

N° d'ORDRE :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
"HOUARI BOUMEDIENE"  
FACULTE DE CHIMIE



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN : **CHIMIE**

Spécialité : **METHODES INSTRUMENTALES DE CARACTERISATION**

Par : **DENNI Nachida**

**TECHNIQUES DE DETECTION D'IDENTIFICATION ET  
D'OPTIMISATION DE  
TRIACETONE TRIPEROXIDE ET DU NITRATE D'UREE**

Soutenu le 31 Décembre 2008, devant le Jury composé de:

Mr. TOUABET Abdelkrim	(Professeur FC - USTHB)	Président
Mr. GUERMOUCHE M.Hassan	(Professeur FC - USTHB)	Directeur de thèse
Mr. SEBIH Said	(Professeur FC - USTHB)	Examineur
Mr. BOUDAH Soulimane	(Professeur FC - USTHB)	Examineur
Mr. AKRETCHÉ Djamel Eddine	(Professeur FC - USTHB)	Examineur
Mr. FERRAGH Ali	(S/Directeur de la Police Scientifique)	Invité

**D.E.D.I.C.A.C.E.S**

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents que Dieu les garde, à mon cher conjoint, et à mes très chers enfants que Dieu les protège et les guide vers le bon chemin

A notre chère amie Oumeya

A mon cher neveu Walid

A tous mes proches et amis (es)

## REMERCIEMENTS

Je remercie vivement Messieurs le Directeur Général de la Sûreté Nationale **ALI TOUNSI** et **BEN ALI BEN ZAGHOU** Recteur de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) pour avoir rendu possible cette Post Graduation spécialisée, grâce à la convention conclue entre l'USTHB et la Direction Générale de la Surete Nationale.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur **A. FERRAGH**, Sous Directeur de la Police Scientifique et Technique, ainsi qu'à Monsieur **M. ZEKRI**, Chef de Service Central du Laboratoire de Police Scientifique et Technique pour m'avoir aidé à effectuer cette post graduation.

Je remercie plus particulièrement Monsieur **H.M. GUERMOUCHE** Professeur à l'USTHB et à la Faculté d'Alger responsable de mon stage, pour son accueil chaleureux, et surtout pour ses aides précieuses qu'elles soient matérielles ou morales.

Je remercie très sincèrement mes examinateurs Messieurs **M. S. SEBIH** et **S BOUDAH** Professeurs à l'USTHB, pour leur appui et leur conseils avisés pendant toute l'année théorique de la PGS.

Je ne saurais oublier de remercier Mrs **D.E. AKRETCHÉ** et **A. TOUABET**, Professeurs à l'USTHB pour leurs efforts et conseils durant toute l'année théorique.

Mes vives remerciements vont également à nos collaborateurs du groupe d'intervention spéciale (GIS) et particulièrement le **Colonel Rabah, Adel et Aymen**.

Je voudrais remercier enfin, l'ensemble du personnel du Laboratoire Central de Police Scientifique et plus particulièrement **l'équipe du Laboratoire Explosifs et Incendies** pour le climat convivial qui régnait durant toute la période du déroulement du mémoire.

Enfin ma reconnaissance s'adresse également à Mr **T.BENAYAD** pour son aide précieuse dans l'élaboration de ce mémoire ainsi que Melle **K.BOUNAR** pour sa collaboration.

## LISTE DES ABBREVIATIONS

**GC/MS** : Couplage Chromatographie gazeuse-Spectrometrie de masse

**LC/MS** : Couplage Chromatographie liquide-Spectrometrie de masse

**HS** : Head space

**PCI** : Ionisation chimique positive

**NICI** : Ionisation chimique négative

**EI** : Impact électronique

**APCI** : Ionisation chimique à pression atmosphérique

**FT/IR** : Infrarouge a transformée de fourrier

**UV/Vis** : Ultra violet / Visible

**SIM**: Selected ion monitoring

**SIFI** : Mode mixte SIM et full Scan

**Scan** : Full Scan

**Temp** : Température

**PM**: Poids moléculaire

**ISO** : International Standardisation Organisation

**C°**: degré Celsius

**d.i** : diamètre interne

**LOD** : limite de détection

**LOQ** : limite de quantification

**UV**: Ultraviolet

**L** : litre

**mg** : milligramme

**µg** : microgramme

**ng** : nanogramme

**ml** : millilitre

**µl** : micro litre

**mm** : millimètre

**mM** :millimolaire

**M** : mole

**min** : minute

**nm** : nanomètre

**R<sup>2</sup>** : coefficient de corrélation

# SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE.....1

**Chapitre I : ETUDE DES EXPLOSIFS, ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES ET TRAVAUX ANTERIEURS**

<b>1- Etude des explosifs.....</b>	<b>6</b>
1-1-Notions générale sur les explosifs.....	6
1-2-Classification des explosifs.....	7
1-2-1-Explosifs primaires.....	7
1-2-2-Explosifs secondaires.....	7
1-3-Présentation des deux explosifs objet de notre étude.....	11
1-3-1-Présentation du triacétone triperoxide (TATP).....	11
1-3-1/A-Historique sur le TATP.....	12
1-3-1/B-Mode opératoire de fabrication du TATP.....	14
1-3-2-Présentation de Nitrate d'Urée (UN).....	15
1-3-2/A-Propriétés physico-chimiques de UN.....	16
1-3-2/B-Mode opératoire de fabrication de UN.....	16
<b>2-Etude bibliographique.....</b>	<b>18</b>
2-1-Introduction.....	18
2-2-Travaux effectués sur le TATP.....	18
2-3-Travaux effectués sur UN.....	20
<b>3-Travaux antérieurs .....</b>	<b>22</b>

### 3-1-Principales méthodes utilisées dans l'analyse des deux explosifs.22

3-1-1-Les méthodes d'analyse du TATP.....	22
3-1-1/A-La Chromatographie gaz couplé à un double spectromètre de masse (GC/MS/HS)	22
3-1-1/B-La Chromatographie liquide couplé au Spectromètre de masse (LC-MS)	22
3-1-1/C-Autres techniques d'analyses (HPLC, HPLC-FTIR, GC/MS, Rayons X, Laser photo ionisation)	22
3-1-1/D-Conclusion.....	23
3-1-2-Les méthodes d'analyse de UN.....	24
3-1-2/A-Réactions colorées .....	24
3-1-2/B-Chromatographie liquide couplé à un spectromètre de masse avec une sonde APCI	24
3-1-2/C-Spectrophotomètre Infra-Rouge à Transformée De Fourier (FTIR)	24
3-1-2/D-Conclusion.....	24

## **Chapitre II : TRAVAUX PERSONNELS, RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

1-Introduction.....	25
2-Simulations à l'explosif.....	25
2-1-Conception d'un engin explosif artisanal à base de TATP.....	25
2-2-Conception d'un engin explosif artisanal à base de UN.....	27
3- Techniques d'analyse du TATP.....	29
3-1-Matériels et méthodes.....	29
3-2-Analyses chromatographiques.....	30
3-2-1-La chromatographie gaz couplé à la masse.....	30
3-2-1/A-Appareils et méthodes.....	30
3-2-1/B-Résultats et discussion.....	31

3-3-Validation de la méthode chromatographique GC/MS.....	35
3-3-1-Le but de la validation.....	35
3-3-1/A- La spécificité.....	35
3-3-1/B- La linéarité.....	36
3-3-1/C- La fidélité.....	38
3-3-1/D- L'Exactitude.....	39
3-3-1/E- Seuil de detection (LOD et LOQ).....	40
3-3-2-Discussion des résultats.....	41
4-Techniques d'analyse de UN.....	42
4-1-Matériels et méthodes.....	42
4-2-Analyses colorimétriques.....	43
4-2-1-Test de dissolution.....	43
4-3-La chromatographie sur colonne.....	44
4-4-Analyses spectroscopiques.....	47
4-4-1-Le spectrophotometre InfraRouge Transformée de Fourier	47
4-4-2-Résultats et discussion.....	47
4-5-La chromatographie ionique.....	49
4-5-1-Résultats et discussion.....	52
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>53</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>55</b>
<b>ANNEXES : TECHNIQUES ANALYTIQUES.....</b>	<b>59</b>
1- GC/MS	
2- FTIR	
3- CI	

# *INTRODUCTION*

## **Introduction Générale :**

Depuis la première manifestation du terrorisme, la science a adapté sa technicité en fonction des nouvelles préoccupations sécuritaires et apporter sa contribution à tous les services sécuritaires.

Cette contribution s'est traduite, d'une part, par l'assistance technique dans la gestion des lieux de scènes de crimes et, d'autre part, par l'expertise des différents indices criminalistiques recueillis par les enquêteurs judiciaires

Ceci afin d'assurer en temps utile et réel, aux services intervenant l'appui technique nécessaire, en matière de renseignements criminalistiques et de matérialisation de preuves pénales, leurs permettant la résolution d'enquêtes judiciaires par le rapprochement d'affaires.

A ce titre, la Police Scientifique et Technique est intervenu dans différents domaines, à savoir : les attentats par armes à feu, à l'explosif (voitures piégées et engins explosifs improvisés), incendies criminels, documents subversifs (tracts), contrefaçon et falsification des documents de voyage, lettres de menaces (demande de rançon), fausses monnaies, empoisonnement des barrages, des châteaux d'eau et des cultures maraîchères, menaces téléphoniques, psychose à l'anthrax ayant touché certaines ambassades et institutions étatiques ainsi que des personnes civiles.

C'est à travers ces particularités qu'une stratégie servant à contrecarrer ce phénomène a été développée.

Dans ce contexte et compte tenu de l'ampleur de ce type d'action criminelle le mémoire effectué au Laboratoire des Explosifs de la Police Scientifique et Technique est consacré à l'étude des méthodes de détection, d'identifications et de détermination de la nature de la charge explosive utilisée par les groupes terroristes.

Notre choix s'est porté sur deux familles d'explosifs à caractère brisant, de fabrication artisanale et récemment utilisés par les groupes terroristes. En plus de leurs effets destructeurs et nocifs, ils sont de préparation facile et rapide et leurs produits de base sont disponibles sur le marché algérien.

Le premier explosif est organique le «**TriAcetone TriPeroxyde** » (TATP)  
Le deuxième est minéral/organique il s'agit du «**Nitrate d'Urée** » (UN).

L'objectif de ce travail est de pouvoir détecter ces deux types d'explosifs en post explosion à partir des débris explosifs ou d'échantillons de sol recueillis au niveau du cratère et à ses alentours où d'importants contaminants peuvent masquer ou interférer avec notre molécule explosive. Il faut signaler aussi qu'en post explosion les concentrations des explosifs sont à l'état de trace.

Pour cela, nous avons utilisé des techniques d'orientation, d'extraction et d'identifications les plus sensibles et les plus performantes telles que les couplages spectroscopiques et chromatographiques :

- Pour les techniques d'orientation nous avons utilisé les réactions colorées ;
- Pour les techniques d'extraction nous avons utilisé la chromatographie sur colonne ;
- Pour les techniques de séparation, d'identification et de confirmation nous avons utilisé les techniques : Microscopie/FTIR, la GC/MS et la CI

La nécessité d'un contrôle d'assurance qualité sur les résultats obtenus pour qu'ils soient juste, précise et incontestable est primordiale pour que la qualité du travail effectué soit efficace. L'expert scientifique doit faire appel à des méthodes d'essais et d'étalonnage développées et leur validation est une étape fondamentale. Un Laboratoire doit valider les méthodes non normalisées, les méthodes conçues/développées par le laboratoire ou les méthodes normalisées modifiées afin de pouvoir confirmer que ces méthodes sont aptes à l'emploi. [1]

La norme ISO/CEI 17025 stipule que « le Laboratoire doit utiliser des méthodes d'essai et/ou d'étalonnage qui répondent aux exigences du laboratoire ou de la technique, de préférence des méthodes publiées comme normes internationales, régionales ou nationales » [1]

De ces exigences de l'ISO 17025, nous pouvons déduire qu'une méthode normalisée utilisée par le laboratoire doit être vérifiée pour confirmer sa bonne application par le laboratoire et que si elle n'est pas normalisée, elle doit être validée. [1]

Dans notre cas, notre travail a été axé vers la validation d'une méthode qualitative où le laboratoire doit plus qu'ailleurs utiliser des méthodes normalisées car la validation est rendue difficile par la faible disponibilité d'échantillons témoins avec une concentration d'analyte connue.

La vérification de la méthode s'appuie sur l'assurance de la compétence du personnel et de son suivi ainsi que sur les résultats de la participation systématique à des campagnes d'essais inter laboratoire qui s'avère une étape indispensable pour assurer la maîtrise dans le temps de la méthode.

Pour la validation d'une méthode qualitative et si le laboratoire utilise des méthodes non normalisées, il doit vérifier en plus la robustesse de cette méthode à travers la détermination de sa spécificité, de sa limite de détection (sensibilité), soit les paramètres suivants :

- La spécificité,
- La fidélité de la méthode qui comporte la répétabilité et la fidélité intermédiaire,
- L'exactitude,
- Le seuil de détection,
- La robustesse.

L'ensemble de ces paramètres nous permet de déterminer les caractéristiques de la méthode telle qu'elle est appliquée au sein du laboratoire, afin de vérifier que ces caractéristiques sont compatibles avec celles définies appuyées sur une bibliographie recherchée ou fournies par le fournisseur de l'équipement et dans ce cas on doit procéder à des vérifications expérimentales sur site. **[1]**

L'assurance qualité est donc une nécessité scientifique, économique et juridique, fondée sur l'application de la norme ISO/CEI 17025, impliquant la rédaction de « procédures qualité » sur les modes de fonctionnement et d'organisation de l'ensemble du Laboratoire depuis l'accueil du scellé à la validation des résultats d'analyses puis au rapport d'expertise adressé aux services requérants.

L'ensemble de ces documents incluant les modes opératoires analytiques et procédures de validation, constitue le manuel assurance qualité témoignant de la vie de l'évolution d'un Laboratoire.

Ce mémoire de Magister, en plus de l'introduction générale se compose de deux chapitres :

- **Chapitre I** :

- Englobe une étude sur les explosifs en particulier le Tri Acetone Tri Peroxyde (TATP) et le Nitrate d'Urée (UN), objet de notre recherche, en traitant la théorie du mode de fabrication des deux explosifs artisanaux,
- Une mise au point bibliographique,
- Les travaux antérieurs et les principales techniques d'analyse utilisées dans la détection des explosifs à l'état de trace.

- **Chapitre II** :

- Réservé aux simulations à l'explosif,
- aux travaux personnels, renfermant la partie expérimentale avec matériel et méthodes.
- Aux résultats obtenus avec interprétations

Enfin, une conclusion générale dans laquelle nous rappèlerons le but de notre travail, les objectifs que nous devons atteindre, ainsi que les résultats obtenus.

*CHAPITRE I*

*1-ETUDE DES EXPLOSIFS*

*2-ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

*3-TRAVAUX ANTERIEURS*

## **1- ETUDE DES EXPLOSIFS**

### **1-1- NOTIONS GENERALES SUR LES EXPLOSIFS**

Les explosifs se trouvent sous deux formes conceptionnelle caractéristiques, artisanales et conventionnelles

Les explosifs conventionnels sont des explosifs de fabrication industrielle pour une destination militaire.

La majeure partie des charges explosives utilisées dans les attentats sont d'une conception artisanale, qui est un mélange d'explosif à base d'engrais agricoles, nitrate de potassium, nitrate d'ammonium, urée, soufre, farine de bois, poudre noire et autres matières combustibles.

Les explosifs qu'ils soient de fabrication artisanale ou conventionnelle, causent des explosions qui sont les résultats de la transformation rapide d'une matière en une autre matière ayant un volume plus grand, généralement sous forme de gaz. Plus cette transformation s'effectue rapidement, plus la matière résultante se trouve en surpression et crée un souffle déflagrant ou détonant, selon sa vitesse

Une déflagration est l'ensemble des phénomènes consécutifs au passage rapide d'un front de flamme au travers d'un mélange de combustible et de comburant, d'où la propagation d'une flamme à une vitesse constante, assez rapide mais qui reste de l'ordre de quelques décimètres à quelques mètres par seconde. Dans une déflagration, les gaz brûlés se déplacent dans le sens opposé à celui de la flamme, à une vitesse subsonique. Dans de nombreux cas, la propagation d'une flamme dans un mélange gazeux explosif de composition convenable peut s'accélérer brutalement et se transformer en une détonation.

Une détonation est une onde de combustion extrêmement violente, qui se propage à une vitesse supersonique, appelée onde de choc se propageant dans le mélange, immédiatement suivie par une zone de réaction. L'onde de choc se caractérise par une augmentation brutale de la pression et de la masse volumique, ainsi qu'une diminution de la vitesse des gaz. Dans le cas de la détonation idéale la vitesse devient exactement égale à la vitesse du son en sortie de zone de réaction.

Une détonation se propage typiquement à une vitesse de plusieurs kilomètres par seconde, à comparer à une vitesse pour les déflagrations de l'ordre du mètre par seconde. Le pic de pression dans une détonation est de l'ordre de 30 à 60 fois la pression initiale. Les valeurs numériques de vitesse et pression sont encore plus importantes dans le cas d'une détonation que dans le cas d'une déflagration en utilisant un explosif condensé. [2]

## 1-2- .CLASSIFICATION DES EXPLOSIFS

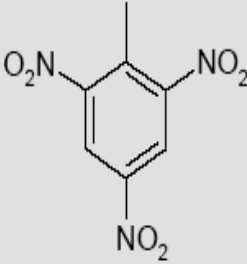
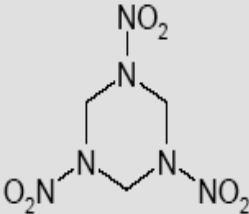
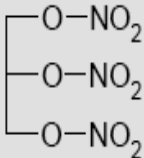
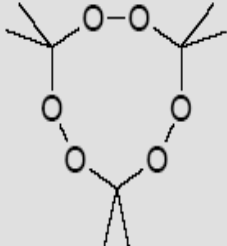
Il existe deux grandes classes d'explosifs :

- **1-2-1- EXPLOSIFS PRIMAIRES** sont très sensibles à toute action extérieure, utilisés en tant qu'amorce Ex : Les fulminates, azotures et styphnates. **[3]**
- **1-2-2- EXPLOSIFS SECONDAIRES** sont moins sensibles ayant besoin d'être amorcés par un initiateur (détonateur) contenant de l'explosif primaire. **[3]**

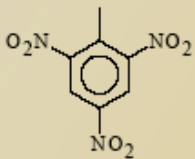
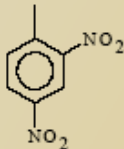
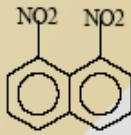
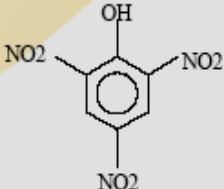
Parmi les explosifs secondaires on distingue les corps purs et les mélanges.

