

# EXPLOSIFS NITRÉS

## Substances mesurables

Nom	Formule brute	Masse molaire	N° CAS	VME (mg/m <sup>3</sup> )
EGDN (1,2-Ethanediol dinitrate) ou Nitroglycol	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	152,06	628-96-6	1
NG (1,2,3-Propanetriol trinitrate) ou Nitroglycérine	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	227,09	55-63-0	1
PETN (Pentaérythritol tétranitrite) ou Pentrite	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	316,14	78-11-5	
2,4-DNT ou 2,4-Dinitrotoluène	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	182,14	121-14-2	0,15**
2,6-DNT ou 2,6-Dinitrotoluène	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	182,14	606-20-2	0,05***
2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluène) ou Tolite	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	227,13	118-96-7	0,5
RDX (Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) ou Cyclonite	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	222,12	121-82-4	1,5
HMX * ou Octogène	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	296,16	2691-41-0	

\*(Octahydro-1,3,5,7-tétranitro-1,3,5,7-tétrazine)

\*\*Valeur américaine (TWA) déterminée pour l'ensemble des isomères (N° CAS : 25321-14-6)

\*\*\*Valeur allemande (TRK)

## Domaine d'application

Cette méthode s'applique aux explosifs nitrés présents dans l'atmosphère des lieux de travail sous forme gazeuse (nitroglycol ou EGDN, nitroglycérine ou NG, dinitrotoluène ou DNT et parfois trinitrotoluène ou TNT) et aérosol.

## Principe

- Les composés présents sous forme d'aérosol sont recueillis sur un filtre en fibre de quartz.
- Les composés gazeux (ou la fraction gazeuse de l'aérosol) sont piégés dans un tube rempli d'un support solide TENAX TA ou GR.
- Filtre et tube sont désorbés séparément dans un solvant approprié.
- Les solutions de désorption sont analysées par chromatographie en phase gazeuse avec détection spécifique des molécules nitrées (Thermal Energy Analyser ou TEA, fonctionnant sur le principe de la chimiluminescence).

## PRÉLÈVEMENT

### Échantillonneur

Pour le prélèvement des aérosols : cassette porte-filtre ouverte contenant un filtre ( $\varnothing$  25 mm) en fibre de quartz.

#### Remarque

Un filtre de  $\varnothing$  25 mm (au lieu de 37 mm) permet l'utilisation d'un volume moindre de solvant de désorption et donc une meilleure sensibilité de la méthode.

Pour le prélèvement de la fraction gazeuse : tube en verre,  $\varnothing$  intérieur 7 à 9 mm, contenant deux plages de 100 et 50 mg de TENAX TA ou GR (35-60 mesh), maintenues et séparées par des tampons de laine de verre ou de quartz.

Si l'on ne connaît pas a priori la nature sous laquelle se présente(nt) le (ou les) polluant(s) (aérosols et/ou gaz), l'échantillonneur est constitué de la cassette porte-filtre suivie du tube, selon le schéma donné en [annexe 1](#).

### Conditions usuelles d'utilisation

Débit : 0,25 à 1 L/min.

Volumes recommandés pour l'analyse : 15 à 100 litres (pour les tubes), 15 à 300 litres (pour les filtres).

### Conservation (après prélèvement)

(cf. [annexe 2](#))

Par précaution, les tubes prélevés seront conservés au froid (réfrigérateur ou congélateur) et à l'abri de la lumière.

## ANALYSE

### Méthode

Chromatographie en phase gazeuse, détecteur TEA (Thermal Energy Analyser), spécifique des molécules nitrées, fonctionnant sur le principe de la chimiluminescence (cf. [annexe 3](#)).

### Désorption

2 mL de méthanol, ou d'éthanol, ou d'acétone, ou d'un mélange hexane/méthanol (80/20).

#### Remarque

Le choix du solvant sera fait en fonction des polluants suspectés dans l'atmosphère analysée et de leur solubilité préférentielle dans l'un ou l'autre des solvants proposés (paramètre important en cas de fortes concentrations mesurées).

