

Caractérisation globale de formulations explosives à l'état de traces

M. C. BRIDOUX-S. SCHRAMM / CEA – DAM Île-de-France

A. SCHWARZENBERG-R.-B. COLE / Institut parisien de chimie moléculaire, UMR 8232 CNRS – Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris

La plupart des formulations explosives se composent de cristaux d'explosifs dilués dans une matrice de liants polymériques, de composés plastiques, d'huiles, de cires, d'additifs organiques divers et de contaminants ou produits de dégradation. La caractérisation chimique fine de ces substances intergranulaires actives est très utile pour identifier la nature, la source et l'origine des explosifs utilisés, ainsi que les voies de synthèse mises en œuvre [1]. Une approche duale reposant sur la spectrométrie Raman et la spectrométrie de masse haute résolution a été développée pour caractériser la formulation d'explosifs, collectés à l'état de traces sur des frottis [2]. La méthode présentée va au-delà de l'analyse des molécules intrinsèquement énergétiques formant la charge, et inclut l'ensemble des substances intergranulaires, ayant à la fois des propriétés stabilisatrices de la charge explosive et de modification des propriétés mécaniques.

La recherche de traces d'explosif sur des sites post-explosion (lieux d'attentat ou zones militaires) ou encore sur des sites spécifiques surveillés ou soumis à investigations (inspections de l'AIEA) est devenue un outil essentiel dans le domaine de l'expertise criminalistique, de renseignement militaire et, plus généralement, des problématiques de défense. Si les traces de molécules explosives sont systématiquement recherchées par les laboratoires spécialisés, il n'en est pas de même pour les substances connexes (liants, huiles, cires, plastifiants, etc.). Pourtant, leur composition constitue une source d'informations considérable qui peut être exploitée dans le processus d'inférence de l'origine de l'explosif [1]. Il est donc nécessaire de disposer en laboratoire de procédures et de méthodes d'analyse performantes pour l'ensemble de ces indices [3].

Les méthodes d'analyse classiquement utilisées – basées sur la lixiviation des échantillons dans des solvants organiques, l'extraction sur phase solide et leur analyse par détection spectrométrique UV-visible – nécessitent une quantité pondérable d'échantillons et souffrent à la fois d'un manque de sélectivité et de sensibilité. Elles ne sont donc pas adaptées à l'analyse de composés présents à l'état de traces, collectés par frottis. Une méthode permettant d'analyser à la fois la charge explosive et les substances connexes, à partir de quelques grains de matière présents à la surface d'un frottis, a été mise au point. Les particules micrométriques d'explosif sont, dans un premier temps, transférées sur un disque de carbone par l'intermédiaire d'un « impacteur sous vide » (figure 1), puis localisées et

analysées par microscopie Raman. En dépit de la très faible quantité d'échantillon (quelques microgrammes, voire nanogrammes) et de la présence de substances intergranulaires, la nature de la charge explosive a pu être mise en évidence à partir de particules dont la taille n'excède pas quelques dizaines de microns (figure 2). Les spectres typiques obtenus par microscopie Raman sont similaires aux spectres de référence des composés étudiés, comme

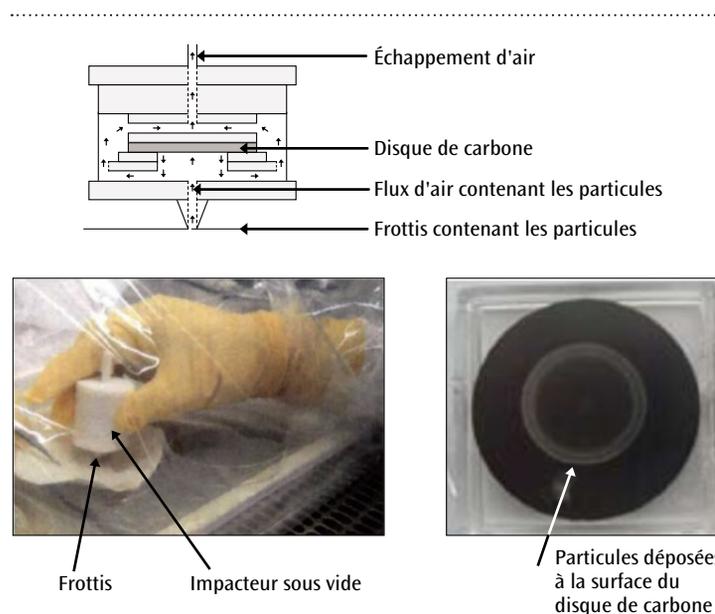


Figure 1. Dispositif de prélèvement des particules énergétiques présentes à la surface d'un frottis, par aspiration à l'aide d'un impacteur sous vide. Les particules extraites de la surface du frottis impactent un disque de carbone qui constitue la surface d'analyse par microscopie Raman et spectrométrie de masse haute résolution.