**1-2-2-A/ Les corps purs** : On a les minéraux et les organiques.

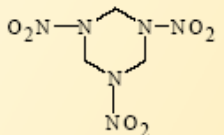
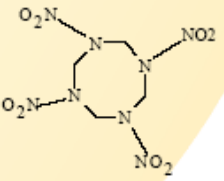
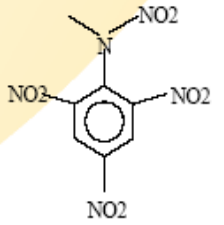
- **Les minéraux** tel que nitrate d'ammonium, perchlorates d'ammonium, Chlorate de sodium etc....
- **Les organiques purs** : On les a réparti en quatre grandes classes à savoir ; les esters nitriques, les nitramines, les nitroaromatiques et les peroxydes

Nitroaromatiques	Nitramines	Esters nitriques	Peroxydes
C-NO <sub>2</sub>	N-NO <sub>2</sub>	O-NO <sub>2</sub>	O-O
 <p><u>TNT</u></p>	 <p><u>RDX</u></p>	 <p><u>Nitroglycérine</u></p>	 <p><u>TATP</u></p>

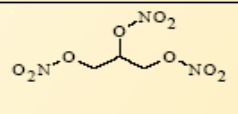
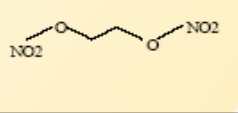
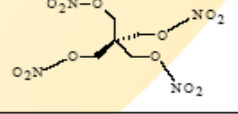
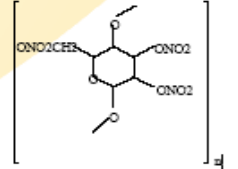
**Tableau N°1** : Les quatres grandes familles des explosifs secondaires et organiques

NOMENCLATURE	NOM USUEL	SYMBOLE	FORMULE CHIMIQUE
2,4,6 TRINITROTOLUENE	<i>TOLITE</i>	TNT	
2,4 DINITROTOLUENE	<i>DINITROTOLUENE</i>	DNT	
1,8 DINITRONAPHTALENE	<i>DINITRONAPHTALENE</i>	DNN	
2,4,6 TRINITROPHENOL	<i>ACIDE PICRIQUE MELINITE</i>	TNP	

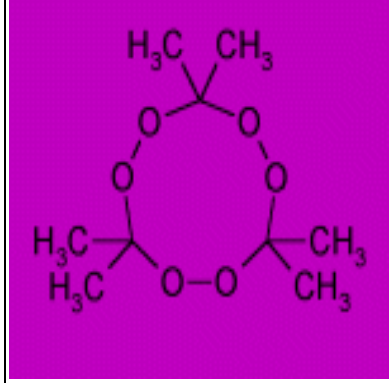
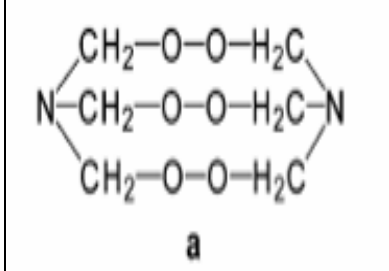
**Tableau N°2** : Les explosifs appartenant à la famille des nitroaromatique

NOMENCLATURE	NOM USUEL	SYMBOLE	FORMULE CHIMIQUE
CYCLOTRIMETHYLENE TRINITRAMINE	<i>HEXOGENE</i>	RDX	
CYCLOTETRAMETHYLENE TETRANITRAMINE	<i>OCTOGENE</i>	HMX	
TRINITRO 2,4,6 PHENYL METHYLNITRAMINE	<i>TETRYL</i>	Ty	

**Tableau N°3** : Les explosifs appartenant à la famille des nitramines

NOMENCLATURE	NOM USUEL	SYMBOLE	FORMULE CHIMIQUE
TRINITRATE DE GLYCEROL	<i>NITROGLYCERINE</i>	NG	
DINITRATE D'ETHYLENE GLYCOL	<i>NITROGLYCOL</i>	NGL	
TETRANITRATE DE PENTAERYTHRITOL	<i>PENTRITE</i>	PETN	
NITROCELLULOSE	<i>NITROCELLULOSE</i>	NC	

**Tableau N°4** : Les explosifs appartenant à la famille des esters nitrés

NOMENCLATURE	Nom USUEL	SYMBOLE	FORMULE CHIMIQUE
3,3,6,6,9,9-hexaméthyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyclononane	Triperoxide d'acétone	TATP	
3,4,8,9,12,13-Hexaoxa-1,6-Diazabicyclo-[4,4,4] - tetradecane	Hexamethylene Triperoxide diamine	HMTD	

**Tableau N°5** : Les explosifs appartenant à la famille des peroxides

1-2-2-B/ Les mélanges :

- Dynamites :

- Nitrocellulose
- Nitroglycérine / nitroglycol
- DNT (dinitrotoluène)
- $\text{NH}_4\text{NO}_3$
- Farine de bois
- Aluminium pulvérulent (parfois)

- Mélanges chlorate/sucre (ou soufre) :

- $\text{NaClO}_3$
- Saccharose (ou Soufre)

- Mélanges nitrate/fioul :

- $\text{NH}_4\text{NO}_3$
- Fioul
- Aluminium (parfois)

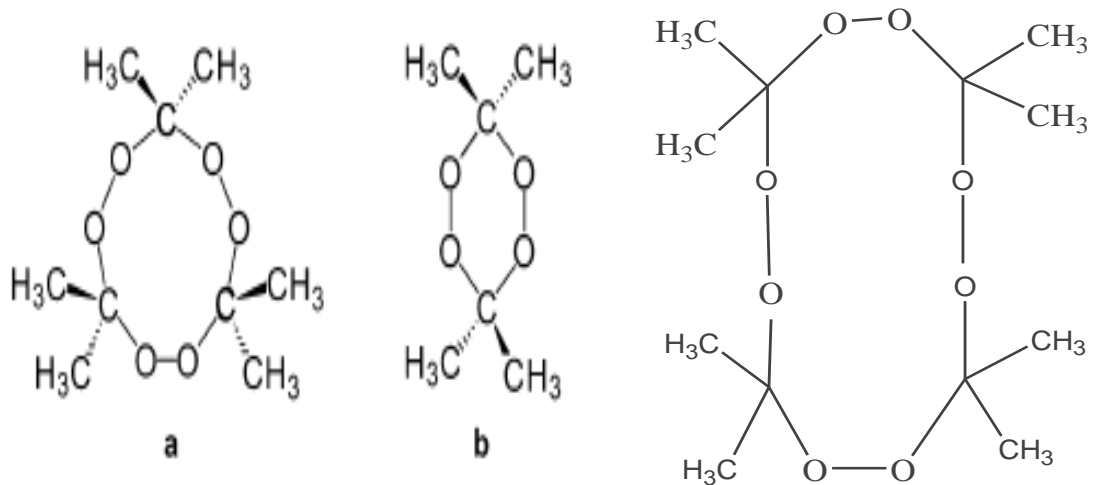
- Poudre noire :

- $\text{KNO}_3$
- Soufre
- Charbon de bois

Tableau N°6 : Les mélanges appartenant aux explosifs secondaires

### 1-3- PRESENTATION DES DEUX EXPLOSIFS OBJET DE NOTRE ETUDE

#### 1-3-1- .PRESENTATION DE LA TRIACETONE TRIPEROXYDE TATP:



**Figure N°1** : Structure chimique générale des trois formes de peroxyde d'acétone

(a) Trimère, (b) Dimère et leTetramère

-Le TriAcetone TriPeroxyde a l'aspect d'une poudre blanche cristalline, insoluble dans l'eau; peu soluble dans l'éthanol,l'isopropanol, la glycérine, l'acide acétique glacial; soluble dans l'acétone, l'éther, l'acétate d'éthyle,l'hexane et le benzène.

-Il existe sous plusieurs formes oligomères cycliques dont les formules chimiques sont:

- $C_6H_{12}O_4$  (dimère) 3,3,6,6 – tetramethyl - 1,2,4,5 – tetraoxane (diperoxyde d'acétone)
- $C_9H_{18}O_6$  (trimère) 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyclononane (triperoxyde d'acetone)
- $C_{12}H_{24}O_8$  (tétramère) (tetraperoxyde d'acétone)

-Sa température de fusion est de 91°C et de vaporisation est de 130°C

-La masse moléculaire du TATP est de **222,235992** g/mol (trimère)

-Le TATP est très sensible aux températures, frottements, au choc et à l'impact.

-Il détonne entre 121-140°C

-Sous l'effet de la température, la flamme est violente avec une forte détonation. [4]

### 1-3-1-A/ HISTORIQUE SUR LE TATP :

Le peroxyde d'acétone est un explosif organique primaire découvert en 1895 par R. Wolffenstein. C'est une famille de molécules instables constituées de peroxydes organiques cycliques. On le rencontre le plus souvent sous la forme d'une poudre blanche cristalline, il est doté d'une odeur âcre caractéristique.



**Photo N°1 :** L'aspect cristallin du TriAcetone TriPeroxyde (TATP)

Le produit connu sous le nom de peroxyde d'acétone contient majoritairement la forme trimère cyclique, le triperoxyde de tricycloacétone (en anglais TATP: *Tri Acetone Tri Peroxide* ou TCAP: *Tricyclic Acetone Peroxide*).

Les molécules contiennent dans leur cycle des liaisons peroxydes, ce qui explique l'instabilité du produit.

Cette molécule est métastable elle se décompose lentement en diperoxyde d'acétone qui est moins stable vis à vis de sa décomposition explosive que la forme trimère. Cette baisse de stabilité est en partie explicable par des contraintes structurales accrues chez la forme dimère par rapport au trimère, notamment en ce qui concerne les angles de liaisons des atomes d'oxygène inclus dans le cycle des molécules. C'est une raison supplémentaire pour éviter de stocker ce produit pendant une longue durée.

Le peroxyde d'acétone est extrêmement instable, il est très sensible au choc et à la friction. L'explosion de 10 grammes de peroxyde d'acétone produit 250cm<sup>3</sup> de gaz.

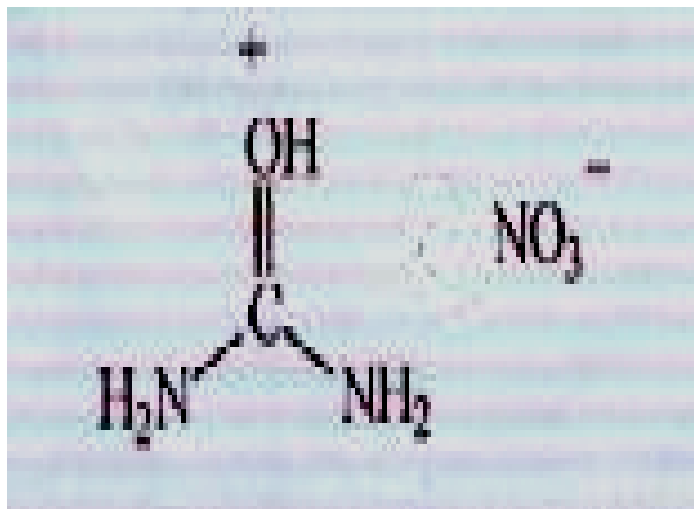
Sa vitesse de détonation est de 5290 m/s pour un échantillon de 15 mm de diamètre et 3065 m/s pour 6,3 mm. Les tests conventionnels avec des diamètres d'environ 30 mm fournissent des vitesses proches de 5300 m/s.

**1-3-1-B/ MODE DE FABRICATION DU TATP :**

De fabrication simple, le TATP peut être obtenu à partir d'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène), d'acétone (propanone) et d'un acide telle que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou encore le Chlorure d'étain (IV) qui servent à catalyser la réaction qui doit se faire à froid. L'obtention du précipité (des cristaux blancs) se fait par une réaction fortement exothermique elle est dite entropique car le principal facteur favorisant sa réaction de décomposition est la création d'entropie.

Le catalyseur employé lors de la fabrication détermine la proportion des molécules produites. [5]

1-3-2- PRESENTATION DE NITRATE D'UREE (UN):



**Photo N°3** : L'aspect cristallin de Nitrate d'urée (UN) avec sa formule chimique

-Les nitrates d'urée sont des poudres de couleur jaune ou blanche selon le mode de préparation, obtenus à partir de la nitration de l'urée qui est une diamide carbonique, de formule chimique  $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$  se présente sous forme de granulés blancs à 46% de taux d'azote.

-L'urée est utilisé dans l'industrie (pour la fabrication d'acide barbiturique, les résines, le plastique...etc.), dans l'alimentaire (nourriture pour les animaux) ainsi que dans l'agriculture comme engrais azoté fertilisant.

-L'urée entre dans la composition des explosifs de fabrication artisanale lorsqu'il est combiné judicieusement à des matières comburantes telles que (farine d'Aluminium, Nitrate d'Ammonium ....etc.).

-Le nitrate d'urée (Uronium Nitrate UN) est un explosif improvisé puissant facile à fabriquer. C'est l'explosif le plus fréquemment utilisé par les groupes Hamas dans la scène israélienne. Utilisé aussi dans l'attentat de World Trade Center en Février 1993 à New York.

-En post explosion il est difficile à détecter ou identifier UN sur les débris explosifs ou à partir du cratère, car en présence de l'eau UN se décompose facilement à ses composants d'origine, l'urée et l'acide nitrique. [6]

#### **1-3-2-A/ Les propriétés physicochimiques de l'explosif l'urée nitrée :**

- Il est sous forme de cristaux blancs solubles dans l'eau ;
- -La masse moléculaire du nitrate d'urée est de **123,068g/mol**
- Sa température de fusion est de 146-150 °C ;
- Il se conserve pour une longue durée, dans un récipient hermétique;

## **2- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **2-1- Introduction :**

Les chercheurs Sigman et al ainsi que le groupe Stambouli et El Bouri peuvent être considérés par rapport à l'ensemble de leurs publications comme des auteurs centraux dans l'analyse et la détection de l'explosif brisant de fabrication artisanale le triacetone triperoxide (TATP) en post explosion à l'état de traces. [7] [8].

Concernant le deuxième explosif de fabrication artisanale le nitrate d'urée les chercheurs Almog et Tamiri se révèlent être parmi les plus importants dans la recherche et la détection de cet explosif en post explosion à l'état de traces. [9] [10] [11]

### **2-2- Travaux effectués sur le Triacetone Triperoxide (TATP) :**

Le TATP est un explosif brisant récemment utilisé par les groupes terroristes dans leurs attentats à l'explosif ce qui diminue les recherches et les publications sur ce type d'explosif. En 2004 Egan et ses collaborateurs sont parmi les premiers chercheurs qui ont travaillé sur cet explosif en utilisant de la GC-MS en modes d'ionisations EI, NICI et PICI en utilisant les gaz réactants isobutane, méthane et l'ammonium. Il a été trouvé que le mode PICI avec le gaz réactant ammonium sont les conditions optimales pour le TATP. [12].

Dans la même année en 2004 un groupe de chercheurs A.Stambouli et A.El-Bouri du laboratoire des sciences Criminalistiques de la Gendarmerie Royale Marocaine a effectuée une étude par la technique de headspace (injection de la vapeur par une seringue à gaz) dans le chromatographe gaz couplé au spectromètre de masse GC/MS-HS qui est une technique spécifique pour la détection de triacetone triperoxide (TATP) en post explosion à l'état de trace sur les débris explosifs. Le groupe de chercheurs ont évalués les paramètres optimales pour l'analyse de cet explosif avec une limite de détection inférieure à (1 nano gramme) pour le TATP La spectrométrie de masse en mode EI positif a permis l'identificationsde l'ion parent m/z 221 et les trois ions fils m/z 43,58 et 75 du TATP au Temps de rétention 13,17min. [7].

En 2006 Sigman et al ont confirmés les résultats trouvés par Egan en chromatographie gaz couplée au spectromètre de masse GC/MS dans les deux modes d'ionisations chimiques et Impact électronique.La détection par ionisation chimique positive (PICI) par le gaz ammoniac, négative par le gaz méthane (NICI), et l'impact électronique positive ont permis la détection du TATP de l'ordre du nanogramme. Les chercheurs ont conclus que la méthode PICI par le gaz ammoniac est préconisée car les limites de détection sont faibles et présentent un ion moléculaire m/z 240 qui correspond au  $[TATP+NH_4]^+$ . [8].

---

D'autres auteurs ont également contribué aux développements des techniques d'analyses instrumentales concernant la détection du TATP à l'état de traces.

En 2003, au niveau du Département d'analyse chimique en Allemagne la première méthode quantitative d'analyse des peroxydes bases à l'état de trace a été décrite et développée par la technique de la chromatographie liquide à haute performance à phase inverse équipée d'une poste colonne à irradiation UV et fluorescence pour l'analyse et la détection de triacétone triperoxyde (TATP) ainsi que le triperoxyde diamine hexaméthylène (HMTD). La limite de détection des deux explosifs TATP et HMTD est de  $2 \times 10^{-6}$  mol/L et la méthode a été appliquée dans des affaires réelles. [13]

En 2004 l'utilisation de la technique de la chromatographie liquide à haute performance couplée au spectrométrie de masse (HPLC-MS) pour l'analyse de HMTD et TATP a été décrite par Xu et al en utilisant HPLC à ionisation chimique pression atmosphérique (APCI/MS/MS) dans le même screening. Il a été montré que le mode MS/MS donne des résultats robustes en post explosion à l'état de trace. [14]

En 2005 des recherches ont portées sur la pression de vapeur du TATP qui a été déterminée entre 12 et 60°C en utilisant la technique du GC/headspace. Dans les conditions ambiantes la valeur de la pression de vapeur du TATP a été trouvée ~ 7 Pa. Oxley et al concluent que la pression de vapeur du TATP est supérieure à celle du TNT. Excepté sa manipulation dangereuse, le TATP est plus facilement détectable que le TNT en phase vapeur. [15]

Dubnikova et al en 2005 ont reporté la décomposition thermique du TATP en utilisant les calculs par Rayons X cristallographiques et par la structure électronique. Les calculs prévoient que l'explosion du TATP n'est pas favorisé thermo chimiquement mais implique une détonation entropique ce qui permet la formation de quatre molécules gazeuses (une ozone et trois acétone) pour chaque molécule de TATP à l'état solide. [16]

En 2006 une nouvelle technique pour la détection et l'analyse du TATP a été décrite par Mullen et al. La technique relie les pulsations du laser (femtoseconde et nanoseconde) du TATP à un équipement de photo ionisation laser. C'est ce qu'on appelle time of flight (TOF) du spectromètre de masse qui comporte deux temps le nanoseconde (5ns) et le femtoseconde (130fs) pulsations laser et entre ses deux temps la détection de l'ion moléculaire du TATP est détecté [17]. Une autre approche utilisé c'est la détection par FTIR [18]. Plusieurs évaluations par la spectrométrie à mobilité d'ion (IMS) ont été portées pour ce type d'explosif. [19]

En 2006 un groupe d'analystes chimistes de l'institut de chimie analytique d'Allemagne ont mis au point une technique analytique non destructive pour l'identification des peroxydes bases dans les poudres explosives, par la technique de chromatographie liquide à haute performance combinée on-line à la transformée de fourrier (FTIR) Pour détecter et analyser le triacetone triperoxyde (TATP) et l'hexaméthylène triperoxyde diamine (HMTD). Les peroxydes ont été identifiés et quantifiés selon leurs critères d'absorption. La limite de détection est de 0.5 mmol L<sup>-1</sup> pour le HMTD et de 1 mmol L<sup>-1</sup> pour le TATP. [18]

En Octobre 2007, Zeman et al ont étudié le comportement et les propriétés physico-chimiques des mixtures de TATP/ nitrate d'ammonium/eau et les mixtures secs de TATP et nitrate d'urée. Les performances relatives de ces mélanges sont comparées au TNT. Les énergies de détonation sont calculées selon le code de la thermodynamique CHEETAH et il a été conclu que le mélange TATP/AN possède une haute détonation par contre le mélange sec TATP/UN produit une détonation plus faible analogue au mélange TATP/ nitrate d'ammonium/eau. [20]

#### IV-1-2- Le Nitrate d'Urée (UN) :

Le deuxième explosif de fabrication artisanale utilisé par les groupes terroristes est le nitrate d'urée (UN). Les recherches et les bibliographies de pointes ont été marquées par les chercheurs juifs et à leurs tête **Joseph Almog**, professeur et scientifique de l'Université Hébraïque de Jérusalem, qui ont fait la grande découverte en Novembre 2007 pour la lutte contre le terrorisme au sein de la police israélienne. Ce dernier a en effet développé un nouveau pulvérisateur qui permettrait de détecter le nitrate d'urée qui contient de l'acide nitrique et de l'urée, souvent utilisé par les terroristes. Très semblable au sucre en apparence, cette substance cristalline a l'inconvénient d'être incolore et très difficile à détecter.

Grâce à cette découverte, il suffirait désormais de vaporiser les mains du suspect pour savoir si ce dernier a été en contact récent avec du nitrate d'urée. Ce nouvel produit, contient en effet une savante composition chimique qui, en contact avec le nitrate d'urée, change de couleur.