### Colonne

Colonnes capillaires wide ou medium bore (0,53 ou 0,32 mm de diamètre interne), phase peu polaire (CP index 5 à 8) équivalente à DB-1, OV-1, SPB-1, SPB-5, HP-5, DB-5... Épaisseur de film recommandée : 1 ou 1,5  $\mu$ m, longueur de colonne : 15 m.

#### Remarque

Il est nécessaire de vérifier, dans chacun des cas, l'aptitude de la colonne à la séparation de la substance à doser, du ou des étalons internes et des interférents éventuels.

### Gaz vecteur

Hélium.

### Étalonnage

Externe ou interne avec des étalons réalisés à partir de substances de référence dans une matrice compatible avec le TEA (tout solvant azoté exclu).

### Sensibilité de la méthode

Selon la substance nitrée dosée, la sensibilité varie de 2 à 5  $\mu$ g/m<sup>3</sup> pour 30 litres d'air prélevés.

## MATÉRIEL DE PRÉLÈVEMENT

---

- Pompe de prélèvement individuel capable d'assurer un débit régulé de 0,25 à 1 L/min ( $\pm 5\%$ ).
- Tube en verre,  $\varnothing$  intérieur 7 à 9 mm, contenant une plage de 100 mg et une seconde plage de 50 mg de TENAX TA ou GR, maintenues et séparées par des tampons de laine de verre ou de quartz.
- Cassette porte-filtre ( $\varnothing$  25 mm) contenant un filtre de fibre de quartz ( $\varnothing$  25 mm).
- Tuyau souple pour les connexions pompe-échantillonneur et cassette-tube.
- Débitmètre pour le réglage et la mesure du débit de la pompe.

## MATÉRIEL ANALYTIQUE

---

- Verrerie courante de laboratoire.
- Chromatographe en phase gazeuse équipé :
  - d'un injecteur type split/splitless,
  - d'une colonne capillaire wide ou medium bore de 15 m (phase équivalente à DB-1, OV-1, SPB-1, SPB-5, HP-5, DB-5...),
  - d'un détecteur à chimiluminescence (TEA),
  - d'un intégrateur-enregistreur.
- Injecteur automatique couplé au chromatographe ou seringues permettant des injections de 0,5 à 5  $\mu$ L.
- Système d'alimentation en gaz avec éventuellement purification des gaz.
- Débitmètre adapté à la mesure des débits de gaz vecteur.
- Sorbonne.
- Gants et lunettes de protection.
- Microseringues ou micro-pipettes de 10 à 50  $\mu$ L.
- Dispositif de séchage des seringues.
- Flacons à fermeture étanche.
- Pipettes de 1 à 10 mL.
- Filtres ou cartouches filtrantes en polymère fluoré (PTFE).
- Cuve à ultra-sons.

## RÉACTIFS ET GAZ (qualité analytique)

---

- Solutions étalons commercialisées ou élaborées à partir de substances de référence (dont la pureté aura été préalablement vérifiée).
- Acétone, éthanol, méthanol ou mélange hexane/méthanol.
- Solvant pour nettoyer les seringues.
- Gaz vecteur :
  - Hélium.
- Gaz d'alimentation du générateur d'ozone du détecteur :
  - Oxygène.

## PRÉCAUTIONS PARTICULIÈRES

---

- La manipulation des solvants et celle des dérivés nitrés devra être effectuée sous une sorbonne avec des gants de protection appropriés.

## TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

### CAS DU TUBE

#### Désorption

- Les deux plages de TENAX sont désorbées séparément (la première plage avec le tampon d'entrée, la seconde avec le tampon intermédiaire) dans deux flacons contenant chacun 2 mL de solvant.
- Les 2 flacons sont identifiés et fermés hermétiquement.
- Après 30 minutes d'agitation mécanique ou 10 minutes aux ultra-sons, les solutions de désorption sont filtrées sur capsule filtrante en PTFE.

### CAS DU FILTRE

#### Désorption

- Le filtre est désorbé dans un flacon contenant 2 à 5 mL de solvant (le volume de solvant dépend du flacon utilisé, il doit permettre l'immersion complète du filtre).
- Le flacon est fermé hermétiquement.
- Après 30 minutes d'agitation mécanique ou 10 minutes aux ultra-sons, la solution de désorption est filtrée sur capsule filtrante en PTFE.