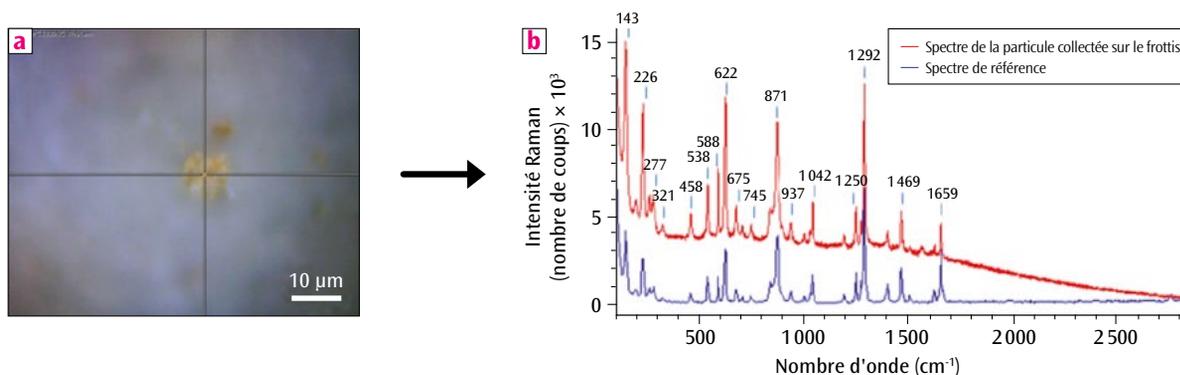


Figure 2. Image (a) et spectre Raman (b) d'une particule énergétique de quelques microns, contenant de la pentrite (PETN). Le spectre Raman expérimental (en rouge) est superposé au spectre de référence de la pentrite (en bleu) ; les deux spectres sont similaires.

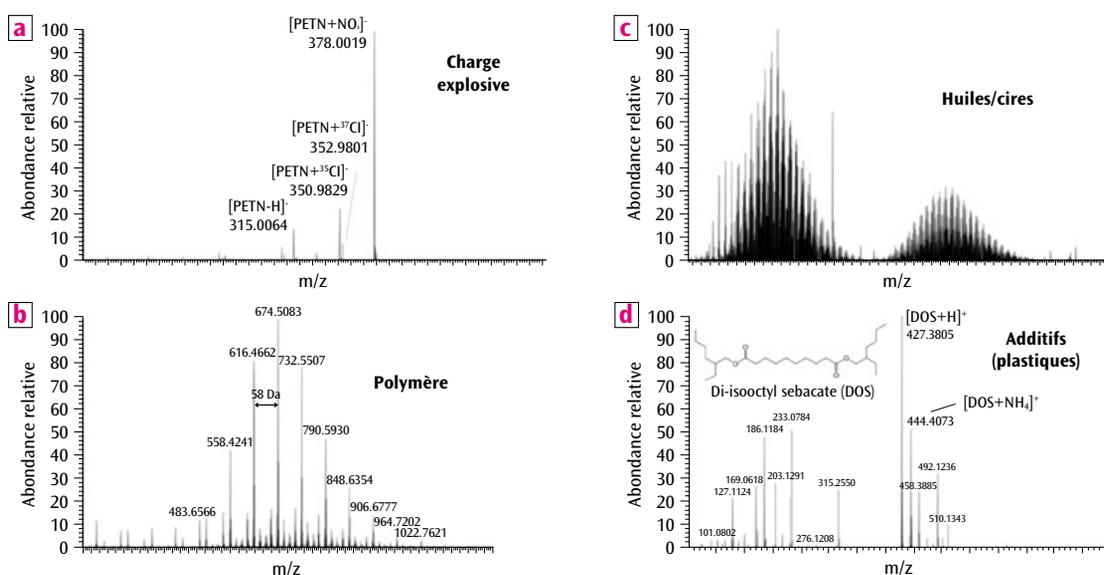


Figure 3. Spectre de masse haute résolution indiquant la présence de (a) la charge explosive, (b) des substances polymériques, (c) des huiles/cires et (d) des additifs (composés plastiques) dans la formulation d'un explosif.

illustré sur la **figure 2**. Une fois la charge explosive caractérisée par microscopie Raman, le disque de carbone est placé dans un flux d'atomes métastables d'hélium chauffé provenant de la source d'ionisation DART (Direct Analysis in Real Time), où l'ensemble des composés intergranulaires, ainsi que les composés intrinsèquement énergétiques se désorbent thermiquement et s'ionisent à pression atmosphérique (**figure 3**). Le spectromètre de masse à très haute résolution génère ainsi une empreinte moléculaire caractéristique de chaque composant et additif constituant la formulation explosive. L'accès à la masse exacte conduit à l'identification univoque de chaque composé.

Cette méthode analytique, qui va au-delà de l'analyse des molécules intrinsèquement énergétiques formant la charge explosive, a pour objectif l'analyse globale des échantillons, incluant les liants polymériques et les composés plastiques. Elle est appliquée à l'analyse d'objets explosifs mili-

itaires réels (mortiers, roquettes, mines, grenades, munitions, etc.), ce qui a permis de valider les performances de cette approche duale, en matière de fiabilité, de sensibilité et de rapidité, dans des cas réels de prélèvement de terrain et d'expertise.

Références

- [1] C. M. MAHONEY *et al.*, "Characterization of composition C4 explosives using Time-of-Flight secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy", *Anal. Chem.*, **82**, p. 7237-7248 (2010).
- [2] M. C. BRIDOUX *et al.*, "Combined use of direct analysis in real-time/Orbitrap mass spectrometry and micro-Raman spectroscopy for the comprehensive characterization of real explosive samples", *Anal. Bioanal. Chem.*, **408**, p. 5677-5687 (2016).
- [3] J. D. HOWA *et al.*, "Isolation of components of plastic explosives for isotope ratio mass spectrometry", *Forensic Chem.*, **1**, p. 6-12 (2016).