Si la main du suspect devient rouge, le test est ainsi positif et prouve de façon certaine la présence de cette substance dangereuse. Selon le Professeur Almog, ce vaporisateur est donc capable de détecter des traces microscopiques de nitrate d'urée sur les mains d'un suspect, sur des poignets de portes, sur des sacs ou encore des véhicules, et distingue clairement cette substance chimique du sucre et de tout autre produit inoffensif. [21]

En parallèle et dans la même année, les chercheurs Almog et Tamiri ont mis au point une méthode pour la récupération et la détection de l'urée dans les traces de nitrate où les résidus explosifs sont extraits à l'acétone chaude, et l'extrait chromatographique est filtré sur le Chromosorb G-HP. L'éluant est analysé par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en utilisant l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI). Cette technique, a permis d'identifier le nitrate d'urée en post explosion à l'état de traces. Il a été constaté que UN peut également être formé au cours de la procédure d'analyse, de certaines combinaisons de l'urée, nitrate d'ions, et une source de protons et, par conséquent, la présence de l'addition d'ions caractéristique n'indique pas nécessairement un « authentique » nitrate d'urée. Plusieurs solutions sont proposées pour surmonter cette ambiguïté. [9]

En septembre 2007 Almog et al ont pu élucider la structure des couleurs formées dans la détection colorimétrique de l'explosif de fabrication artisanale de nitrate d'urée, qui est une poudre cristalline incolore où le test de coloration a été développé récemment. Il est basé sur la formation de la couleur rouge dans la réaction entre le p-diméthylaminocinnamaldehyde et le nitrate d'urée, et une autre réaction similaire avec le p-diméthylaminobenzaldehyde qui donne la coloration jaune avec UN. Les deux colorations sont synthétisées et leurs structures sont déterminées par les rayons X. [10]

### **3- TRAVAUX ANTERIEURS**

#### **3-1- PRINCIPALES METHODES UTILISEES DANS L'ANALYSE DES DEUX EXPLOSIFS :**

##### **3-1-1- LE TRI ACETONE TRI PEROXYDE (TATP) :**

##### **3-1-1-A/ CHROMATOGRAPHIE GAZ COUPLEE AU SPECTROMETRE DE MASSE (GC/MS-HS):**

La chromatographie gaz couplée au spectrométrie de masse s'avère être la technique de pointe pour l'analyse et la détection du TATP après explosion. Le spectromètre de masse en mode impact électronique positive (IE) et en ionisation chimique positive (PICI) et négative (NICI) sont les deux modes d'ionisations les plus utilisés pour l'analyse du TATP avant et après explosion. [12] et [8]

Le TATP après explosion se trouve à l'état de trace alors il est impératif d'effectuer des prélèvements juste après l'explosion au niveau du cratère et ses alentours (le sol) le mettre dans un bocal en verre et le fermer hermétiquement pour l'acheminer au laboratoire à des fins d'analyses.

Le groupe Stambouli et al ont mis au point la technique du headspace avec optimisation des conditions opératoires La technique offre l'avantage d'injecter la vapeur de l'explosif prélevée de l'échantillon de la terre par une seringue à gaz spécifique et injecté dans le chromatographe gaz couplé au spectromètre de masse (GC/MS-HS). [7]

##### **3-1-1-B/ LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE COUPLEE AU SPECTROMTRIE DE MASSE (HPLC-MS) :**

Une autre technique de pointe, utilisée pour l'analyse et la détection du TATP et le HMTD à l'état de traces c'est la chromatographie liquide à haute performance couplée au spectrométrie de masse (HPLC-MS) avec une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI). [13] [25]

##### **3-1-1-C/ AUTRES TECHNIQUES :**

##### **LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE**

Le chromatographe liquide à phase inverse est équipé d'une poste colonne à irradiation UV et fluorescence pour l'analyse et la détection de triacétone triperoxyde (TATP) ainsi que le triperoxyde diamine hexaméthylène (HMTD). La limite de détection des deux explosifs est de  $2 \times 10^{-6}$  mol/L. [12] [26]

### LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE COUPLEE AU FTIR :

La chromatographie liquide à haute performance combinée on-line à la transformée de fourrier (FTIR) a été utilisée pour détecter et analyser le triacétone triperoxyde (TATP) et l'hexaméthylène triperoxyde diamine (HMTD). Les peroxydes ont été identifiés et quantifiés selon leurs critères d'absorption. La limite de détection est de 0.5 mmol L<sup>-1</sup> pour le HMTD et de 1 mmol L<sup>-1</sup> pour le TATP. [18]

### LA CHROMATOGRAPHIE GAZ/HEADSPACE :

Les recherches ont portées sur la pression de vapeur du TATP qui a été déterminée entre (12-60) °C en utilisant la technique du GC/headspace. Dans les conditions ambiantes la valeur de la pression de vapeur du TATP a été trouvée ~ 7 Pa. [15]

### RAYONS-X:

La décomposition thermique du TATP a été étudiée par Rayons X cristallographiques et par la structure électronique. Les calculs prévoient que l'explosion du TATP n'est pas favorisé thermo dynamiquement mais implique une détonation entropique ce qui permet la formation de quatre molécules gazeuses (une ozone et trois acétone) pour chaque molécule de TATP à l'état solide [16]

### LASER PHOTOIONISATION:

La technique relie les pulsations du laser (femtoseconde et nanoseconde) du TATP à un équipement de photo ionisation laser appelé time of flight (TOF) du spectromètre de masse qui comporte deux temps le nanoseconde (5ns) et le femtoseconde (130fs) pulsations laser et entre ses deux temps la détection de l'ion moléculaire du TATP est parfaite [17]

### 3-1-1-D/ CONCLUSION :

D'après la bibliographie consultée et traitée la technique de la Chromatographie gaz couplé à la spectrométrie de masse en mode impact électronique positif est la plus communément utilisée pour l'analyse du TATP avant explosion, par contre après explosion c'est la GC/MS/HS qui est préconisée dans ce cas où la vapeur est injectée par injecteur headspace à l'aide d'une seringue à gaz spécifique.

### **3-1-2 LE NITRATE D'UREE (UN) :**

#### **3-1-2-A/ REACTIONS COLOREES PAR DES REACTIFS:**

Deux réactifs chimiques ont été utilisés pour révéler les nitrates d'urée après explosion le premier donne la coloration rouge après réaction c'est le para-diméthylaminocinnamaldehyde, le second donne la coloration jaune en réaction avec le nitrate d'urée c'est le le para-diméthylaminobenzaldehyde. [4']

L'un des deux réactifs a fait l'objet d'une grande découverte faite par Almog qui comprend un spray contre le terrorisme qui met en évidence les personnes manipulatrices de l'explosif artisanal le nitrate d'urée.

Si la main du suspect devient rouge, le test est ainsi positif et prouve de façon certaine la présence de cette substance dangereuse. Selon le Professeur Almog, ce vaporisateur est donc capable de détecter des traces microscopiques de nitrate d'urée sur les mains d'un suspect, sur des poignets de portes, sur des sacs ou encore des véhicules, et distingue clairement cette substance chimique du sucre et de tout autre produit inoffensif. [11]

#### **3-1-2-B/ LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE COUPLEE AU SPECTROMETRE DE MASSE (LC/MS/MS-APCI):**

La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en utilisant l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) en mode négatif. A permis d'identifier le nitrate d'urée en post explosion à l'état de traces. [9]

#### **3-1-3-C/ LA SPECTROPHOTOMETRIE IR A TRANSFORMEE DE FOURIER :**

Après explosion et en adoptant une bonne méthode d'extraction le nitrate d'urée peut être mis en évidence par le FTIR en donnant les bandes d'absorption caractéristiques de UN. [9]

#### **3-1-2-D/ CONCLUSION**

En post explosion, et si le prélèvement est soumis à une extraction sur chromosorb G-HP afin d'éliminer les interférents, l'identification de UN dans ce cas peut se faire par des réactions colorées en utilisant deux réactifs, le para - diméthyl amino benzaldehyde et le para-diméthyl amino cinnamaldehyde donnant respectivement la couleur jaune et rouge qui permettent de révéler la présence ou l'absence du UN dans l'échantillon, la confirmation se fait par le spectrophotomètre Infra Rouge à Transformée de Fourier, mais la technique de pointe reste la LC/MS/MS-APCI en mode négatif.

*CHAPITRE II*

*TRAVAUX PERSONNELS*

*RESULTATS*  
*ET*  
*INTERPRETATIONS*

## 1- INTRODUCTION

### Echantillons d'explosifs soumis à l'analyse

Il s'agit de deux poudres explosives à caractère brisant nouvellement utilisées dans les attentats à l'explosif.

- Le Triacetone triperoxyde (TATP). (photo 1)
- Le Nitrate d'urée (UN). (photo 3)



**Photo N°1** : Echantillon de Triacetone Triperoxyde (TATP)



**Photo N°3** : Echantillon de nitrate d'urée (UN)

## 2- LES SIMULATIONS A L'EXPLOSIF :

Dans le cadre de mon mémoire, deux simulations à l'explosif se sont déroulées à Sidi-Moussa) la première se situe dans la conception d'un engin explosif artisanal avec charge explosive principale le TATP et la deuxième à base de nitrate d'urée.

### 2-1- Conception et explosion d'un engin explosif artisanal à base de TATP :

Dans la première simulation l'engin explosif artisanal fabriqué porte comme charge explosive principale le TATP, ce dernier est enfoui dans le sol et son explosion est pyrotechnique initié par l'allumage d'une mèche lente qui sert à transmettre le feu de manière à laisser le temps nécessaire à l'utilisateur de s'abriter avant l'explosion, sa composition est à base de poudre noire.

Au moment de l'explosion le TATP a engendré une flamme vive de couleur orange suivie d'une fumée grisâtre et intense. Nous sommes intervenus sur la scène de l'explosion afin de récupérer dans des bocaux stériles et hermétiques les prélèvements au niveau du cratère et ses alentours.

Les photos ci-après montrent les étapes de conception de l'engin explosif artisanal, son explosion et enfin les prélèvements effectués au niveau du cratère.



**Photo N°5** : Conception de l'engin Explosif à base de TATP,



**Photo N°6** : Le cratère engendré après l'explosion

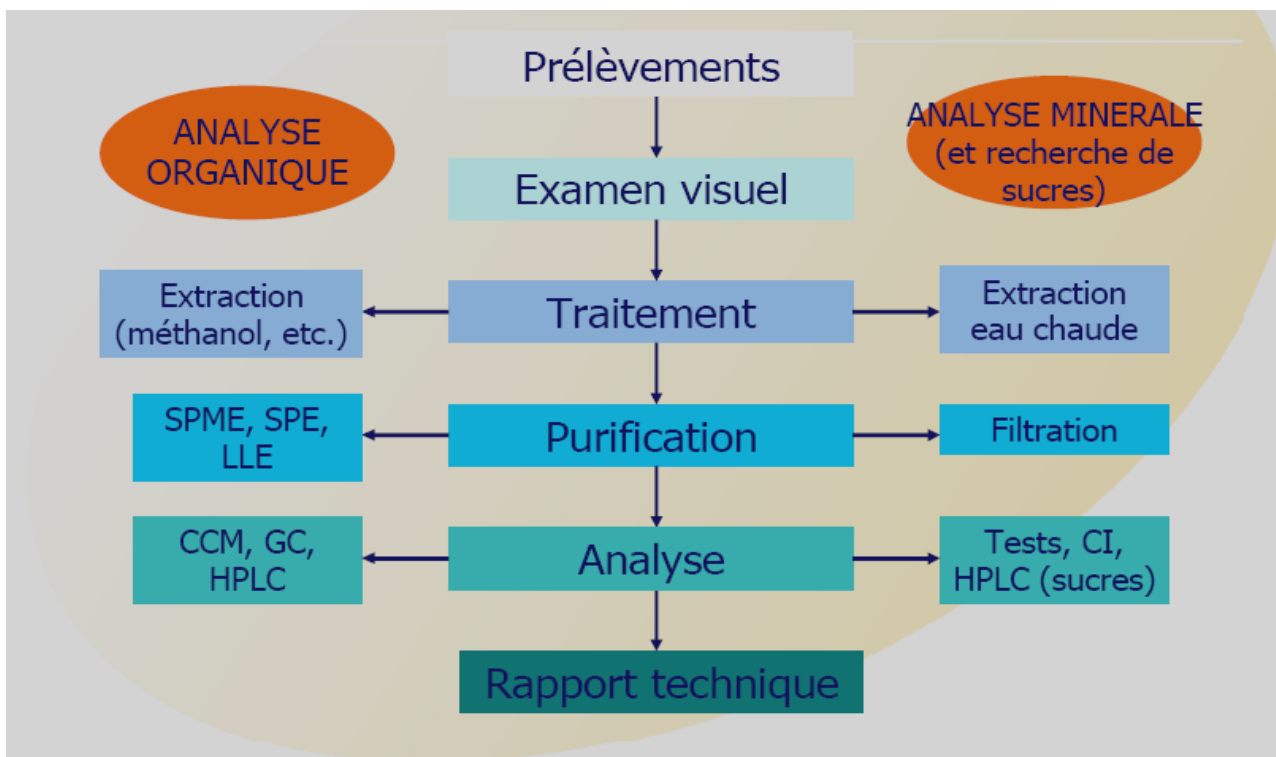


**Photos N°7 & 8** : Le TATP à son explosion il a engendré une flamme vive de couleur orange accompagnée d'une fumée très dense de couleur grisâtre

**2-2-Conception et explosion d'un engin explosif artisanal à base de UN :**

La deuxième simulation l'engin explosif artisanal fabriqué par le groupe d'intervention spéciale (GIS) porte comme charge explosive principale le Nitrate d'urée amorcée par un détonateur électrique conventionnel portant une charge explosive primaire (fulminate de mercure) l'explosion est initiée à distance par système de mise à feu à pression.

Les prélèvements d'explosifs une fois acheminé au laboratoire doivent être triés et passent par une procédure d'analyse conforme au diagramme donné et qui se résume dans les extractions, les purifications, la détection et la confirmation par les équipements la présence ou l'absence de l'explosif, le tout se résume dans un rapport d'expertise.



**Figure N°2 :** Schéma général de la procédure employée pour l'analyse des explosifs à partir des prélèvements

### 3- TECHNIQUES D'ANALYSES DU TATP :

#### 3-1- MATERIELS ET METHODES

##### Liste des produits et accessoires utilisés

- Acétone pour chromatographie (Merck, Germany) ;
- Seringue à gaz de marque Hamilton d'une capacité de 2,5ml ;
- Tubes hermétiques en verres pour head-space ;
- TATP témoin récupéré des affaires traitées (engins neutralisés) ;
- Etuve pour évaporer le TATP ;
- Bocaux en verre stériles fermés hermétiquement.

#### 3-2- ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES :

Notre échantillon du TATP est récupéré à partir engins explosifs neutralisés. La poudre du TATP est soumise à deux modes de préparations la première dissoute dans un solvant et la deuxième injecté sous la forme vapeur. Les deux formes du TATP (liquide et vapeur) sont injectées en GC/MS dans les deux modes chromatographiques à savoir le **SCAN** (balayage complet ou full scan) et le **SIM** (extraction d'ion moléculaire et des ions fils du chromatogramme. [11] [7])

-La forme liquide : La poudre du TATP (échantillon de saisie) a été dissoute dans l'acétone et injecté dans le GC/MS dans les deux modes SIM et SCAN. (Figure N°3)

-La forme vapeur : Prendre 1mg de TATP (échantillon de saisie), le peser, l'introduire dans des flacons de head space fermés hermétiquement et les porter pendant 30 min dans l'étuve, la vapeur prélevée à travers le septum à l'aide d'une seringue à gaz est injectée dans le GC/MS dans les mêmes conditions chromatographiques que le TATP dissout dans l'acétone. (Figure N°6).

**3-2-1- LE CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE COUPLE AU SPECTROMETRE DE MASSE (GC/MS) (Principe décrit en annexe)**

**3-2-1-A/ APPAREILLAGE ET METHODES :**

**Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :**

**Méthode GC :**

Appareil : Marque Perkin Elmer G.C/M.S modèle CLARUS 500

Mode d'injection : en splitless pour les deux types d'échantillons  
(liquide et vapeur)

Temp injecteur: 110 °C

Colonne apolaire : HP 5 MS (5% phenyl et 95% polyméthyl siloxane) de  
30m x 0,25 mm ID x 0,25 µm épaisseur du film.

Programmation de la temp du four : Temp initiale: 40°C pendant 2 min;

Rampe: 5 C/min

Temp finale 150°C pendant 10 min

Volume injecté de l'échantillon liquide : 1 µl en automatique

Volume injecté de l'échantillon vapeur : 2,5ml en manuelle

Débit du gaz vecteur : (hélium) :1,5ml/min

**Méthode SM :**

Temp de la source : 200°C ; Temp ligne de transfert : 200°C

Ionisation/Energie : Impact électronique (EI) / 70 eV

Analyseur : Quadripôle

Mode d'ionisation : SCAN Balayage (m/z = 10-400 daltons)

Mode d'ionisation : SIM selected ion (m/z = 43, 58, 75)

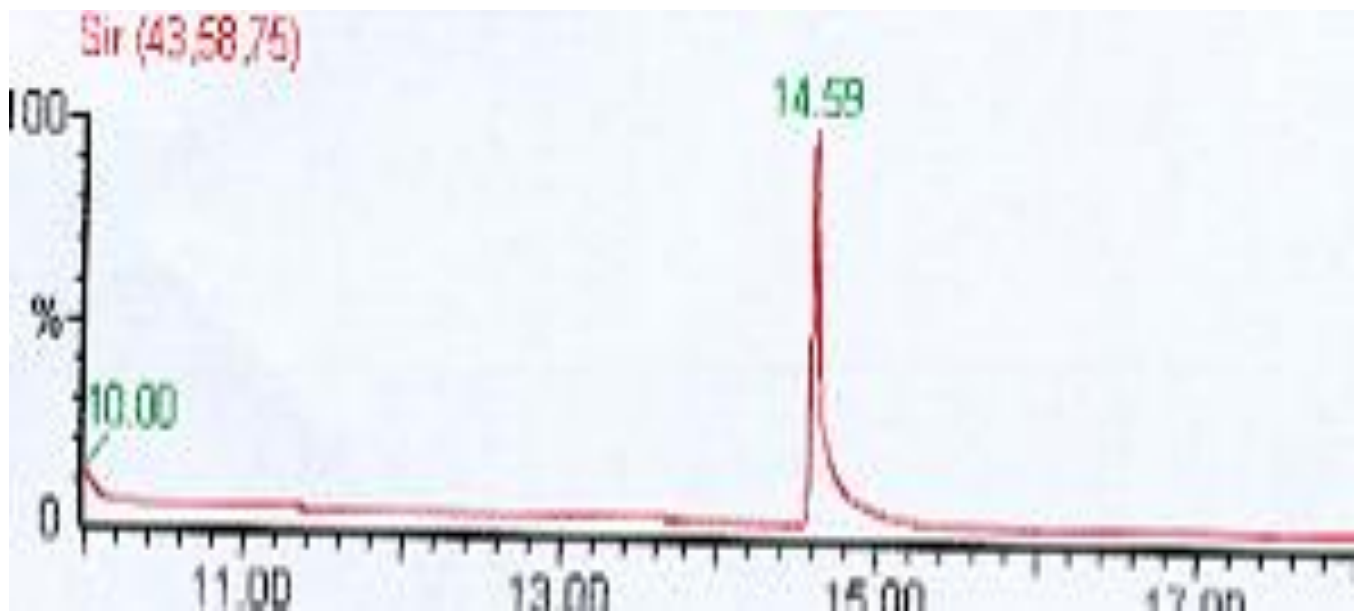
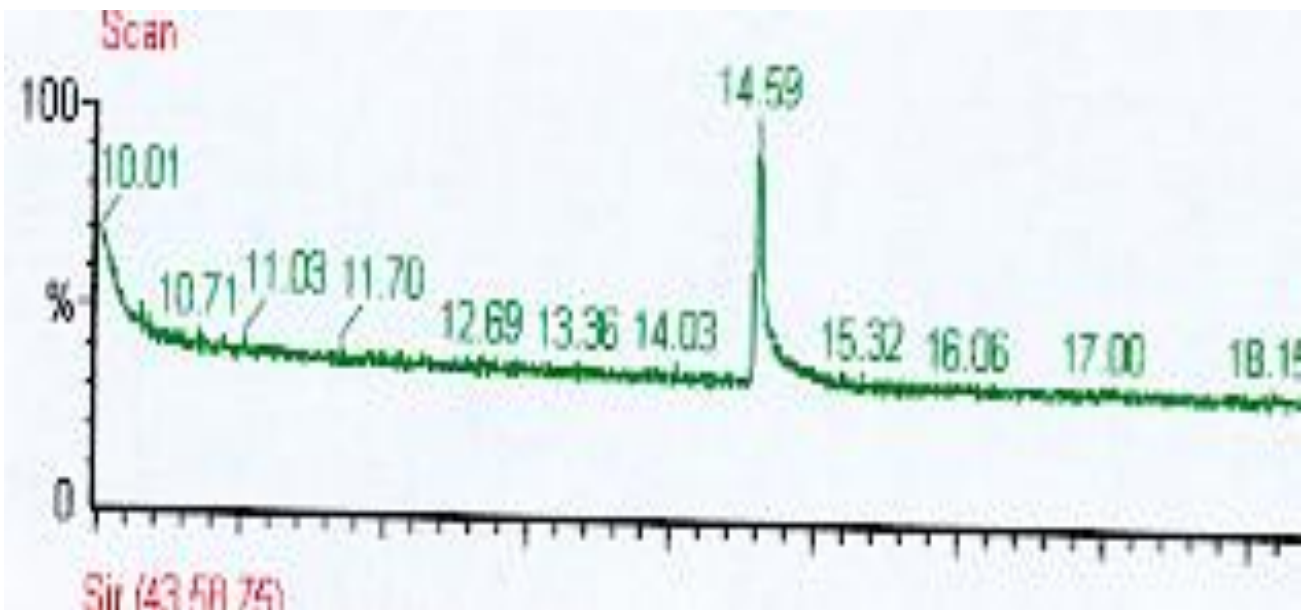
Station de traitement des données avec logiciel « TURBOMass 4.0 »