*Remarque*

*Traiter les témoins de la même façon.*

## ANALYSE

Les solutions de désorption sont dosées par chromatographie en phase gazeuse avec détection TEA.

Des conditions chromatographiques, permettant la séparation des 8 explosifs nitrés cités, sont données en [annexe 4](#).

## EXPRESSION DES RÉSULTATS

La quantité de polluant dans les échantillons est :

- soit lue sur la courbe d'étalonnage,
- soit calculée à partir de la comparaison des surfaces ou des hauteurs de pics dans le cas de l'étalonnage interne.

Calcul de la concentration atmosphérique C de chaque polluant :

$$C \text{ (mg / m}^3\text{)} = (M_p - M_b) \times \frac{1000}{V}$$

avec :  $M_p$  (mg) : quantité de polluant dans l'échantillon

$M_b$  (mg) : quantité moyenne de polluant dans les témoins

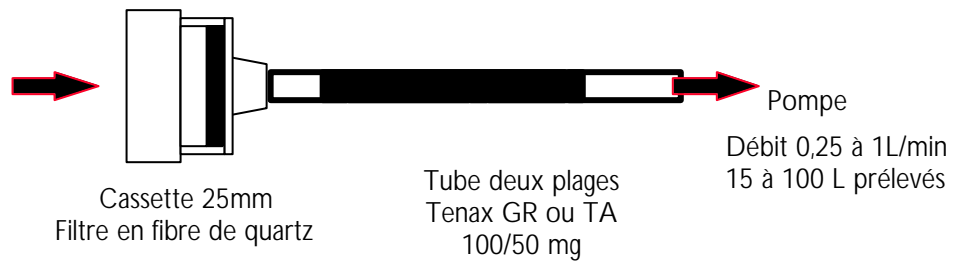
V (L) : volume d'air prélevé

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] ROUNBEHLER D.P., BRADLEY S.J., CHALLIS B.C., FINE D.H., WALKER E.A. - Trace determination of amines and other nitrogen containing compounds with a modified thermal analyser. Chromatographia, 16, 1982, pp. 354-358.

## ANNEXE I

### Montage de l'échantillonneur pour le prélèvement simultané des fractions aérosol et gaz



## ANNEXE 2

Application du protocole de niveau I du "Guide pour la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse des polluants gazeux dans les atmosphères des lieux de travail". (Fiche F).

### DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS $K_D$ ET $K_T$ ESSAIS DE CONSERVATION

#### CAS DU NITROGLYCOL (EGDN)

##### Échantillonneur

Tube en verre contenant deux plages de TENAX TA.

##### Conditions chromatographiques

Telles que décrites en [annexe 4](#).

##### Détermination du coefficient de partage $K_D$

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30 L	$K_{D1}$ (%)	$K_{D2}$ (%)	$K_{D3}$ (%)
2,8 $\mu\text{g}$ (0,08 $\text{mg}/\text{m}^3$ )	98,6	98,8	96,5
27,6 $\mu\text{g}$ (0,9 $\text{mg}/\text{m}^3$ )	90,0	89,5	91,5
54,0 $\mu\text{g}$ (1,8 $\text{mg}/\text{m}^3$ )	96,6	98,9	101,7

Valeur moyenne de  $K_D$  : 95,8 % ; écart-type : 4,6 %

##### Détermination du coefficient d'adsorption - désorption $K_T$

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30 L	$K_{T1}$ (%)	$K_{T2}$ (%)	$K_{T3}$ (%)
2,6 $\mu\text{g}$ (0,09 $\text{mg}/\text{m}^3$ )	86,1	85,3	87,4
28 $\mu\text{g}$ (0,9 $\text{mg}/\text{m}^3$ )	99,7	97,6	97,6
55 $\mu\text{g}$ (1,8 $\text{mg}/\text{m}^3$ )	96,8	99,8	97,9

Valeur moyenne de  $K_T$  : 94,2 % ; écart-type : 6,5 %

##### Remarque

Le nitroglycol est le seul explosif nitré suffisamment volatil pour permettre la détermination de  $K_T$  dans des conditions normales de température et de pression.

### Essais de conservation

Ces essais ont été conduits sur 10 jours. Les tubes sont conservés à température ambiante.

