAILLOU, P. PALMAS, V. LAIR, M. CASSIR, «Optimization of the electrochemical reduction of nitromethane for the development of an integrated portable sensor», *Electrochim. Acta*, **99**, p. 94-101 (2013).
- [3] F. PRIETO, I. NAVARRO, M. RUEDA, «Impedance analysis of the mechanism for nitromethane reduction in aqueous solutions: the influence of pH», *J. Phys. Chem.*, **100**, p. 16346-16355 (1996).