Bibliothèque spectrale : NIST, Wiley et Maurer comportant au total  
17000 spectres de masse

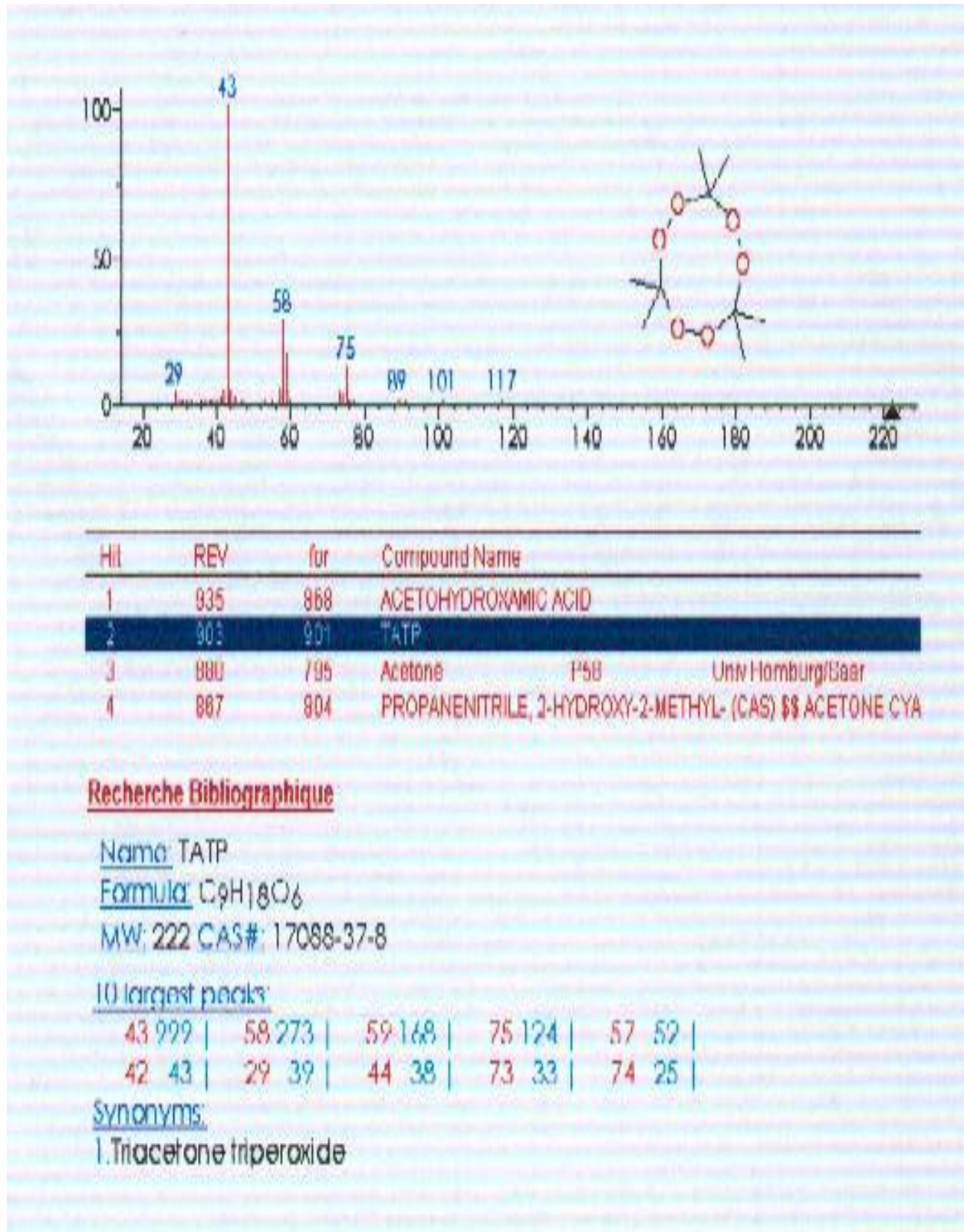
**3-2-1-B/ RESULTATS :**

**Analyse de la forme liquide du TATP par G.C/M.S:**

Les résultats d'analyses du TATP dans les deux modes d'ionisations SIM et SCAN sur la base de l'allure du pic chromatographique et de sa détection nous a permis de retenir le mode SIM pour la suite de notre travail. **(Figure N°3)**



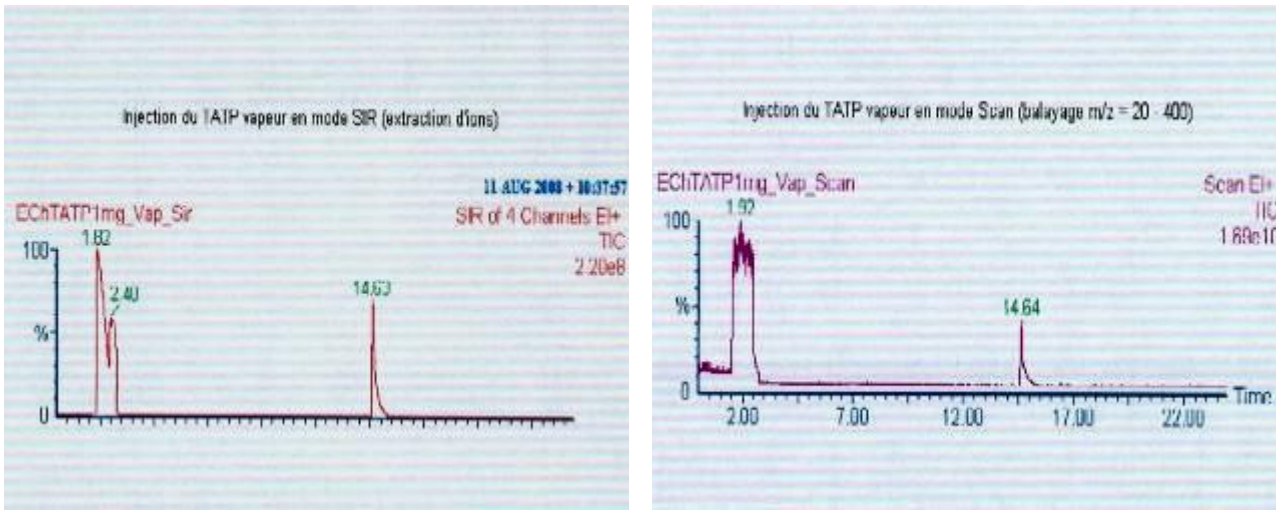
**Figure N°3 :** Les deux formes d'ionisations SCAN et SIM du TATP dissout dans l'acétone



**Figure N°5 :** Spectre de masse du TATP injecté (liquide ou vapeur) donné par la bibliothèque spectrale (Ion moléculaire m/z 220 et les ions fils m/z 43, 58, 75)

**Analyse de la forme vapeur du TATP par G.C/M.S:**

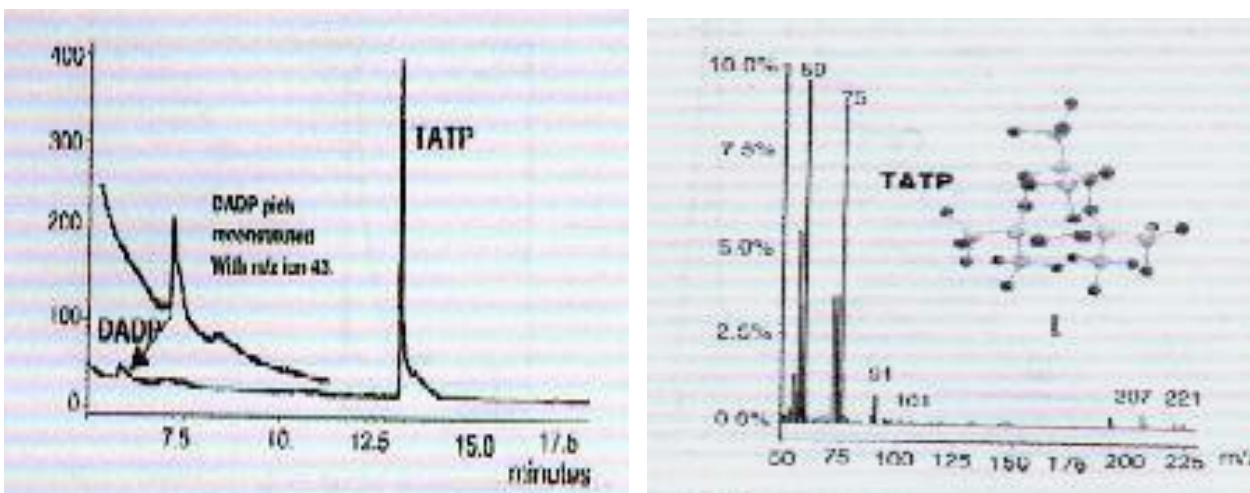
Les résultats d'analyse et de détection de la phase vapeur dans les deux modes d'analyse SCAN et SIM sont similaires à ceux de la forme liquide. (Figure N°6).



**Figure N°6:** Les deux formes d'ionisations SCAN et SIM du TATP vapeur (injection manuelle)

On conclue que les résultats d'analyse des deux échantillons du TATP liquide et vapeur ont donné des chromatogrammes qui concordent avec ceux des bibliothèques NIST WILEY et MAURER du GC/MS (figures 3 et 6) ainsi que ceux de la bibliographie [15] [16]

**Remarque :** La quantité du TATP (témoin) pesée et injectée dans les deux modes d'ionisations (SCAN et SIM) est similaire pour les deux types d'échantillons liquide ou vapeur.

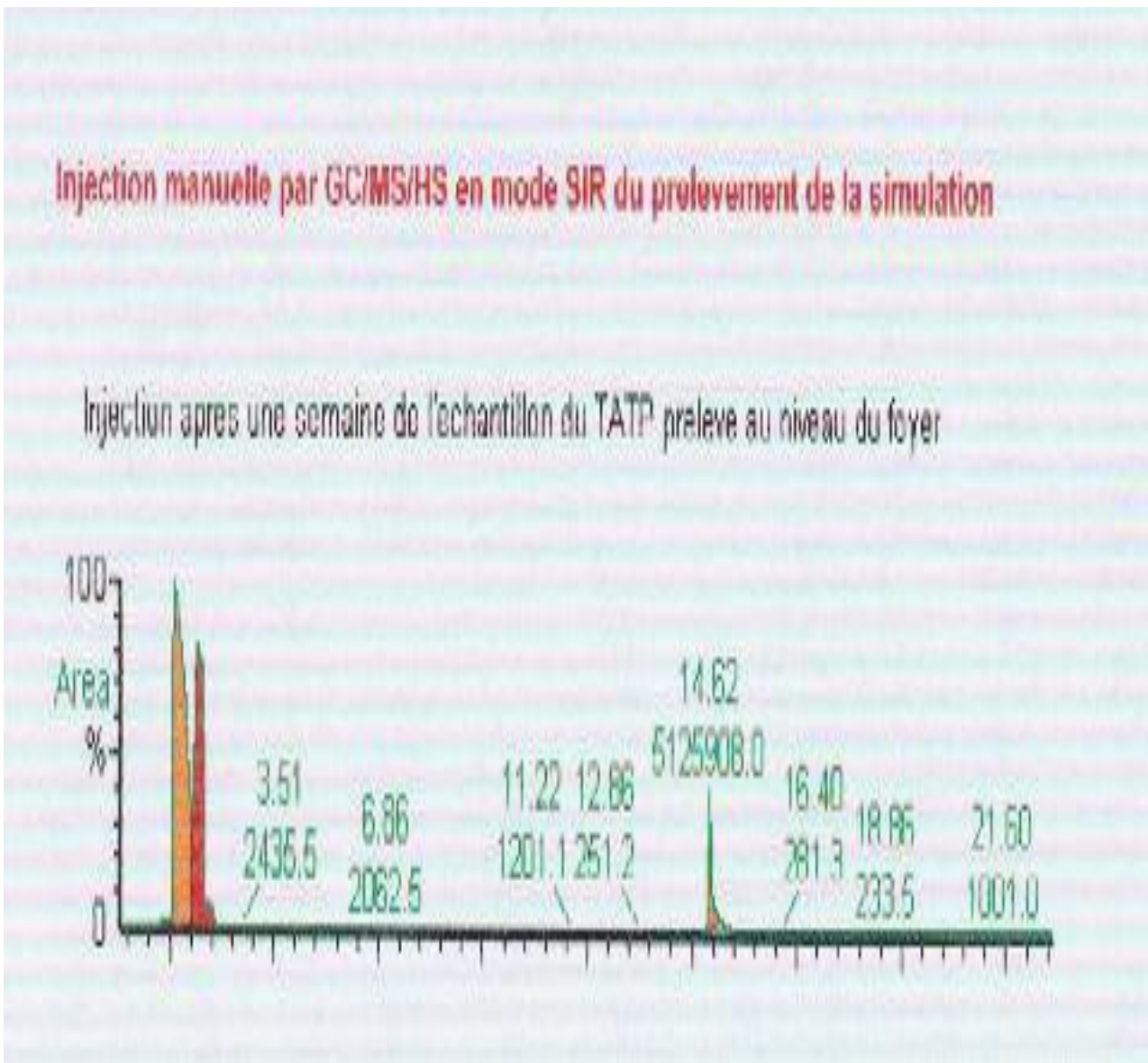


**Figure N°7:** chromatogramme et spectre de masse du TATP donnés Par la bibliographie

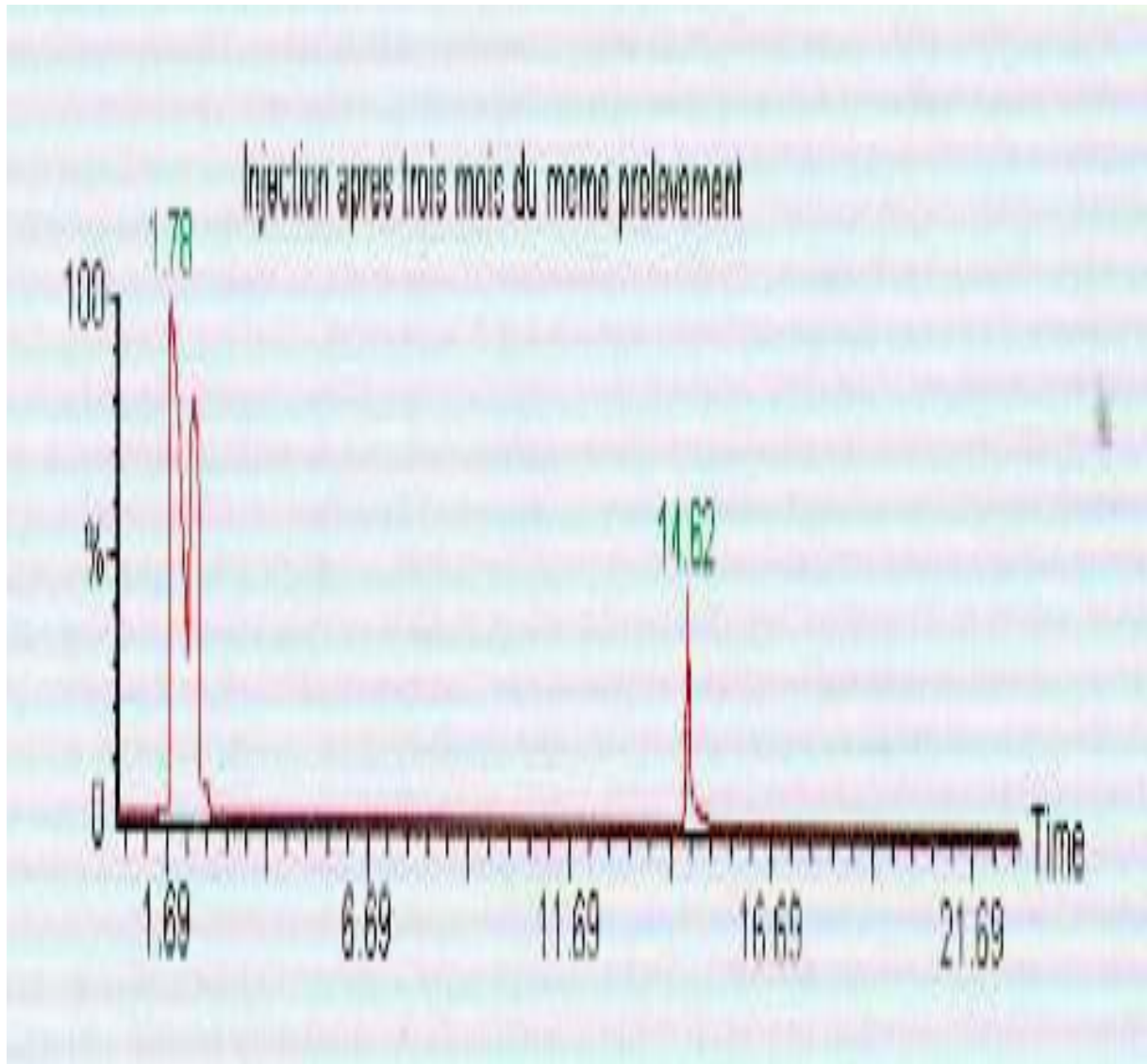
**3-2-1-C/ Etude d'un cas réel**

Dans la simulation à l'explosif citée plus haut, les prélèvements récupérés du cratère dans des bocaux stériles hermétiques et acheminés au laboratoire, sont injectés la première fois dans la semaine qui suivait la simulation à l'explosif, et une deuxième fois trois mois après l'explosion. On a constaté que le TATP est toujours présent dans la terre prélevée au niveau du cratère. **(Graphes N°8&9)**

**Rq :** Les prélèvements ont été gardés durant toute la période dans les bocaux et à température ambiante.



**FigureN° 8:** Injection par head space de la vapeur de la terre une semaine après la simulation à l'explosif



**FigureN° 9:** Injection par head space de la vapeur issue de l'échantillon de terre trois mois après la simulation.

**Conclusion:** Les deux chromatogrammes sont identifiés par la bibliothèque spectrale. On constate alors que pour le TATP, si les prélèvements sont réalisés immédiatement après l'explosion la détection de ce dernier par GC/MS/HS est possible et on arrive à retrouver le TATP même trois mois après le prélèvement.

### **3-3- VALIDATION DE LA METHODE GC/MS:**

#### **3-3-1-BUT DE LA VALIDATION D'UNE METHODE QUALITATIVE**

L'objectif de la validation d'une procédure analytique est de démontrer qu'elle est appropriée à l'usage auquel elle est destinée. Chacun des paramètres doit être vérifié par un calcul afin d'obtenir une exploitation statistique pour l'ensemble des critères de performance. Les résultats obtenus nous permettent de déterminer si l'objectif visé est atteint.