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30L	K <sub>C1</sub> (%)	K <sub>C2</sub> (%)	K <sub>C3</sub> (%)
2,5 µg (0,08 mg/m <sup>3</sup> )	94,8	92,6	95,2
56 µg (1,9 mg/m <sup>3</sup> )	91,4	94,8	95,9

Valeur moyenne de K<sub>c</sub> : 94,1 % ; écart-type : 1,9 %

## CAS DE LA NITROGLYCÉRINE (NG)

### Échantillonneur

Tube en verre contenant deux plages de TENAX TA.

### Conditions chromatographiques

Telles que décrites en [annexe 4](#).

### Détermination du coefficient de partage K<sub>D</sub>

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30 L	K <sub>D1</sub> (%)	K <sub>D2</sub> (%)	K <sub>D3</sub> (%)
2,9 µg (0,10 mg/m <sup>3</sup> )	99,7	96,8	98,5
28 µg (0,9 mg/m <sup>3</sup> )	94,1	95,5	93,9
56 µg (1,9 mg/m <sup>3</sup> )	98,3	99,8	98,7

Valeur moyenne de K<sub>D</sub> : 97,2 % ; écart-type : 2,4 %

### Essais de conservation

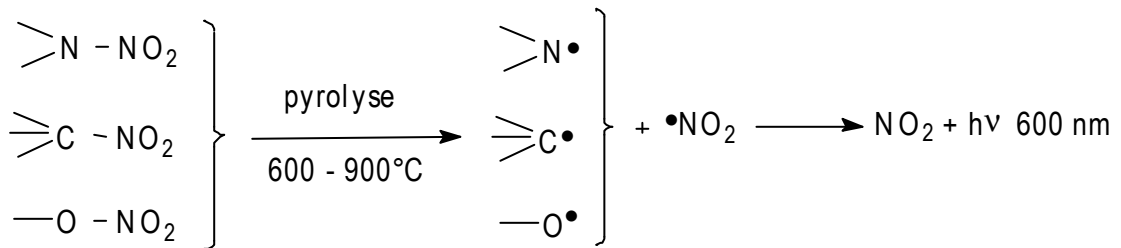
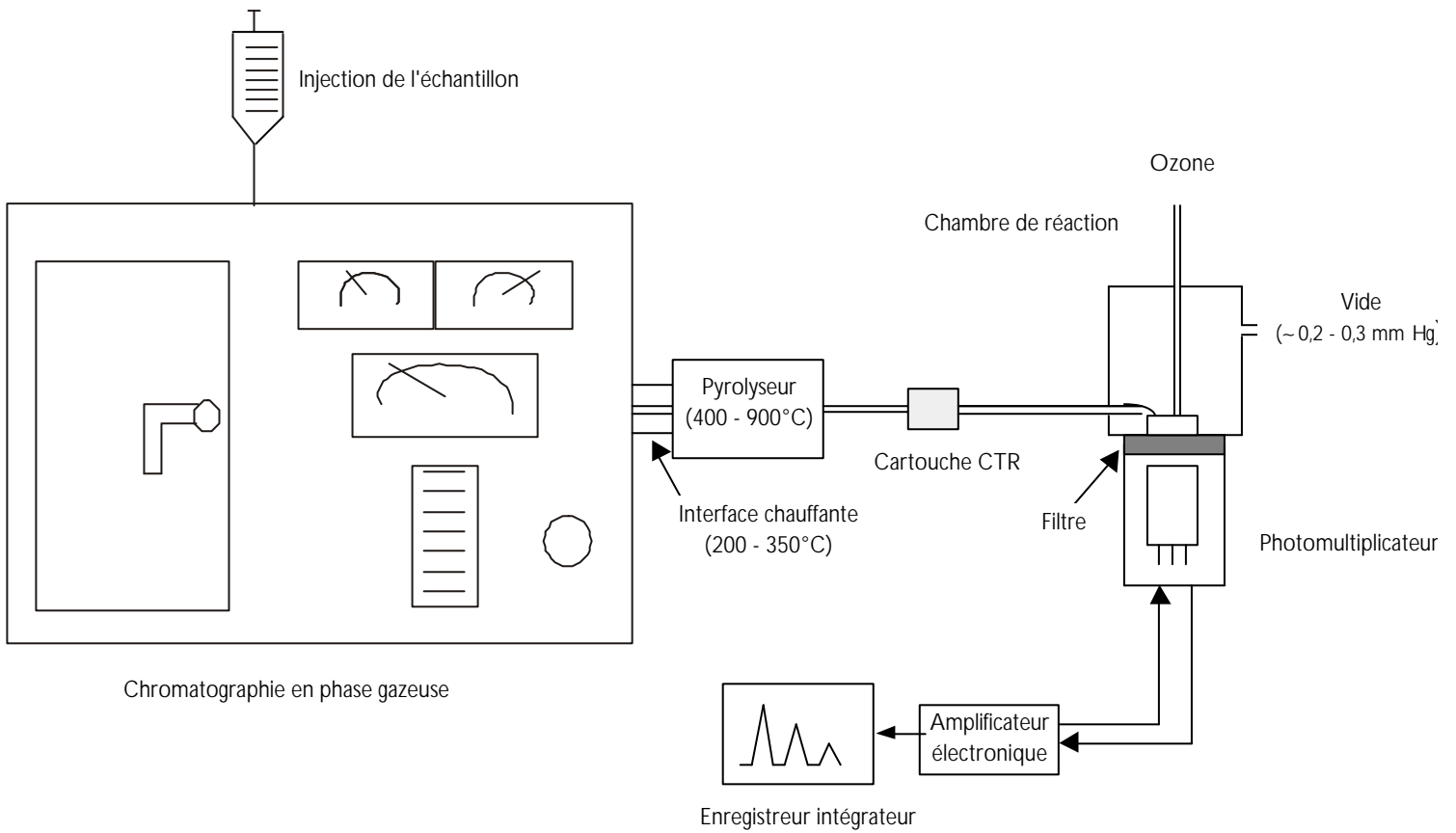
Ces essais ont été conduits sur 10 jours. Les tubes sont conservés à température ambiante.