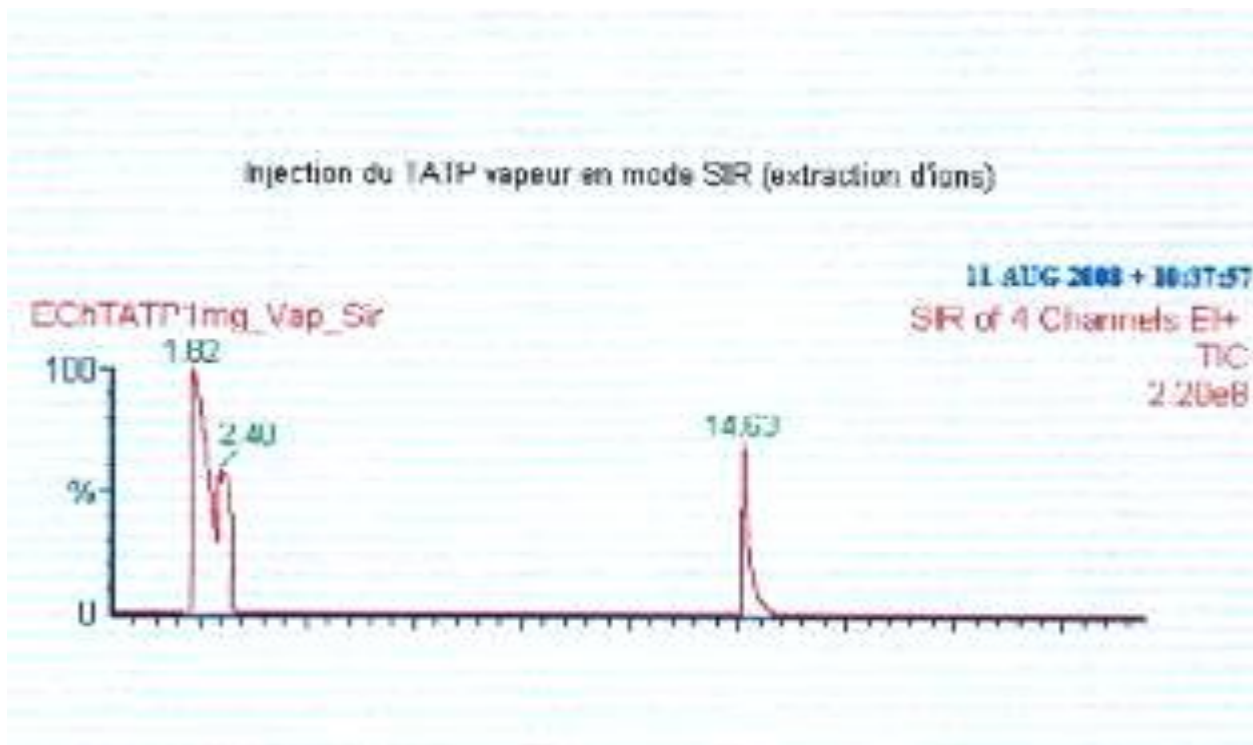
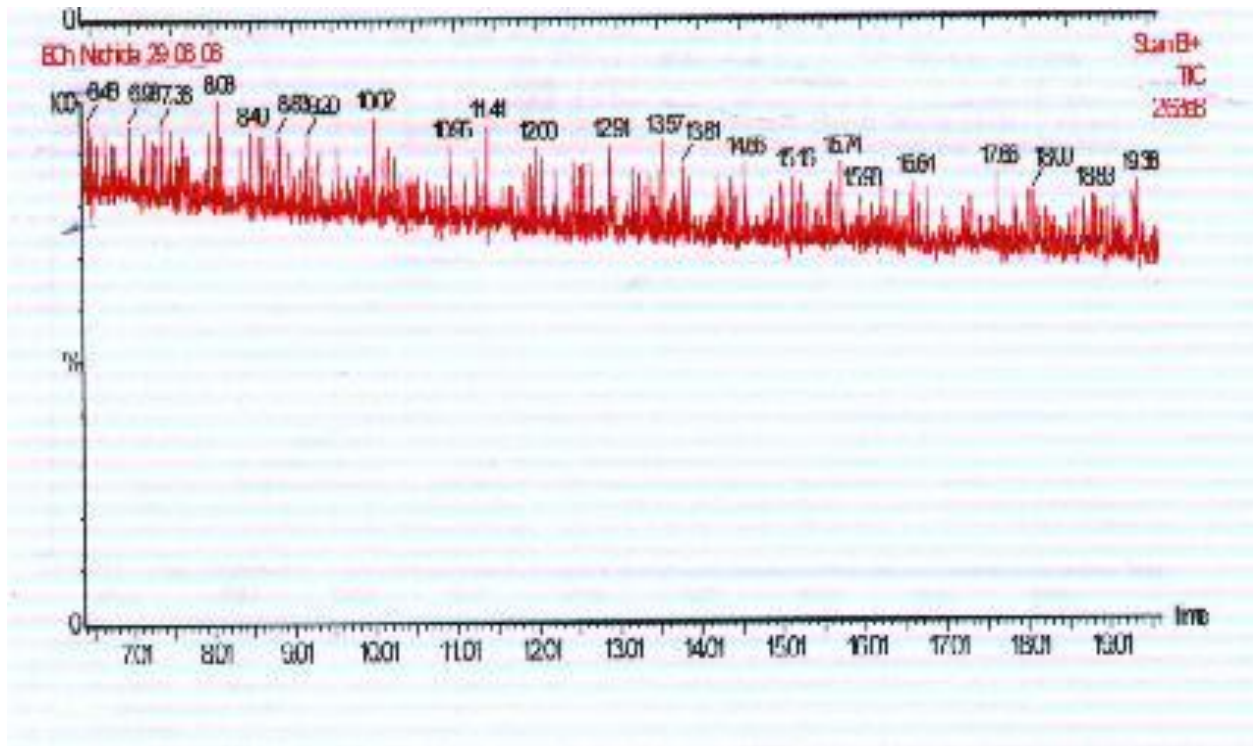
Il est connu que la validation d'une méthode qualitative doit s'appuyer sur les paramètres suivants, appliqués à toutes les variables chimiques: **spécificité, linéarité, et détermination des limites de détection et de quantification.**

Dans notre travail, nous avons tenté de valider qualitativement la méthode GC/MS en mode SIM pour le TATP seulement.

#### **3-3-1-A/ ETUDE DE LA SPECIFICITE:**

Afin d'évaluer les interférences possibles entre le TATP et les matières présentes dans l'échantillon de la terre, nous avons injecté séparément l'échantillon d'une terre témoin (le blanc) et l'échantillon du TATP et voir si ce dernier n'interfère pas avec l'un des pic de la terre, dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment.

**Interprétation** : L'examen du chromatogramme obtenu permet d'observer que le pic de TATP est distinct des autres pics contigus. Nous pouvons donc conclure à une bonne spécificité de la méthode.



**FigureN° 10:** Les pics chromatographiques de l'échantillon de la terre témoin n'interfèrent pas avec le pic du TATP

**3-3-1-B/ ETUDE DE LA LINEARITE**

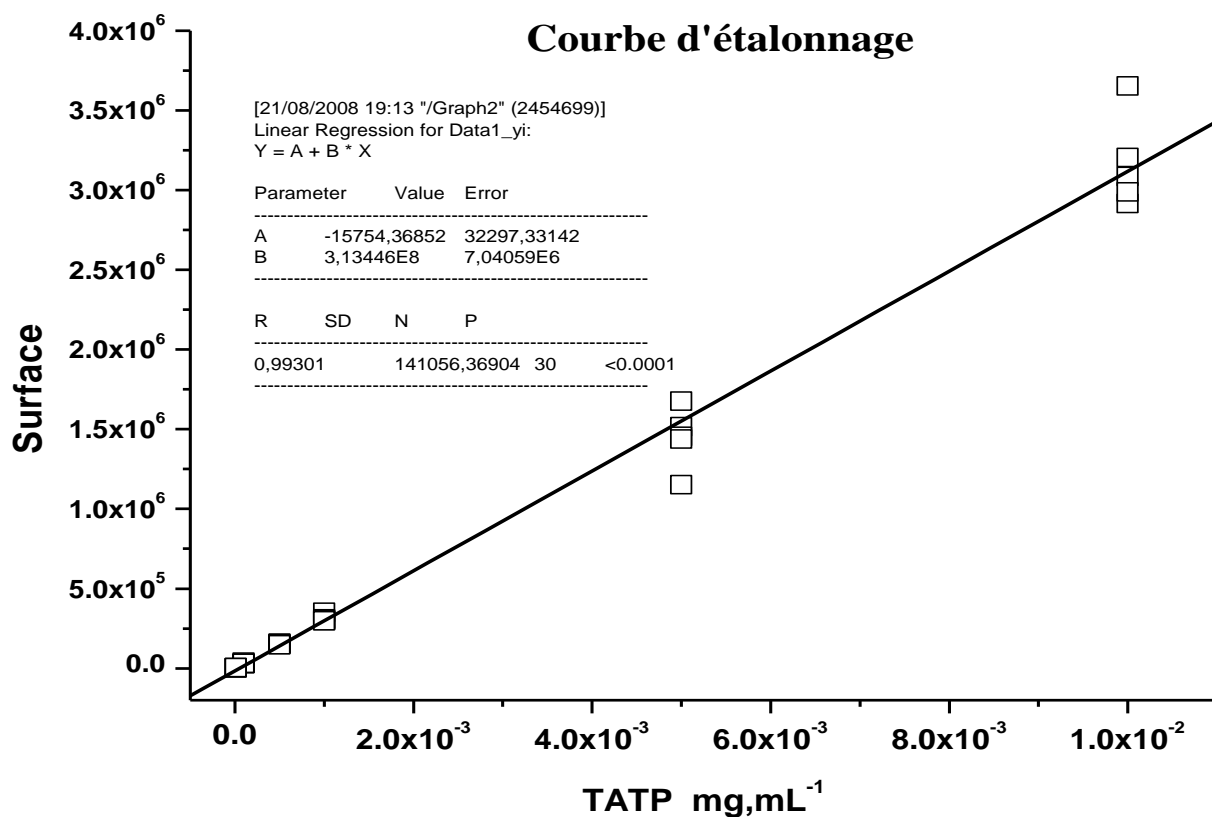
Le protocole d'étude de la fidélité se déroule comme suit :

La première étape consiste dans l'étude de la Linéarité. Le protocole consiste à préparer une solution mère de 1mg de TATP dans 100ml d'acétone puis procéder à des dilutions pour avoir des concentrations de ( $10^{-2}$  -  $5.10^{-3}$  -  $10^{-3}$  -  $5.10^{-4}$  -  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$ ) mg/ml. Chaque concentration est injectée cinq (05) fois et la somme est divisée par 5 ce qui nous a permis d'établir la courbe d'étalonnage avec un coefficient de corrélation égal à 0.99.

Concentration du TATP mg/ml	Surfaces du pic du TATP	Somme des surfaces /5	Moyenne des surfaces
0,01 ( $10^{-2}$ ) 10ppm	2915198 3653505 3204171 3084081 2987704	15844659/5	<b>3168931</b>
0,005 ( $5.10^{-3}$ ) 5ppm	1674546 1515573 1454000 1152578 1437105	7233802/5	<b>1446761</b>
0.001 ( $10^{-3}$ ) 1ppm	350880 301028 309474 303960 297176	1562518/5	<b>312503</b>
0.0005 ( $5.10^{-4}$ ) 0,5ppm	156471 153478 150595 146046 146533	753123/5	<b>150624</b>
0.0001 ( $10^{-4}$ ) 0,1ppm	37216 30320 27388 26925 30745	152594/5	<b>30518</b>
0.00001 ( $10^{-5}$ ) 10ppb	3245 2457 1937 2098 2606	12343/5	<b>2468</b>

**Tableau N° 7** : Résultats de la linéarité:

Les résultats du tableau nous ont permis d'établir la courbe d'étalonnage du TATP.



**FigureN° 11:** Courbe d'étalonnage du TATP

Analyte	Equations de régression linéaire	Coefficient de corrélation ( $R^2$ )
TATP		
Résultat	$Y = -15754X + 3,134$	0,993014

**Tableau N° 8 :** Equation de régression linéaire et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) pour les concentrations du TATP de  $10^{-2}$  à  $10^{-5}$ mg/ml

L'équation de la regression :  $Y = -115754X + 3,134$

Avec une erreur de 32297,331

Dans l'étude de la linéarité on a utilisé du TATP en solution pour pouvoir faire des dilutions chose impossible avec le TATP vapeur où il faut jouer sur les quantités gaz injectées.

### 3-3-1-C/ ETUDE DE LA FIDELITE:

Dans ce cas on n'a pas pu prendre les échantillons de la simulation pour réaliser l'étude de la fidélité alors on a procédé de la manière suivante :

- Deux manipulateurs sur deux jours réalisent la fidélité. Le 1<sup>er</sup> jour, le 1<sup>er</sup> manipulateur prépare une série de quatre tubes, en pesant 2g de terre qu'il charge avec 1mg de TATP. Les tubes sont ensuite scellés et portés dans une étuve à 90°C pendant 30 minutes et la vapeur est collectée par une seringue à gaz et injectée dans le GC/MS dans les mêmes conditions opératoires citées ci-dessus. Chaque manipulateur effectue 1 injection pour chaque tube. Au total, 8 injections sont effectuées.
- Le 2<sup>ème</sup> jour, le 2<sup>ème</sup> manipulateur effectue les mêmes opérations de préparation des échantillons et 8 injections sont réalisées.
- Les résultats des airs du TATP des deux manipulateurs sont donnés dans le tableau ci-après.



**Photo N°19:** Les tubes head-space contenant l'échantillon de terre sont mis dans l'étuve puis la phase vapeur est prélevée par une seringue à gaz et injectée dans le GC/MS

Jour/Opérateur J/OP	J1/OP1 Intra day	J2/OP1 Interday	J1/OP2 Intraday	J2/OP2 Interday
Airs du pic TATP	6,74144E6 6,93738E6 6,90945E6 7,32614E6	6,65149E6 7,19583E6 7,04454E6 7,20732E6	6,40045E6 7,16754E6 6,89731E6 7,40945E6	6,42591E6 7,26763E6 7,10945E6 7,17888E6

OP : opérateur

J : jour

CV : coefficients de variation

CV intraday	CV Interday	CV total
2,19	1,50	1,59

**Tableau N°9** : Les résultats de la fidélité

**Normes** : Tous les coefficients de variation CV doivent être < 2.5%

La valeur de 2,5% est choisie car le produit est très sensible et très dangereux dans le cas contraire on tolère la valeur de 5%

Compte tenu des résultats, la méthode est fidèle.

**3-3-1-D/ ETUDE DE L'EXACTITUDE:**

Les résultats sont issus de ceux de la fidélité

Jour/Opérateur J/M	J1/OP1 Intraday	J2/OP2 Interday	J1/OP1 Intraday	J2/OP2 Interday
Airs du pic TATP	6,74144E6	6,65149E6	6,40045E6	6,42591E6
	6,93738E6	7,19583E6	7,16754E6	7,26763E6
	6,90945E6	7,04454E6	6,89731E6	7,10945E6
	7,32614E6	7,20732E6	7,40945E6	7,17888E6

Pourcentage de Récupération PR	Limite Inférieure Li	Limite Supérieure Ls	Exactitude
101,26	101,25	101,28	1,37

**Tableau N°10** : Les résultats de l'exactitude

**Normes** : Exactitude < 2.5% donnée par le logiciel Origin 1.0

$$Li < PR < Ls \text{ donc } 101,25 < 101,26 < 101,28$$

Li : limite inférieure

Ls : Limite supérieure

Pr : pourcentage de récupération

D'après les résultats obtenus on conclut que la méthode est exacte.

### 3-3-1-E/ ETUDE DU SEUIL DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION DU TATP:

➤ Détermination de la limite de détection : L.O.D

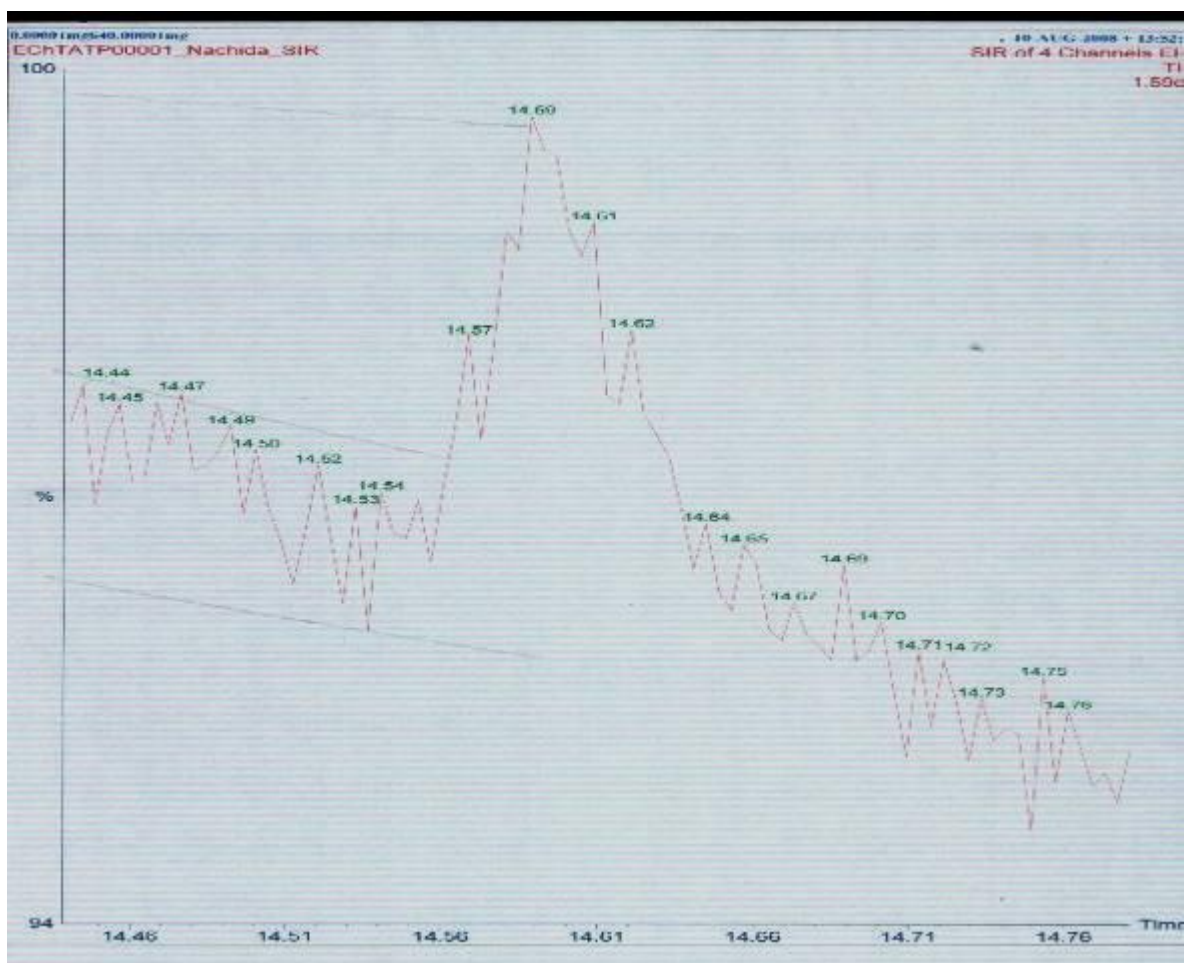
La limite de détection correspond à la plus petite quantité injectée de l'analyte dont la hauteur du pic est égale à trois fois le bruit de fond. Elle est différente pour chaque composé et dépend généralement de la sensibilité de l'appareil.

La L.O.D pour le TATP est estimée à  $3.9 \cdot 10^{-6} \text{mg ml}^{-1}$  (avec un rapport : signal/bruit de fond  $R \sim 3$ ).

➤ Détermination de la limite de quantification : LOQ

La limite de quantification correspond à la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée selon la méthode envisagée.

La LOQ est estimée à  $10^{-5} \text{mg/ml}$  ou  $10 \text{pg}/\mu\text{l}$  donc de l'ordre du PPb



**FigureN° 12:** Le bruit de fond de l'équipement avec la plus faible concentration du TATP injecté  $10^{-5} \text{mg/ml}$

Hauteurs Noise	Moyenne noise	LOQ mg.mL <sup>-1</sup>	Hauteur LOQ	LOD mg.mL <sup>-1</sup>
4,7	3,15455	10 <sup>-5</sup>	16.2	3,9.10 <sup>-6</sup>
4,5				
3,8				
3,1				
1,8				
2,6				
1,5				
3,4				
3,2				
3,1				
3				

**Tableau N°11** : Limite de détection et de quantification du TATP

Les hauteurs des pics du bruit de fond sont calculées à partir du graphe **Figure N°12** et la moyenne des bruits de fond qui est 3.154, entre dans le calcul des limites de détection et de quantification LOD et le LOQ

### **3-3-2- Discussion des résultats :**

Les résultats des paramètres de validation effectués (spécificité, linéarité, fidélité intermédiaire, exactitude, limite de détection et de quantification) interprétés par le logiciel des statistiques « Origin 7.0 » ont aboutis à des valeurs très acceptables et dans les normes.

On conclue ainsi que la méthode d'analyse du TATP à l'état liquide et vapeur par la chromatographie gaz couplé au spectromètre de masse est validée.

## **4- TECHNIQUES D'ANALYSE DE NITRATE D'UREE (UN):**

### **4-1/ MATERIELS ET METHODES**

#### **Liste des accessoires et réactifs utilisés**

- Pipettes pasteur stériles
- Entonnoir
- Agitateur
- Déminéraliseur de marque Easypur RODI
- Chromosorb G-HP granulométrie 100/120 mesh de Applied Science
- Para-aminodimethylbenzalehyde (PDMAB)
- Réactif de Nessler
- Réactif de Griess
- Urée récupérée des engins explosifs neutralisés

#### **Liste des produits utilisés**

- Ethanol pour analyse (Merck, Germany)
- Acetone pour analyse (Merck, Germany)
- Dimethylsulfoxyde DMSO
- Nitrates d'ammonium
- Nitrates de potassium
- Nitrates de sodium
- Dichloromethane
- Acide fort  $H_2SO_4$  à 11mM pour les cations
- Base forte NaOH à 30mM pour les anions
- Eau ultra pur

Plusieurs techniques d'analyse sont proposées pour l'étude de UN, parmi elles on a les tests de coloration, les méthodes chromatographiques et spectroscopiques.

### **4-2-ANALYSES COLORIMETRIQUES :**

#### **4-2-1- TEST DE DISSOLUTION :**

Le nitrate d'urée après explosion est très difficile à détecter car en présence d'eau il est immédiatement décomposé en urée et acide nitrique. Les recherches ont été orientées vers les solvants qui ne solubilisent pas ou moins les UN et le laissent sous sa forme associée UN et non dissociée urée + acide nitrique.

Le test de dissolution a été mis en évidence par plusieurs solvants (eau, acétone, méthanol, éthanol, DMSO) la présence de UN a été testée par la réaction avec le réactif p-dimethyl aminobenzaldehyde PDMAB. [9]

200µl de chaque solvant sont rajoutés à 10mg de NU (échantillon de saisie), bien agiter les tubes et révéler la présence de UN avec le réactif PDMAB.

Solvants utilisés	Solubilité (mg/ml)	Réaction avec PDMAB
-Eau	50	Négative
-Acétone	10	positive
-méthanol	25	positive
-Ethanol	25	positive
-DMSO	50	positive
-Acétone:eau (1:1)	50	positive

**Tableau N°12** : La solubilité de UN avec les différents solvants

**4-2-1-A/ RESULTATS:**

Après les différents tests on a conclu que l'acétone est le meilleur solvant d'extraction qui permet au UN de rester sous sa forme associée et cette présence de UN est révélée par le réactif PDMAB qui donne une couleur jaune foncée.



**Photo N°20** : Le test de dissolution et la présence de UN révélée par le réactif chimique PDMAB (Couleur jaune test positif)

#### **4-3- ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES:**

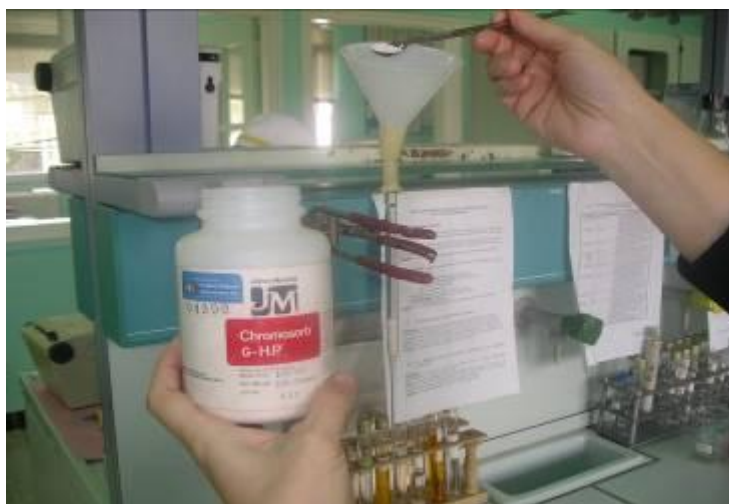
##### **4-3-1- CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE :**

Après explosion les débris explosifs récupérés sur la scène de crime, contiennent en plus des explosifs d'autres produits contaminants tels que graisses, plastiques etc.... qui peuvent gêner énormément le processus de séparation, de détection et d'identification de l'explosif ce qui nous conduit vers l'utilisation d'une bonne méthode d'extraction. Dans ce but plusieurs adsorbants ont été testés afin de déterminer le meilleur adsorbant parmi les trois (florisil 60/100mesh, silicagel 0.06-0.2mm, chromosorb G-HP 100/120mesh).

##### **Mode opératoire**

On remplit une colonne en verre (pipette pasteur) d'un adsorbant (1cm de longueur) et on le conditionne en faisant passer les différents solvants dans l'ordre acétone puis dichloromethane et en dernier l'hexane.

100mg de cristaux de UN (échantillon de saisie) sont mis à la surface de l'adsorbant et on procède à l'extraction en faisant passer 2ml de chacun des solvants hexane et dichloromethane qui sont éliminés par contre les 100ml d'acétone sont récupérés et évaporés à sec sur une plaque chauffante et la présence de UN dans l'extrait sec est déterminée par FTIR.



**Photo N°21:** Extraction de UN par chromatographie sur colonne

##### **4-3-1-A/ RESULTATS :**

Les différents adsorbants testés pour l'élution de UN par les solvants s'avèrent décomposer le nitrate d'urée juste après son passage à travers la colonne et seul l'adsorbant chromosorb G-HP qui ne décompose pas ou très peu UN et permet son élution seul sans les interférents.

#### 4-3-1-B/ ETUDE D'UN CAS REEL:

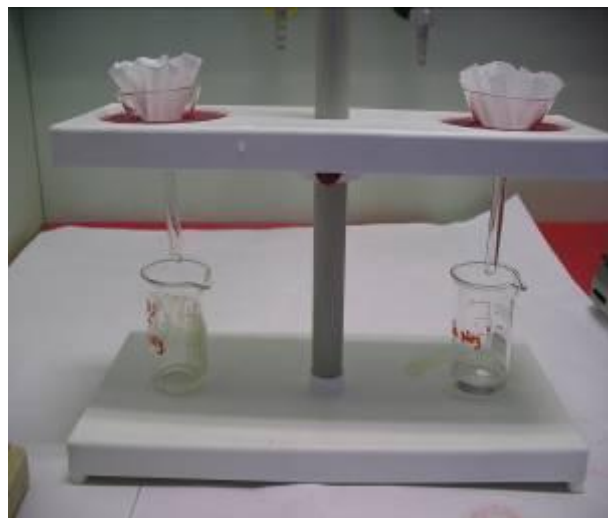
Les prélèvements récupérés de la deuxième simulation à l'explosif à base de nitrate d'urée sont acheminés au laboratoire pour le triage où les débris métalliques du détonateur sont séparés de la terre qui subira à son tour un tamisage très fin afin d'homogénéiser notre échantillon qui est prêt pour les extractions et les différentes analyses.

L'extraction de UN à partir de l'échantillon terre se fait par l'acétone à chaud, le résidu sec est passé sur chromosorb G-HP et l'identification se révèle par le réactif PDMAB et par FTIR.

**Remarque :** Un échantillon de terre témoin (terre prélevée d'un jardin) a subi les mêmes étapes d'analyse que la terre après explosion.



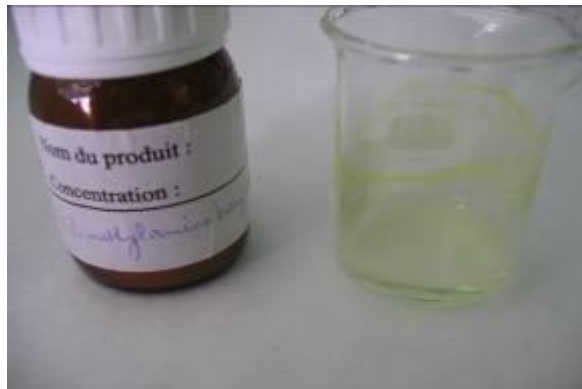
**Photo N°22:** Les prélèvements récupérés du cratère sont soumis au triage



**Photo N°23:** Tamisage du prélèvement puis extraction de UN par acétone chaude à partir des débris métalliques et de la terre pour subir à la fin la filtration

L'étape d'évaporation à sec est suivie par l'identification de UN et confirmer sa présence dans nos échantillons de terre et de débris métalliques d'où une partie du résidu sec est reprise par l'acétone en ajoutant une quantité infime du réactif para-diméthylaminobenzène PDMAB qui en présence de UN vire vers la couleur jaune; par contre la partie restante du résidu est analysée par FTIR/microscope dont le spectre révèle la présence ou l'absence de UN dans le prélèvement.

**Remarque :** L'échantillon de terre témoin passe par les mêmes étapes d'extraction, d'identification, de révélation par le réactif PDMAB et par FTIR.



**Photo N°24:** Identification de UN par le réactif PDMAB (réaction positive)

#### 4-4- ANALYSES SPECTROSCOPIQUES:

##### 4-4-1-INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER COUPLE AU MICROSCOPE OPTIQUE: (Principe décrit en annexe)

##### 4-4-1-A/ APPAREILLAGE ET METHODES :

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

Appareillage: Microscope FT/IR de marque Perkin Elmer

Modèles :

Logiciels :

Spectromètre: Spectrum One

Spectrum

Microscope : Auto image

Auto image

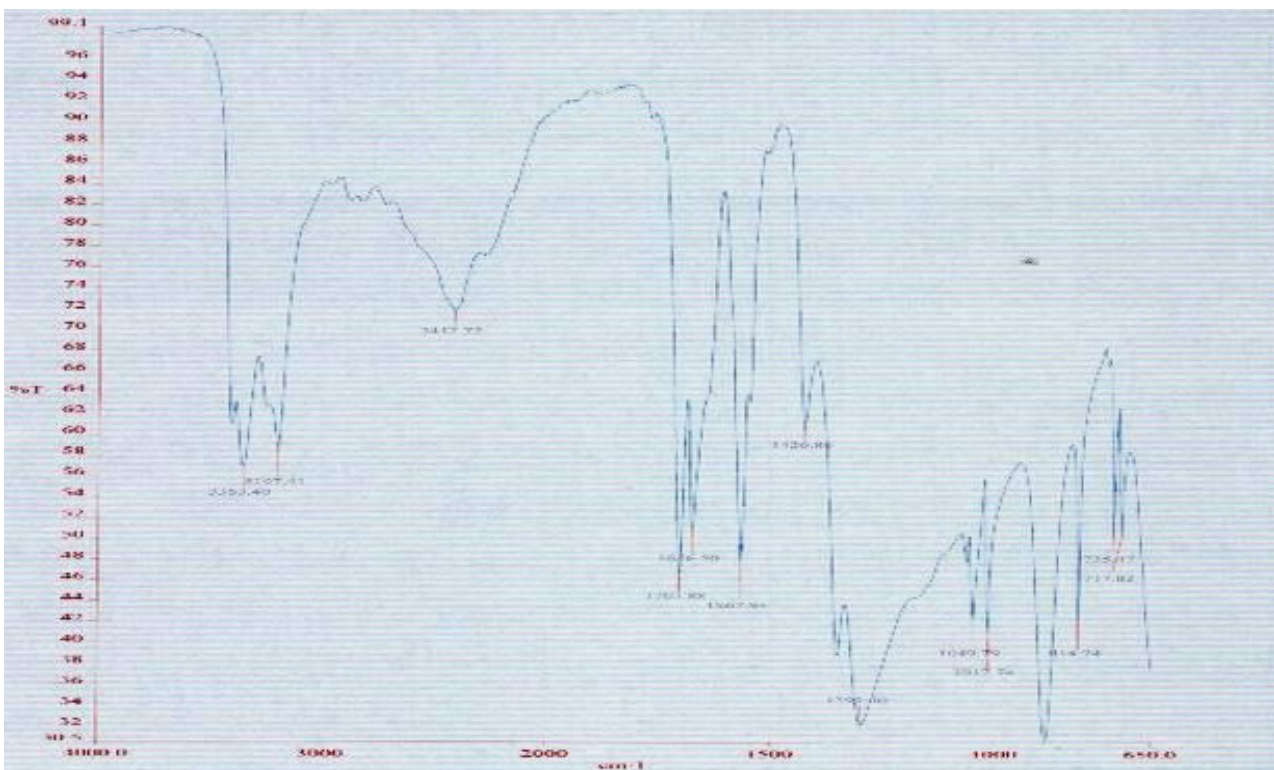
Technique : Transmission sur pastille KBr

Résolution : 2  $\text{cm}^{-1}$

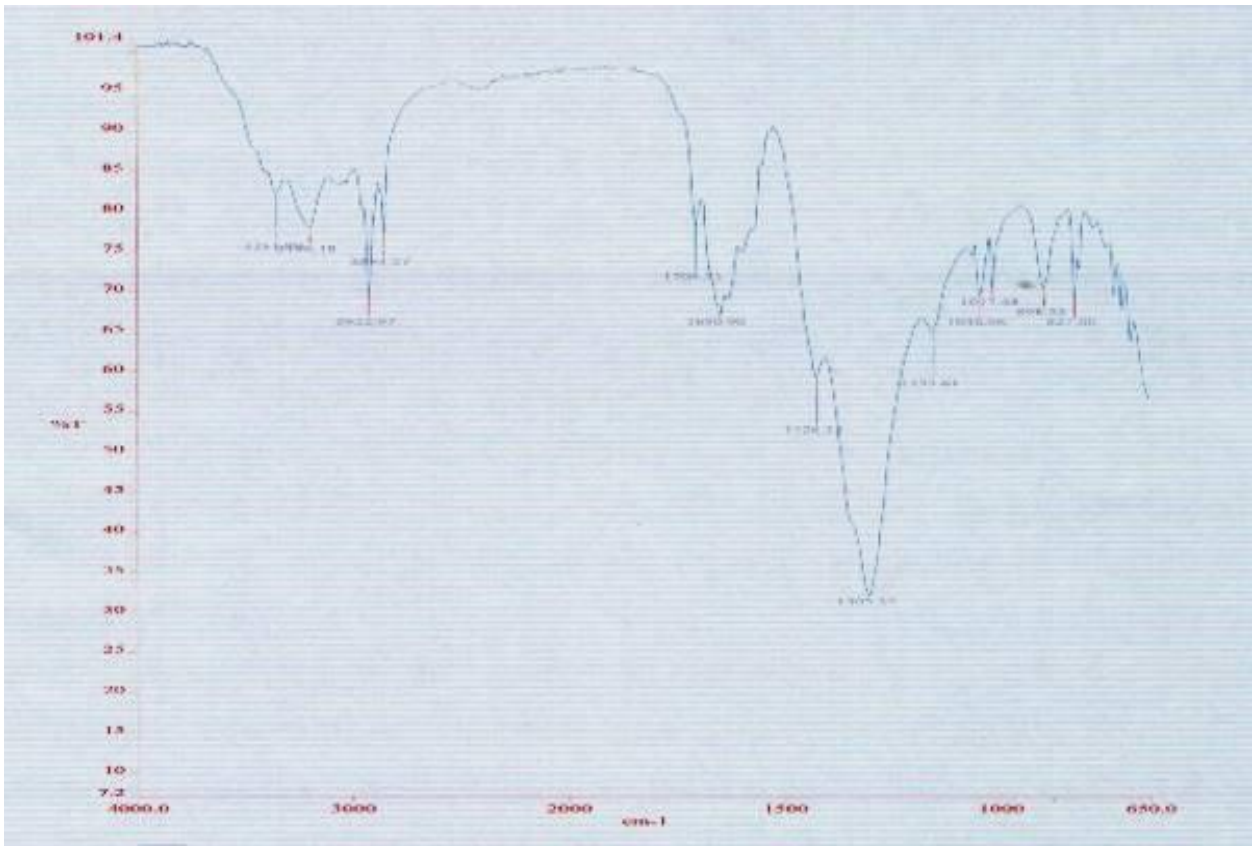
Gamme : 4000 - 750  $\text{cm}^{-1}$

Ouverture : 100

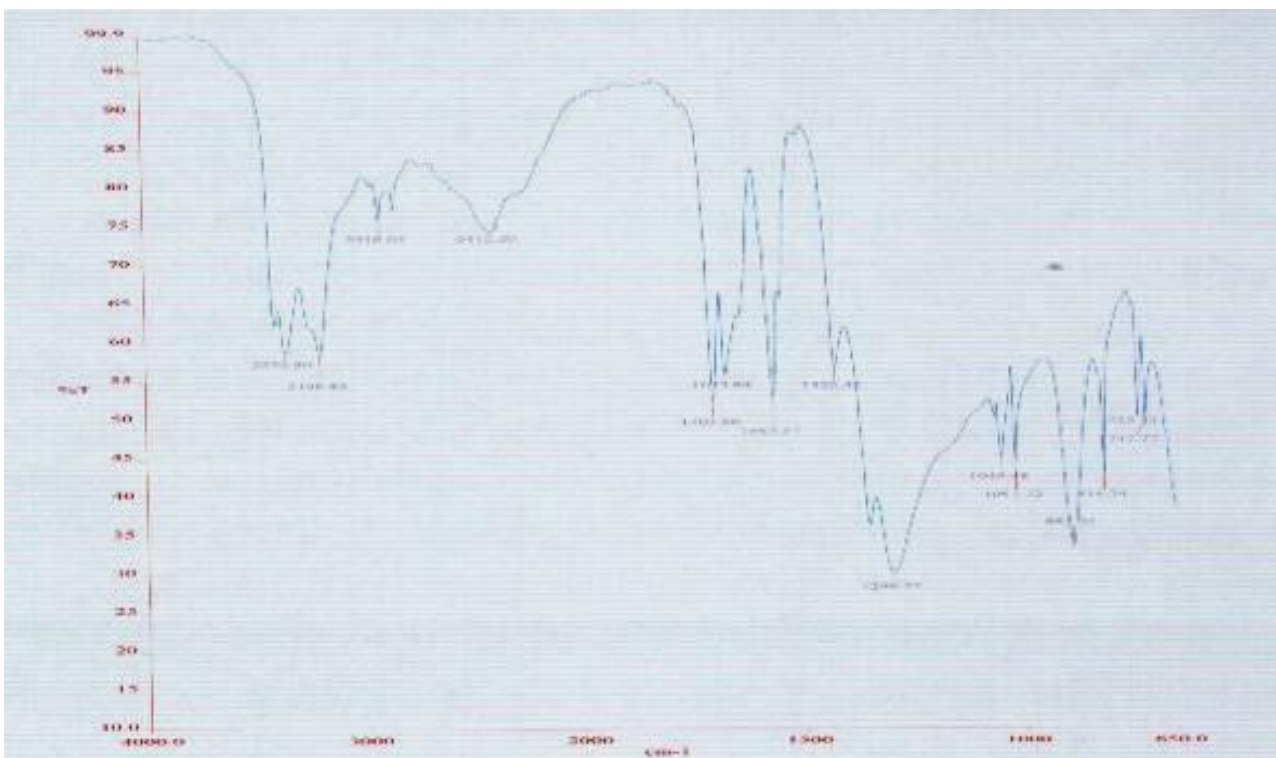
Les prélèvements de la terre après explosion et de la terre témoin sont soumis à l'extraction par acétone chaude et purification sur chromosorb G-HP et on a aboutis aux résultats ci-après.



**FigureN° 13:** Spectre FTIR du témoin Nitrate d'urée



**FigureN° 14:** Spectre FTIR de UN après extraction par acétone chaude à partir de la terre prélevée au niveau foyer de l'explosion



**FigureN° 15:** Spectre FTIR de UN mélangée au NA après extraction par acétone chaude à partir d'une terre chargée

#### **4-4-1-B/ RESULTATS :**

La spectrophotométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier a confirmé la présence de UN dans le prélèvement de la terre de simulation à l'explosif après les étapes de l'extraction par l'acétone chaude et de purification par le chromosorb G-HP. Cette technique est spécifique pour UN car en présence de NA on ne remarque aucune interférence sur le spectre.