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30L	K <sub>C1</sub> (%)	K <sub>C2</sub> (%)	K <sub>C3</sub> (%)
2,7 µg (0,09 mg/m <sup>3</sup> )	96,9	95,4	99,1
58 µg (1,9 mg/m <sup>3</sup> )	104,0	102,5	103,1

Valeur moyenne de K<sub>c</sub> : 100,2 % ; écart-type : 3,6 %

## ANNEXE 3

### Principe de fonctionnement du TEA, détection des dérivés nitrés



## ANNEXE 4

### Conditions chromatographiques permettant la séparation et le dosage des explosifs nitrés

#### CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

Les conditions données ci-après, **adaptées à la colonne choisie**, permettent la séparation des 8 explosifs nitrés cités.

- Colonne : OV-1, 15 m, diamètre interne 0,32 mm, épaisseur du film 1 µm.
- Injecteur de type split/splitless, rapport de division 1/10.
- Gaz vecteur : hélium, pression en tête de colonne 3,5 PSI.
- Températures :
  - Colonne = programmation de 80 à 230°C à 10°C/min,
  - Injecteur = 160 à 180°C (230°C pour HMX)

*Remarque*

*Attention à la thermosensibilité de certains dérivés nitrés.*

- Injection 1µl.

#### CONDITIONS DE DÉTECTION

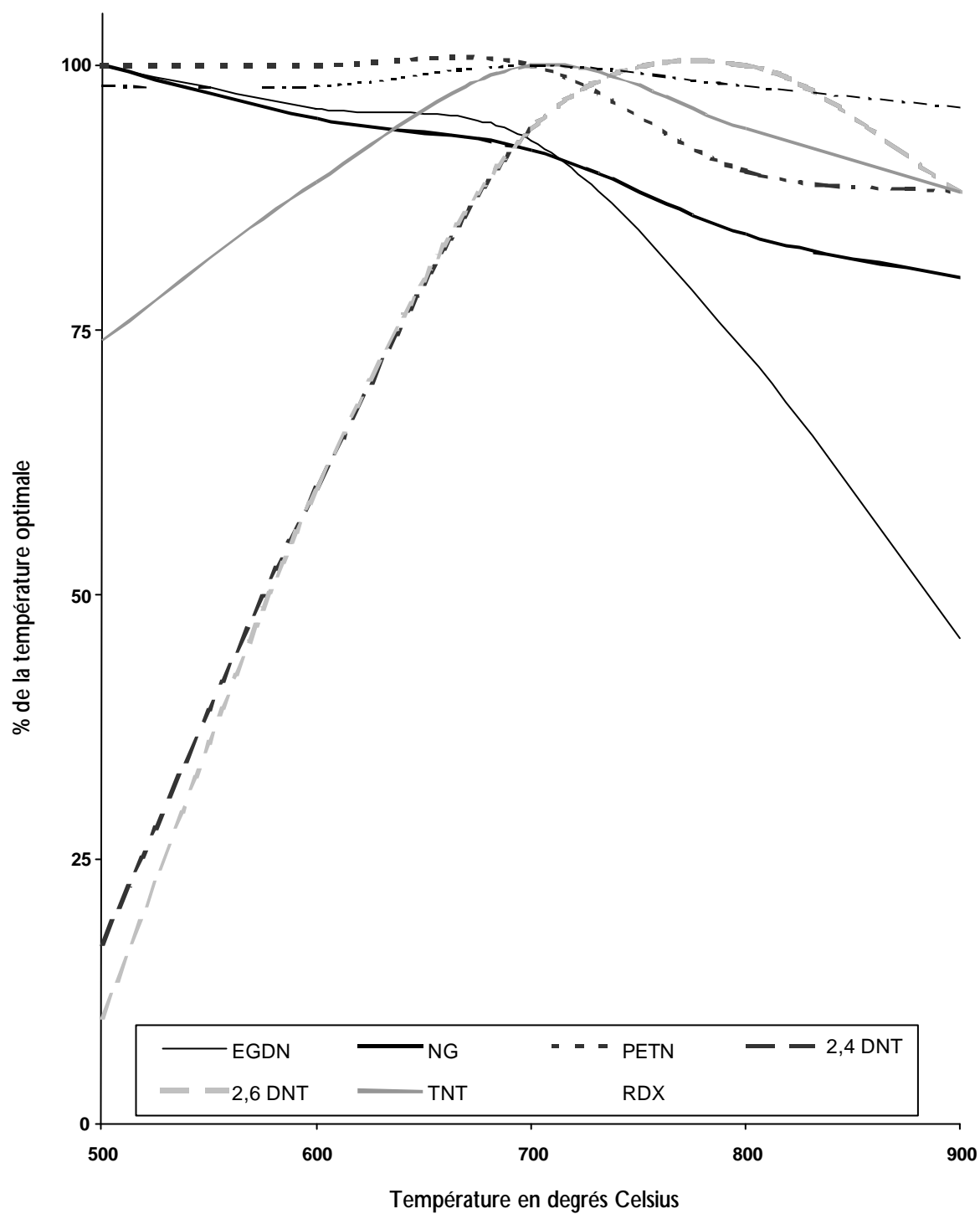
- Interface chromatographe-TEA : 275°C.
- Débit d'oxygène dans le générateur d'ozone : environ 3 ml/min.
- Vide dans la chambre de réaction : environ 0,10 à 0,20 mm Hg.
- Température du photomultiplicateur < - 12°C.
- Température de pyrolyse : elle influe directement sur la réponse du détecteur.

*Remarques*

*Les nitramines RDX et HMX répondent uniformément entre 500 et 900°C, la réponse des esters nitrés est importante jusqu'à 750°C, celle des dérivés du toluène de 700 à 850°C (aux alentours de 500°C leur réponse est très faible).*