#### **4-4-2-. LE CHROMATOGRAPHE IONIQUE: (Principe décrit en annexe)**

#### **4-3-2-A/ APPAREILLAGE ET METHODES :**

**Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :**

##### **Appareillage :**

Chromatographe ionique de marque DIONEX série ICS3000  
DéTECTEUR conductivimétrique P/N 061830  
Logiciel de pilotage Chroméléon  
Passeur d'échantillon AS40 pour ICS3000

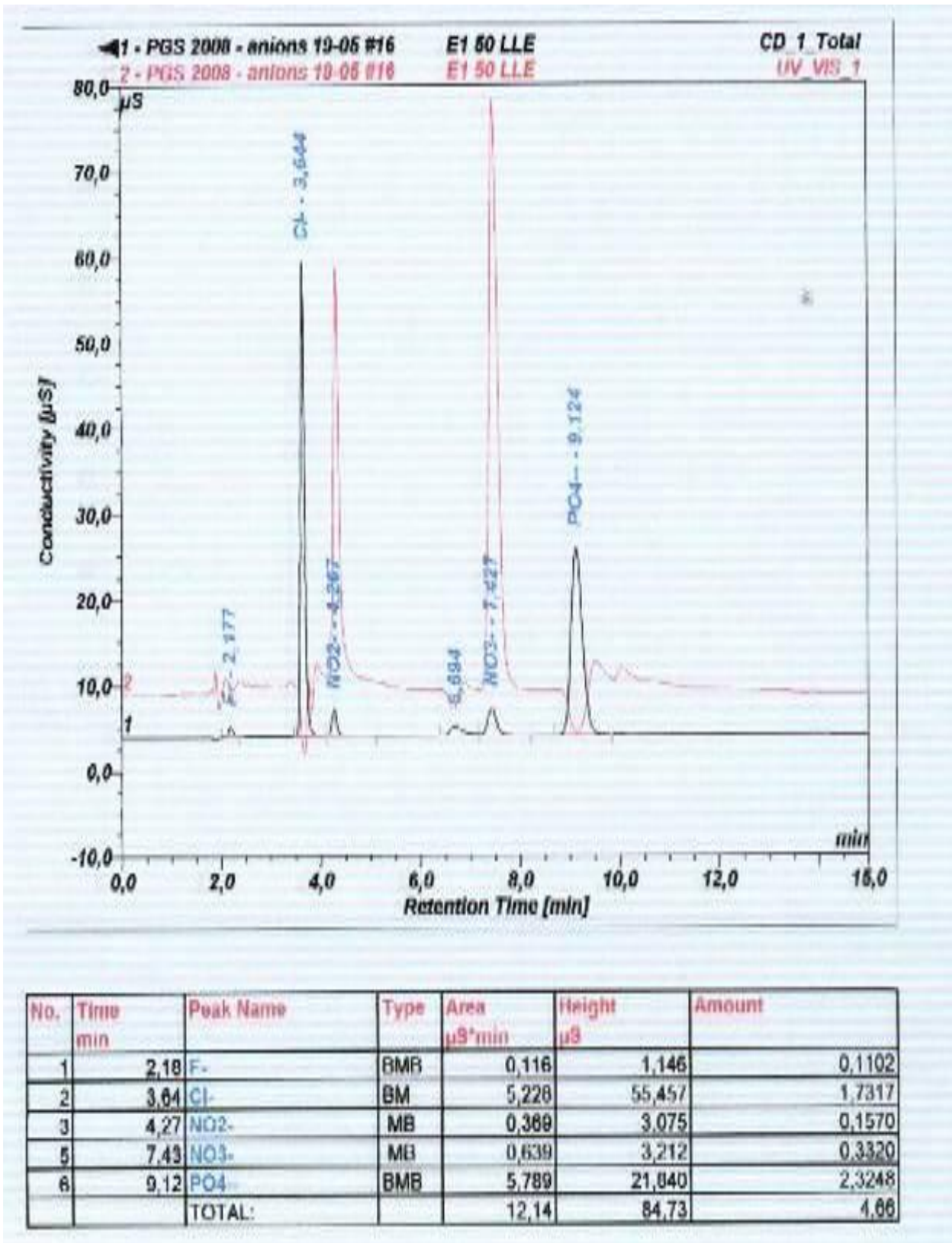
##### **Pour la détection des cations :**

**Colonne :** Ion Pac CS12A Analytical (4x250mm)  
**Eluant :** Acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 11 mM  
**Eluant flow rate :** 1.0 ml/min  
**Température :** ambiante  
**Détection :** par conductimètre (CD25)  
**Suppresseur :** auto-générateur pour cations (CSRS ULTRA II 4mm)  
**Applied current :** 100 mA  
**Volume d'injection :** 25µl  
**Storage solution :** Eluant

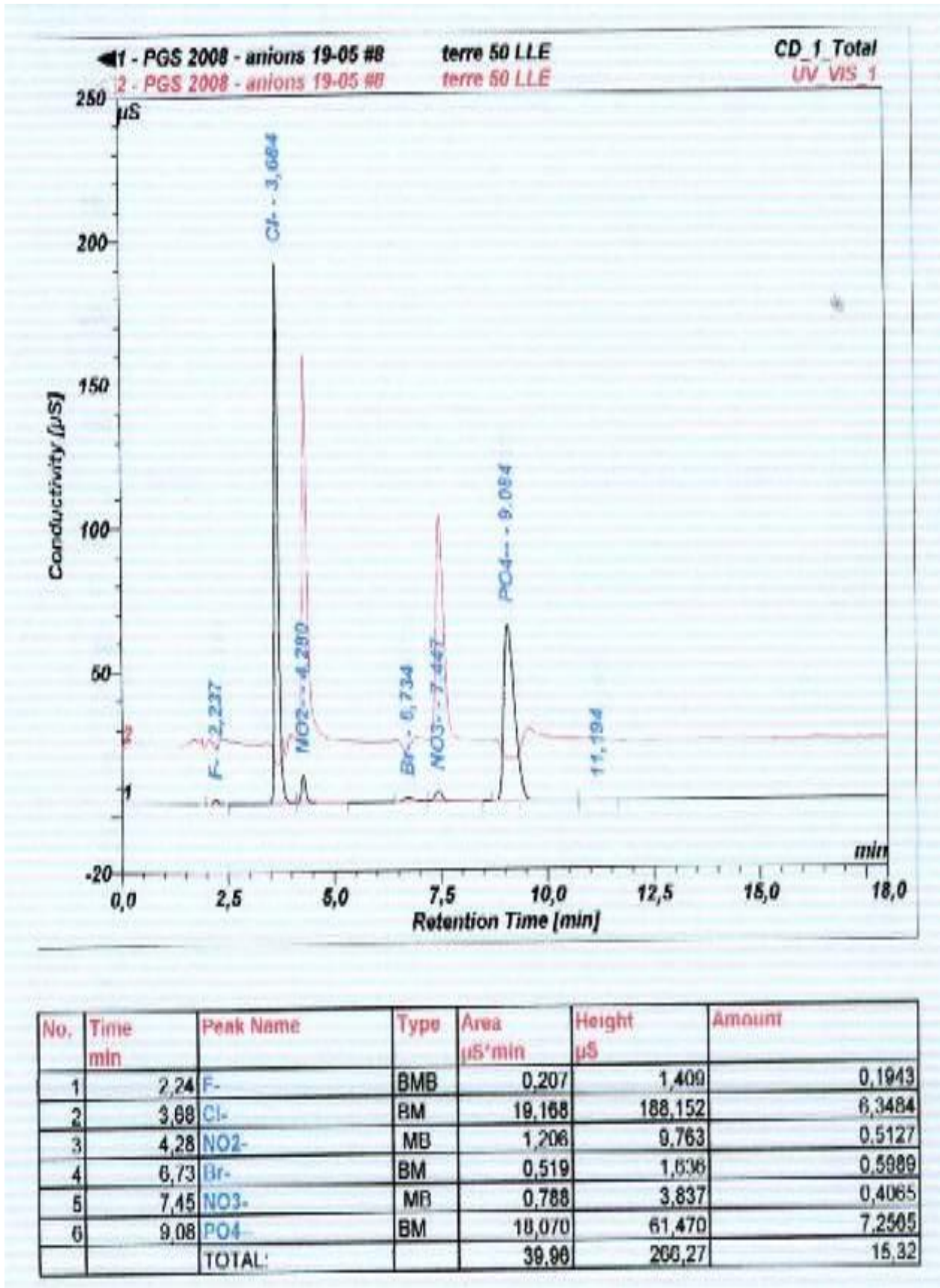
##### **Pour la détection des anions**

**Colonne :** Ion Pac AS11-HC Analytical (4x250mm)  
**Eluant :** NaOH base forte à 30 mM  
**Eluant flow rate :** 1.5 ml/min  
**Température :** 30°C  
**Détection :** par conductimètre (CD25)  
**Suppresseur :** auto-regénérateur pour anions (ASRS ULTRA II 4mm)  
**Applied current :** 100 mA  
**Volume d'injection :** 25µl  
**Storage solution :** Eluant

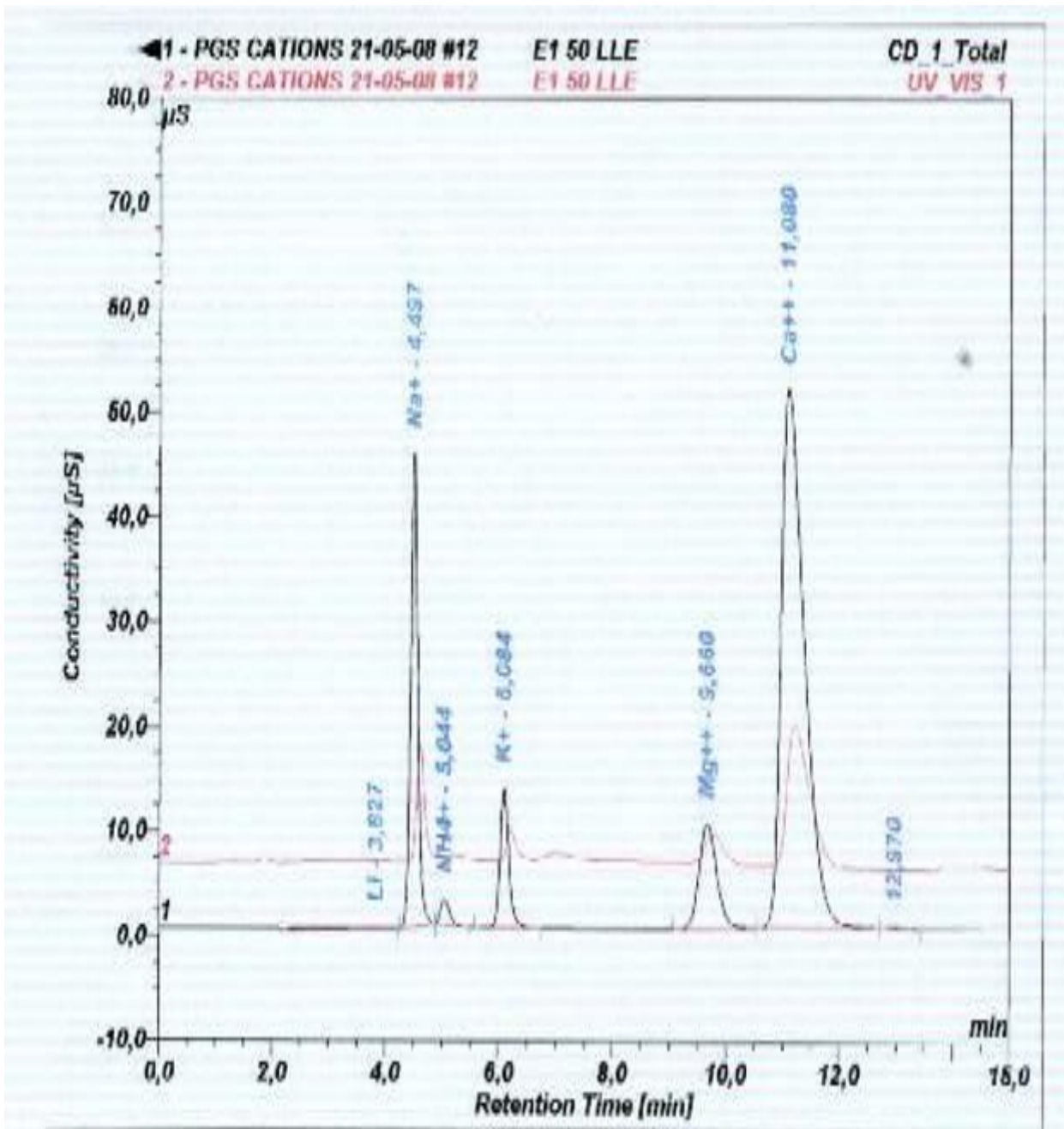
Les échantillons de terre témoins et après explosion sont soumis à une recherche anionique et cationique par la chromatographie ionique et les résultats sont donnés ci-après.



FigureN° 16: Chromatogramme des anions de l'échantillon de la terre témoin

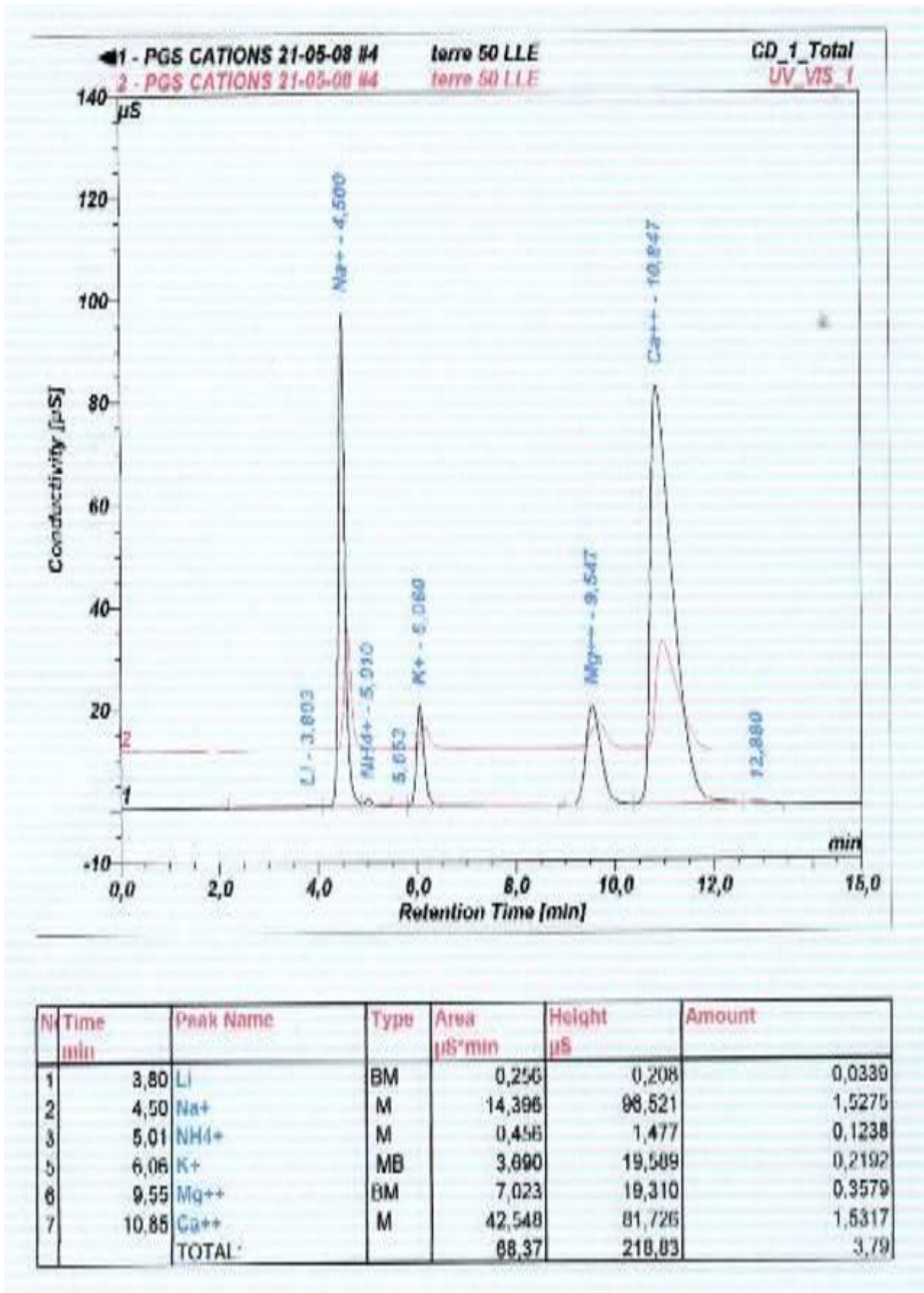


FigureN° 17: Chromatogramme des anions de l'échantillon de la terre après explosion



N°	Time min	Peak Name	Type	Area µS*min	Height µS	Amount
1	3,83	Li	UM	0,220	0,138	0,0301
2	4,50	Na+	M	6,737	45,333	0,7148
3	5,04	NH4+	M	0,622	2,814	0,1687
4	6,00	K+	MB	2,440	13,310	0,1440
5	9,60	Mg++	Ru	3,626	9,996	0,1048
6	11,08	Ca++	UM	24,530	51,479	0,8833
		TOTAL:		38,19	123,08	2,13

FigureN° 18: Chromatogramme des cations de l'échantillon de la terre témoin



FigureN° 19: Chromatogramme des cations de l'échantillon de la terre après explosion

#### **4-4-2-B/ RESULTATS D'ANALYSE :**

Les échantillons de terre récupérés après explosion sont injectés dans le chromatographe ionique dans les conditions opératoires citées plus haut, les résultats d'analyse concernant la recherche des anions et des cations dans l'échantillon a révélée la présence d'une série d'éléments cationique et anionique ce qui montre la non fiabilité de la technique car la terre au préalable contient beaucoup d'éléments minéraux (anions et cations) ce qui cause une interférence énormes avec nos résultats d'analyse même en se basant sur la quantité du pourcentage d'absorbance donnée par l'appareil.

La chromatographie ionique peut être utilisée dans l'identification des poudres explosives neutralisées, mais après explosion il est recommandé de travailler sur d'autres supports ou matrices que la terre.

## CONCLUSION :

Les deux explosifs choisis pour thème de notre mémoire de recherche à savoir le triacetone triperoxide (TATP) et le nitrate d'urée (UN) utilisés dans les attentats à l'explosif à cause de la facilité de préparation et la disponibilité des substances entrant dans leurs fabrication sur le marché algérien.

-En post explosion ces deux explosifs posent un énorme problème de détection et d'identification, et comme généralement, une explosion n'est jamais totale alors on a essayé d'employer des techniques performantes reprises de la bibliographie afin de les détecter.

-Concernant le TATP, dans le cas où l'engin est neutralisé la bibliographie nous a proposé plusieurs techniques de détection et d'identification à savoir

- La détection par GC/MS pour l'injection liquide et GC/MS/HS pour la vapeur. quant à l'identification elle se fait par la librairie spectrale.
- Le FTIR/microscope dans ce cas le spectre est comparé au témoin de la bibliothèque;

-En post explosion, si le prélèvement se fait instantanément après l'explosion au niveau du foyer, récupéré dans des bocaux stériles et hermétiques puis injecté par une seringue à gaz en head space GC/MS on aura une très forte chance de détecter le TATP et de l'identifier par la bibliothèque spectrale. (Comme démontré avec le prélèvement récupéré dans les simulations faites à Sidi Moussa)

-Pour ce qui est de nitrate d'urée et si l'engin est neutralisé les techniques utilisées pour identifier la poudre (UN) sont

- Le FTIR/Microscope, le spectre obtenu est comparé au témoin de la bibliothèque

En post explosion quand la charge explosive est à base de UN, les techniques et les équipements utilisés pour détecter et identifier cet explosif sont

- La chromatographie ionique qui détecte uniquement les nitrates
- Les réactions colorées qui détectent UN par le réactif p-diméthyl aminobenzène qui vire vers la couleur jaune en présence de UN mais le seuil de détection reste limité
- Le FTIR qui identifie UN après extraction sur chromosorb G-HP (comme prouvé dans les simulations)

Dans notre travail on a essayé de nous pencher vers le domaine d'assurance qualité qui est d'une grande nécessité scientifique, économique et juridique, fondée sur l'application de la norme ISO/CEI 17025, impliquant la rédaction de « procédures qualité » depuis l'accueil du scellé à la validation des résultats d'analyses puis au rapport d'expertise adressé aux services requérants.

Dans ce contexte on a abouti à une tentative de validation d'une méthode qualitative par GC/MS et GC/MS/HS en vérifiant chacun des paramètres:

- La spécificité,
- La fidélité de la méthode qui comporte la répétabilité et la fidélité intermédiaire,
- L'exactitude,
- Le seuil de détection,
- La robustesse.

On a conclu que les paramètres de la validation calculés par le logiciel statistique 7.0 ont présentés des résultats corrects et satisfaisants.

### **PERSPECTIVES :**

Toutes les publications relatives à la détection et l'identification des deux explosifs TATP et UN préconisent la technique chromatographique LC/MS pour le TATP et la LC/MS/MS en mode APCI négatif pour le UN. Notre laboratoire vient d'acquérir l'équipement LC/MS/MS, les recherches pourront s'orienter vers l'analyse des deux explosifs à l'état de traces en post-explosion par l'utilisation de cet appareillage.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

[1] : **OLAS Office Luxembourgeois d'Accréditation et de Surveillance**, Guide sur la vérification et la validation des méthodes d'essais et d'étalonnage selon l'ISO/CEI 17025 (2007/02) - Version 03 - page 1/8

[2] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Peroxyde\\_d%27ac%C3%A9tone](http://fr.wikipedia.org/wiki/Peroxyde_d%27ac%C3%A9tone)  
Catégories: Peroxyde organique | Explosif Catégories cachées: Chimieboxes à maintenir | Portail:Chimie/ Articles liés

[3] : **J.Gleize**, Caractérisation par chromatographie sur couche mince à haute performance de résidus d'explosifs après attentat. Laboratoire central de la préfecture de police de Paris.

[4] : **L. Medard**, Les explosifs occasionnels, Tome 2 (1987) 530.

[5]: Le guide de l'instructeur délivré par le Département of criminal police laboratories bomb disposal land investigation unit Turkey, (2004).

[6] :Retrieved ;from »[http://en.wikipedia.org/wiki/Explosive\\_material#High\\_explosive](http://en.wikipedia.org/wiki/Explosive_material#High_explosive)  
Hidden categories: Articles lacking in-text citations | Articles needing additional references from September 2007 | All articles with unsourced statements | Articles with unsourced statements since March 2008

[7]: **A.Stambouli, A.El Bouri, T.Bouayoun, and M.A.Bellimam**, Headspace-GC/MS detection of TATP traces in post-explosion debris, Forensic Science International 146 (2004) S191-S194.

[8]: **M.E. Sigman, C.D.Clark, R.Fidler, C.L.Geiger, and C.A.Clausen**, Analysis of triacetone triperoxide by gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography/tandem mass spectrometry by electron and chemical ionization, rapid communications in mass spectrometry 20 (2006) 2851-2857.

[9]: **J.Almog, G.Burda, Y.Shloosh, T.Tamiri** Recovery and detection of Urea Nitrate in traces, *J. Forensic Sci*, (2007) Vol 52 N°6 1284-1290

[10]: **N. Lemberger, J.Almog**, Structure elucidation of dyes that are formed in the colorimetric detection of the improvised explosive urea nitrate, *J. Forensic Sci*, (2007) Vol 52 N°5 1107-1109.

[11] : **Nina Levy - Strauss**, pour Guysen International news Un spray contre le terrorisme Novembre (2007)

- [12]: Egan, GL, Mount, KH, Miller, ML, and McDonald, JG, GC/MS Analysis of Organic peroxide explosives. 8th International Symposium on the analysis and detection of explosives, 544-547, (2004). 6-6-2004. Ref type: Conference Proceeding.
- [13]: Ramsus Schulte-Ladbeck, Peter Kolla and Uwe Karst Trace analysis of peroxide-based explosives *Anal. Chem.* (2003), 75, 731-735
- [14]: X.M.Xu AM. Van de craates, E.M.Kok, and P.C.A.M de Bruyn. Trace analysis of peroxide explosive by high performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry (HPLC-APCI-MS/MS) for forensic application, *Journal of forensic sciences* 49 (2004) 1230-1236.
- [15]: J.C.Oxley, JOL.Smith, K.Shinde, and J.Moran, Determination of the vapour density of triacetone triperoxide (TATP) using a gas chromatography headspace technique, *Propellants Explosives Pyrotechnics* 30, (2005), 127-130.
- [16]: F.Dubnikova, R. Kosloff, Zeiri, and E.Keinan, Decomposition of triacetone triperoxyde (TATP) is an entropic explosion, *J of the American Chemical Society* 127 (2005) 1146-1159.
- [17]: R. Schulte-Ladbeck, A.Edelmann, G.Quintas, B.Lendl and U.Karst, Determination of peroxide-Based Explosives Using Liquid Chromatography with On-Line Infrared Detection, *Anal. Chem.* 78 (2006) 8150-8155.
- [18]: F.Dubnikova, R. Kosloff, Zeiri, Karmas, Novel approach to the detection of triacetate triperoxyde (TATP), its structure and its complexes with ions, *J.Phys. Chem. A* 106 (19) (2002) 4951-4956.
- [19]: G.A Buttigieg, A.KKnight, S. Denson, Pommier, M.B.Denton, Characterization of the explosive triacetate triperoxide and detection by ion mobility spectrometry, *Forensic Sci. Int.* 135 (2003) 53-59.
- [20]: Svatopluk Zeman, et al, Some properties of explosive mixtures containing peroxides Part I. Relative performance and detonation of mixtures with triacetate triperoxide. *Journal of hazardous Materials* (2007), 1-7

- [21]: Svatopluk Zeman, et al, Some properties of explosive mixtures containing peroxides Part II. Relation between detonation parameters and thermal reactivity of the mixtures with triacetate triperoxide. *Journal of hazardous Materials* (2007)
- [22]: C.Mullen, D.Huestis, M.Coggiola, and H.Oser, Laser photoionization of triacetate triperoxide TATP by femtosecond and nanosecond laser pulses *International Journal of Mass Spectrometry* 252. (2006) 69-72.
- [19]: X.M.Xu, A.M.van de Craats, E.M.Kok, and P.C.A.M de Bruyn, Trace analysis of peroxide explosives by high performance liquid chromatography - atmospheric pressure chemical ionization - tandem mass spectrometry (HPLC-APCI-MS/MS) for forensic applications, *Journal of Forensic Sciences* 49 (2004) 1230-1236
- [24]: A. Crowson and M.Beardah, Development of an LC/MS method for the trace analysis of hexamethyenetriperoxidediamine (HMTD), *Analyst* 126 (2001) 1686-1693.
- [25]: L.Widmer, S.Watson, K.Schlatter, and A.Crowson, Development of an LC/MS method for the trace analysis of triacetone triperoxide (TATP), *Analyst* 127 (2002) 1627-1632.
- [26]: Ramsus Schulte-Ladbeck, Peter Kolla and Uwe Karst, Determination of Peroxide-Based explosives using liquid chromatography with on-line Infrared detection *Anal. Chem.* 2006, 78, 8150-8166
- [27] : F.Dubnikova, R.Kosloff, J.Almog, Y.Zeiri, R.Boese, H.Itzhaky, A.Alt, and E.Keinan, Decomposition of triacetate triperoxide is an Entropic Explosion, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 1146-1159.
- [28]: R.I.Hiyoshi, J.Nakamura, and T.B.Bill, Thermal Decomposition of Organic Peroxides TATP and HMTD by T-jump/FTIR Spectroscopy, *Propellants Explosives Pyrotechnics* 32 (2007) 127-134.
- [29] : S.Caldera, D.Gardebas, F.Martinez, and S.P.Khong, Organic explosives analysis using on column-ion trap EI/NICI GC/MS with an external source, *Journal of forensic Sciences* 49(2004) 1005-1008.

- [30]: R.I.Hiyoshi, J.Nakamura, and T.B.Bill, Thermal Decomposition of Organic Peroxides TATP and HMTD by T-jump/FTIR Spectroscopy, *Propellants Explosives Pyrotechnics* 32(2007) 127-134.
- [31] : S.Caldera, D.Gardebas, F.Martinez, and S.P.Khong, Organic explosives analysis using on column-ion trap EI/NICI GC/MS with an external source, *Journal of forensic Sciences* 49(2004) 1005-1008.
- [32]: J.M.Peter, K.G.Furton, and J.R.Almiral, Gas chromatography positive chemical ionization and tandem mass spectrometry for the analysis of organic high explosives, *Talanta* 67 (2005) 430-436.
- [33]: J.A.Mahis and B.R.Mccord, The analysis of high explosives by liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry; multiplexed detection of negative ion adducts. *Rapid Communication in mass spectrometry* 19 (2005) 99-104.
- [34] : Almog J, Klein A, Tamiri T, Shloosh Y, Abramovitch Bar *S.J Forensic Sci* (2005); 50 :582 DOI : 10.1520/JFS2004278.
- [35] : Tamiri T, Abramovich Bar Sonenfeld D, Ashdat L. Proc. 7th, Int.Symp.Analysis and detection of Explosives, Edinburgh, UK, June (2001); 192-202.

# ***ANNEXES***

***TECHNIQUES ANALYTIQUES***

***1/GCMS***

***2/MICROSCOPIE/FTIR***

***3/CHROMATOGRAPHIE.. IONIQUE.***

## DESCRIPTIONS ET PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DES APPAREILS UTILISES

### 1 - LE CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE

Le rôle du chromatographe est de séparer les constituants d'un mélange. La chromatographie en phase gazeuse est réservée à l'analyse de composés relativement volatils et thermiquement stables. Le chromatographe en phase gazeuse est constitué de trois modules : un injecteur, une colonne capillaire dans un four et un détecteur. Le spectromètre de masse est actuellement le seul détecteur à fournir des informations structurales plus détaillées sur les composés séparés par chromatographie.

**REMARQUE** : Il convient de préciser que, dans le contexte particulier du couplage G.C/M.S, nombreux sont les utilisateurs qui privilégient le temps d'analyse au détriment de la séparation chromatographique car les co-élutions partielles de pics ne posent pas de problème, chaque pic chromatographique étant "intégré" à partir du courant d'un ion caractéristique de l'analyte.

#### 1-1- LE SPECTROMETRE DE MASSE :

Le spectromètre de masse permet l'identification et la quantification des analytes. Il existe de nombreux types de spectromètres de masse; tous ont en commun trois éléments : **une source, un analyseur et un détecteur**. Les spectromètres de masse équipés d'analyseurs dits "quadripolaires" représentent la très grande majorité des analyseurs utilisés en couplage GC-MS pour trois raisons principales : leur "vitesse de balayage" très élevée, leur coût raisonnable, leur facilité de maintenance. Ces spectromètres sont équipés de systèmes de pompage assurant un vide de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  mbar. La qualité du vide est un facteur déterminant pour l'analyse. Il s'agit d'évacuer les molécules résiduelles telles que l'azote, l'oxygène et l'eau atmosphériques ainsi que les molécules éluées du chromatographe qui, pour la plupart, n'auront pas été ionisées (les rendements d'ionisation sont très faibles) et qui pourraient polluer le spectromètre de masse. Il s'agit également de garantir le bon fonctionnement du filament et du multiplicateur d'électrons qui sont extrêmement fragilisés par une pression trop élevée.

La sensibilité du Clarus 500 de Perkin Elmer est d'environ 1 picogramme/microlitre, mais le mode SIM permet d'atteindre le femptogramme. Le full scan permet la recherche dans les bibliothèques spectrales de (Nist, Wiley, Pfleger et murrer).

## **1-2- DIFFERENTS MODES D'IONISATION :**

### **1-2-A/ IONISATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE (I.E):**

La production d'ions à de très faibles pressions à l'aide de courants électriques est au cœur de la spectrométrie de masse. Le bombardement direct de molécules analytes par des électrons est l'objet de l'impact électronique (EI), utilisant une énergie de 70 eV (\*). Cette valeur a été universellement choisie car elle dépasse largement celle requise afin d'ioniser et de fragmenter les molécules.

Par ailleurs, toutes les molécules pouvant être fragmentées par impact électronique, la spectrométrie de masse est donc une des rares méthodes universelles de détection et d'identification de composés et est largement utilisée dans le domaine analytique.

(\*): La valeur de 70eV est universelle car elle permet l'utilisation de la bibliothèque NIST, WILEY et PFLEGER afin d'identifier les molécules après leurs fragmentation par leurs masse (m/z).

### **1-2-B/ IONISATION CHIMIQUE (C.I) :**

La C.I est plus sélective que l'E.I car toutes les molécules éluées ne sont pas ionisées, ce qui peut constituer un avantage avec des échantillons particulièrement complexes.

### **PRINCIPE DE L'IONISATION CHIMIQUE POSITIVE (P.I.C.I) :**

Un gaz réactant est ajouté à la source à une pression d'environ 0.1 - 2 Torr (Environ 1000 fois plus élevée qu'en EI).

En ionisation chimique positive P.C.I, Les électrons du filament ionisent le gaz réactant en produisant les ions  $RH^+$ , ces ions  $RH^+$  réagissent avec les molécules analytes  $M$  afin de les ioniser en  $MH^+$ . Etant donné que les pressions de gaz réactant sont relativement élevées, il y'a production d'une variété d'ions réactants, suivant des mécanismes possibles variés.

Les ions  $MH^+$  obtenus en CI ont beaucoup moins d'énergie interne que les ions  $M^+$  produits par EI et se fragmentent donc beaucoup moins que ces derniers. Le spectre d'IC informe presque toujours sur le poids moléculaire de l'analyte alors que celui d'EI fournit plus d'informations structurales mais pas de certitude sur le poids moléculaire.

## **IONISATION CHIMIQUE NEGATIVE N.I.C.I:**

Un peu plus complexe à mettre en oeuvre, l'ionisation chimique négative ne sera pas abordée ici; elle est réservée à l'analyse de composés particulièrement électrophiles tels que certains halogénures et aromatiques.

## **2- MICROSCOPIE-INFRA-ROUGE /TRANSFORMEE DE FOURIER:**

**2-1- PRINCIPE:** L'appareillage utilisé permet de prendre le spectre de particules dont la taille et de l'ordre de la centaine de microns. Il s'agit d'un interféromètre infrarouge à transformée de Fourier couplé à un microscope optique. Cet équipement est composé :

- D'un spectrophotomètre FT/IR avec un détecteur TGS
- D'un microscope infrarouge avec un détecteur MCT
- D'une station informatique gérant l'ensemble et permettant aussi de travailler soit en mode spectrophotomètre soit en mode microscope.

La poudre comprenant le mélange est finement broyée, mélangée, puis observée sous microscope optique. Celui-ci révèle des hétérogénéités qui seront dispersées sur une pastille KBr. Cette dernière est posée sur un porte échantillon qui prendra place sur la table de travail (Angl : Stage) du microscope.

Après avoir acquis une image microscopique de l'échantillon, on marque plusieurs points et on effectue le balayage à l'aide de l'interféromètre.

### **2-2- DESCRIPTION DU SYSTEME FT-IR :**

La composante principale d'un interféromètre est un système (beamsplitter,) qui divise un rayon IR en deux et qui recombine ensuite les deux rayons produits après avoir introduit une différence de chemin optique entre les deux rayons. Ce rayon recombinaison passe alors à travers l'échantillon jusqu'au détecteur.

Quand les deux rayons sont recombinaison, un système d'interférences est obtenu en faisant varier le chemin optique. Un spectre classique mettant en relation le niveau d'énergie en fonction du nombre d'ondes par centimètre peut être obtenu à partir de l'interférogramme par le calcul mathématique de la transformée de Fourier.

## **2-3- DESCRIPTION DU SYSTEME AUTO-IMAGE.**

Le microscope Auto-image est conçu pour collecter des spectres à partir d'échantillons de très petite taille. Le microscope comprend une caméra vidéo qui permet d'obtenir une image agrandie de l'échantillon visualisée sur l'écran d'un ordinateur.

À partir de cette image, on peut observer, positionner (au moyen d'une plateforme mobile sur laquelle on place l'échantillon et qui peut se déplacer par pas minimum de  $1\mu$ ), et isoler un point intéressant. Le logiciel AutoIMAGE permet de contrôler les opérations effectuées par le microscope et de collecter les spectres d'échantillons. Les spectres peuvent être acquis en réflexion ou en transmission.

## **3- CHROMATOGRAPHIE IONIQUE**

### **3-1- PRINCIPE:**

La chromatographie ionique (CI) est une technique assez récente apparue dans les années 70 grâce à Small, Stevens et Bauman, elle sépare et analyse les espèces ioniques inorganiques ou organiques dans des mélanges complexes en solution.

Le domaine d'excellence de la CI est l'analyse des eaux, elle est très performante pour la détermination des anions et des cations inorganiques présents dans les eaux

La séparation des composés est assurée, comme dans tout système chromatographique, par la phase stationnaire qui, dans le cas de la CI est une résine échangeuse d'ions.

Cette phase stationnaire est un support solide comportant des groupements fonctionnels ionisés porteurs de charges électriques. (Positives et négatives) permettant la rétention des espèces dont on désire obtenir la séparation. On classe les groupes fonctionnels en deux catégories :

- Le groupement sulfonate  $SO_3^-$  pour les échanges de cations.
- Le groupement ammonium quaternaire  $NR_3^+$  pour les échanges d'anions

Ces groupements sont dits « forts » car leur capacité d'échange est constante et indépendante du pH

## LA DETECTION CONDUCTIMETRIQUE AVEC SUPPRESSEUR :

Le détecteur universel pour les substances ioniques est le conductimètre, c'est le mode le plus couramment utilisée. Il consiste à mesurer une variation de la conductivité des ions, proportionnelle à leurs concentrations. Il a l'avantage de détecter n'importe quelle substance ionique sauf l'eau, le méthanol et les acides faibles.

La détection conductimétrique avec suppresseur est la configuration réalisée et commercialisée par la firme DIONEX. Elle permet la détermination des ions organiques et inorganiques, en fixant le suppresseur entre la colonne de séparation et le détecteur, son rôle est de neutraliser la conductivité importante et gênante de la phase mobile (grande différence de volume) par rapport à celle de l'échantillon à analyser.

Les ions  $\text{OH}^-$  de l'éluant sont neutralisés par les ions  $\text{H}^+$  au cours de l'analyse anionique et de même pour l'analyse cationique les ions  $\text{H}^+$  de la phase mobile sont neutralisés par les ions  $\text{OH}^-$ . Nous avons alors formation de  $\text{H}_2\text{O}$  qui seule avec les ions de l'échantillon (positif ou négatif) passeront dans le conductimètre.

### Le système de chromatographie ionique se compose donc de

- Un éluant liquide anionique ou cationique ;
- Une pompe à haute pression ;
- Un injecteur d'échantillons (boucle d'injection);
- Une colonne de garde et une autre de séparation ;
- Un suppresseur chimique pour minimiser la conductivité de l'éluant et optimiser le signal d'analyse. Il est placé entre la colonne de séparation et la cellule du détecteur (appelé aussi colonne de neutralisation car il élimine les ions de l'éluant grâce à une membrane échangeuse d'ions);
- Une cellule de conductivité utilisée en CI pour sa sensibilité et sa robustesse, ce détecteur mesure la conductivité électrique due à la présence d'un soluté dans la phase mobile (la variation de conductance est proportionnelle à la concentration de l'analyte injecté dans l'éluant);
- Un système d'acquisition et d'exploitation des données.

## **Résumé:**

Les explosifs de fabrication artisanale sont les plus couramment rencontrés dans notre Laboratoire de Police Scientifique et Technique. Après explosion ces derniers sont difficiles à détecter et à identifier car ils sont à l'état de traces.

Dans ce travail nous avons choisi deux explosifs artisanaux : Le TriAcétone TriPeroxide (TATP) et le Nitrate d'Urée (UN) afin de permettre leur détection et leur identification car ils sont très difficiles à identifier après explosion.

Dans ce but les techniques d'analyses et d'identifications utilisés sont chromatographiques (GC/MS et GC/MS/HS), spectrophotométriques (FTIR) et réactions colorées avec le Para-aminodiméthylbenzaldéhyde (PDMAB).

Comme le domaine d'assurance qualité est d'une grande nécessité scientifique, économique et juridique, fondée sur l'application de la norme ISO/CEI 17025, on a procédé à une standardisation des méthodes d'analyses.

De plus, une validation d'une méthode qualitative par GC/MS et GC/MS/HS a été réalisée au cours de ce mémoire.

**Mots clés** : Triacetone Tripartite (TATP), nitrate d'urée (UN), GC/MS/HS, Micro-FTIR, Para-aminodiméthylbenzaldéhyde (PDMAB).

## **Summary :**

The explosives of artisanal manufacture are most usually met in our Laboratory of Scientific and Technical Police force. After explosion the latter are difficult to detect and to identify because they are with the state of traces.

In this work we chose two explosives artisanaux: TriAcétone TriPeroxide (TATP) and the Urea Nitrate (UN) in order to allow their detection and their identification because they are very difficult to identify after explosion.

To this end the techniques of analyses and identifications used are chromatographic (GC/MS and GC/MS/HS), spectrophotometric (FTIR) and coloured reactions with Para-aminodiméthylbenzaldehyde (PDMAB).

As the field of quality assurance of large is required scientific, economic and legal, based on the application of standard ISO/CEI 17025, we proceeded at the standardization of the methods of analyses.

Oreover, A validation of a qualitative method by GC/MS and GC/MS/HS has been realised during this memory.

**Keys words**: Triacetone Triperoxide (TATP), urea nitrate (UN), GC/MS/HS, Micro FTIR, Para-aminodiméthylbenzaldehyde (PDMAB).