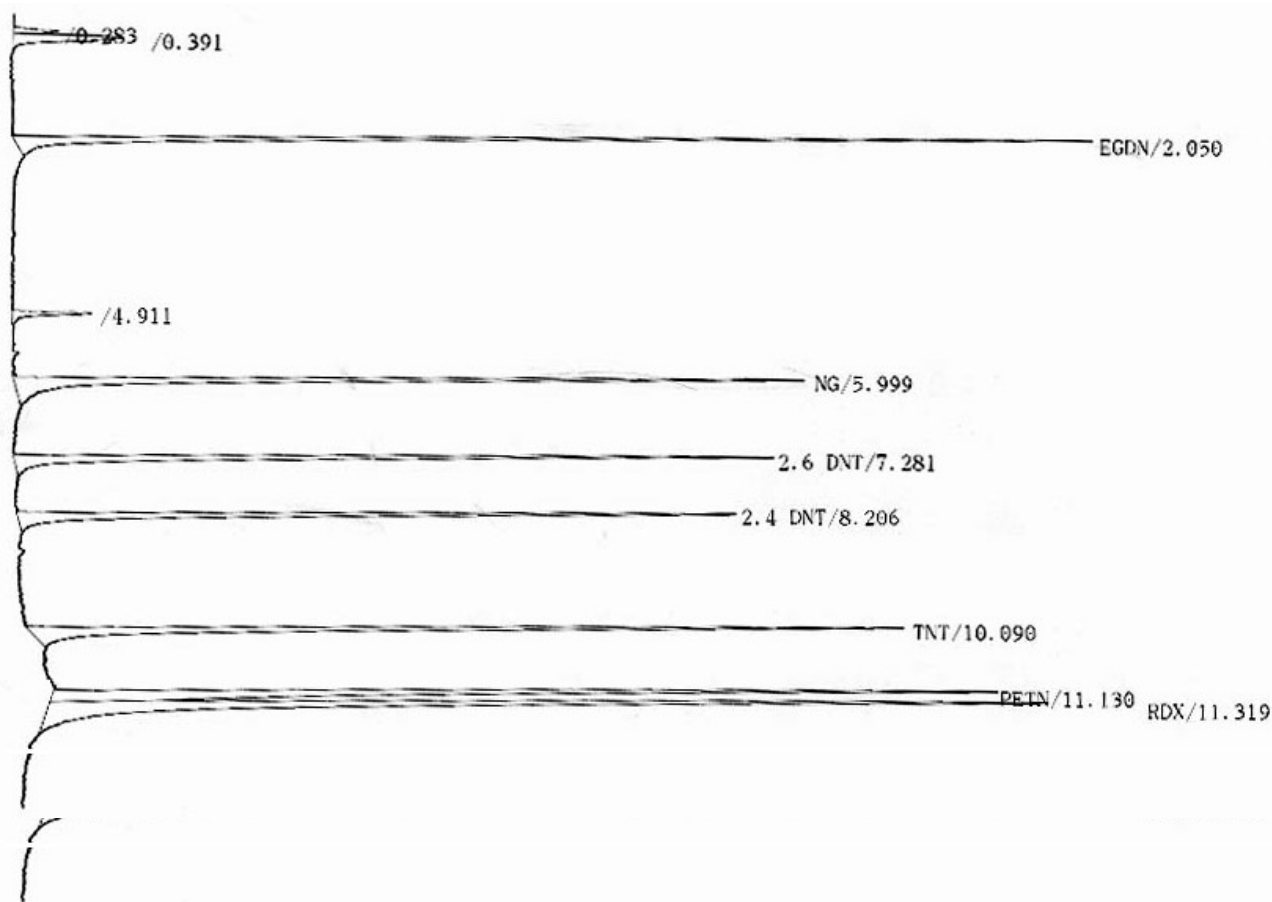
*La figure 1 présente, pour 7 des explosifs nitrés étudiés, la variation de la réponse du détecteur en fonction de la température de pyrolyse.*

Figure I  
Variation de la réponse du détecteur en fonction  
de la température de pyrolyse



- Les conditions opératoires données ci-dessus permettent d'obtenir le chromatogramme suivant. (HMX n'apparaît pas sur ce chromatogramme car sa température d'injection (230°C) n'est pas compatible avec celle des autres composés thermosensibles).  
Colonne OV 1 - 0,32 mm x 15 m, 2 à 4 ng injectés de chaque constituant

Figure 2  
Chromatogramme du mélange des 8 explosifs nitrés



- La réponse du détecteur est linéaire dans le domaine  $10^{-12}$  ou  $10^{-13}$  à  $10^9$  moles injectées (soit 15 à 150 pg pour EGDN par exemple). Elle est également très sensible et varie de  $3.10^{16}$  à  $7.10^{16}$  ues/mole (ues = unité électronique de surface).