

Recherche de liquide inflammable dans des débris d'incendie par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

RESUME

Dans cet article, nous détaillons la technique utilisée par l'auteur pour rechercher la présence de liquide inflammable dans des débris d'incendie par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Après une description de la méthodologie employée, nous donnerons un exemple de résultat sur un cas réel.

INTRODUCTION



Figure 1 : Photo de débris d'incendie.

Un des objectifs des experts en incendie est d'investiguer les lieux pour trouver le foyer originel et déterminer la cause du sinistre. La présence insolite de liquide inflammable et l'existence de plusieurs foyers indépendants prouvent l'acte délibéré. La preuve qu'un incendie est volontaire exige que l'expert élimine toutes les autres possibilités d'allumage en étudiant les systèmes présents sur les lieux capables de déclencher ledit

incendie (Martin, 2008). Les éléments de l'enquête et ceux de l'investigation doivent être mis en commun et interprétés par les deux équipes pour prouver le caractère volontaire par le déversement de liquides inflammables : essence, alcool à brûler, white spirit, etc. Ces liquides sont généralement utilisés en grande quantité et ne brûlent que partiellement de sorte qu'une fraction se retrouve intacte, adsorbée à la surface des matériaux poreux : moquette, bois, béton, etc. L'analyse chimique en laboratoire permet de mettre en évidence l'emploi de tels liquides inflammables. L'expert en incendie qui ne posséderait ni les instruments ni les compétences pour réaliser ces analyses pourra faire appel à un «*sapiteur*» en s'adressant à un laboratoire équipé de son choix.

Sur les lieux, les prélèvements destinés à la détection de liquide inflammable se font là où la présence d'éventuel liquide inflammable constitue la preuve d'un déversement volontaire. Ces prélèvements sont ensuite conditionnés dans des

réipients en verre ou en métal ou dans des sachets plastiques hermétiquement fermés puis conservés au réfrigérateur en attendant d'être expédiés au laboratoire.

Blancs de contrôle. Les substances que l'on trouve dans les débris d'incendie sont souvent adsorbées sur des supports organiques (bois, matières plastiques, etc.). En brûlant, ceux-ci se décomposent en produits volatils qui sont également détectés lors des analyses en laboratoire et interfèrent avec les composés présents dans les substances recherchées. Sur les lieux, il est donc **indispensable** de prélever aussi des «*blancs de contrôle*» constitués de matériaux non brûlés et de matériaux brûlés identiques à ceux sur lesquels on suspecte la présence de liquide inflammable, mais ne contenant eux-mêmes aucune trace de tels liquides (Martin, 2008). Ces prélèvements de comparaison sont analysés selon la même procédure que les prélèvements d'intérêt et permettent d'identifier les composés chimiques naturellement présents dans les matériaux analysés et les produits de pyrolyse. En l'absence de blancs de contrôle, il est difficile, voire impossible, de déterminer l'origine des substances détectées qui peuvent en effet provenir du support lui-même, des produits de pyrolyse et/ou avoir été apportées par un tiers...

Au **laboratoire**, trois techniques peuvent être utilisées pour extraire d'éventuels liquides inflammables présents dans les débris d'incendie : *la distillation, l'extraction de l'espace de tête (headspace) et l'extraction par solvant*. Cette dernière technique est peu onéreuse et est souvent utilisée par l'auteur pour ses analyses. Elle consiste à «laver» les débris d'incendie dans un solvant organique bien choisi, ce qui permet de récupérer les substances inflammables sous forme liquide que l'on peut ensuite analyser par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Classification des liquides inflammables. Les liquides inflammables courants sont classés, suivant leur nature, en différentes catégories. La classification retenue est celle de l'*American Society for Testing and Materials (ASTM)*, normes E 1387-01 et E 1618-14. Les neuf catégories considérées sont : «*essence*», «*distillats de pétrole*», «*produits isoparaffiniques*», «*produits aromatiques*», «*produits naphthéniques et isoparaffiniques*», «*produits d'alcane normaux*», «*distillats désaromatisés*», «*solvants oxygénés*» et «*divers*».

Dans cet article, nous détaillons la technique utilisée par l'auteur pour rechercher la présence de liquide inflammable dans des débris d'incendie par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Après une description de la méthodologie analytique employée, nous donnerons les résultats obtenus grâce au spectre de masse de débris d'incendie prélevés en 2015 dans une maison en bois du centre de la France.

METHODOLOGIE ANALYTIQUE

Généralités sur la chromatographie en phase gazeuse



Figure 2 Appareil à GC-MS utilisé par l'auteur.

La **chromatographie en phase gazeuse (GC)** est une technique analytique permettant de séparer les constituants présents dans un mélange afin de les identifier et les quantifier. Elle s'applique essentiellement aux composés gazeux ou

susceptibles d'être vaporisés par chauffage (substances volatiles). Après avoir été préparé, l'échantillon est d'abord vaporisé à l'entrée d'une *colonne*, qui contient une substance active solide ou liquide appelée *phase fixe ou stationnaire*, puis il est transporté à travers la colonne à l'aide d'un *gaz vecteur*. Les différents constituants de l'échantillon vont alors se séparer et sortir de la colonne les uns après les autres selon leur affinité avec la phase stationnaire et le gaz vecteur. L'échantillon est introduit en tête de colonne à l'aide d'une micro-seringue qui traverse une petite pastille en caoutchouc appelée *septum* jusqu'à une chambre située en amont de la colonne appelée *injecteur*. Cet injecteur est traversé par le gaz vecteur et porté à une température adaptée à la volatilité de l'échantillon. Les différents constituants présents dans l'échantillon vont alors être emportés par le gaz vecteur à travers la colonne chromatographique et se séparer les uns après les autres en fonction de leur affinité avec la phase fixe. Plus un constituant a d'affinité avec la phase fixe, plus il va mettre du temps à sortir de la colonne. Un temps caractéristique appelé *temps de*

rétenion (RT) est alors associé à chacun des constituants précédemment séparés (voir figure 3). C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon en tête de colonne et le moment où le composé séparé sort de la colonne. Les constituants du mélange ainsi séparés par chromatographie peuvent ensuite être détectés à l'aide d'un spectromètre de masse afin d'être identifiés et quantifiés.

Généralités sur la spectrométrie de masse

Pour identifier une substance inconnue, on peut utiliser un **spectromètre de masse (MS)** afin de détecter les différents composés précédemment séparés par l'étage chromatographique. Ces composés sont d'abord fragmentés et transformés en ions moléculaires (chargés électriquement) par différents moyens (impact électronique, etc.). Après ionisation, les ions formés sont séparés par un analyseur spécifique (quadrupôle, etc.) qui va dévier leur trajectoire en fonction de leur masse et de leur charge électrique, ce qui va

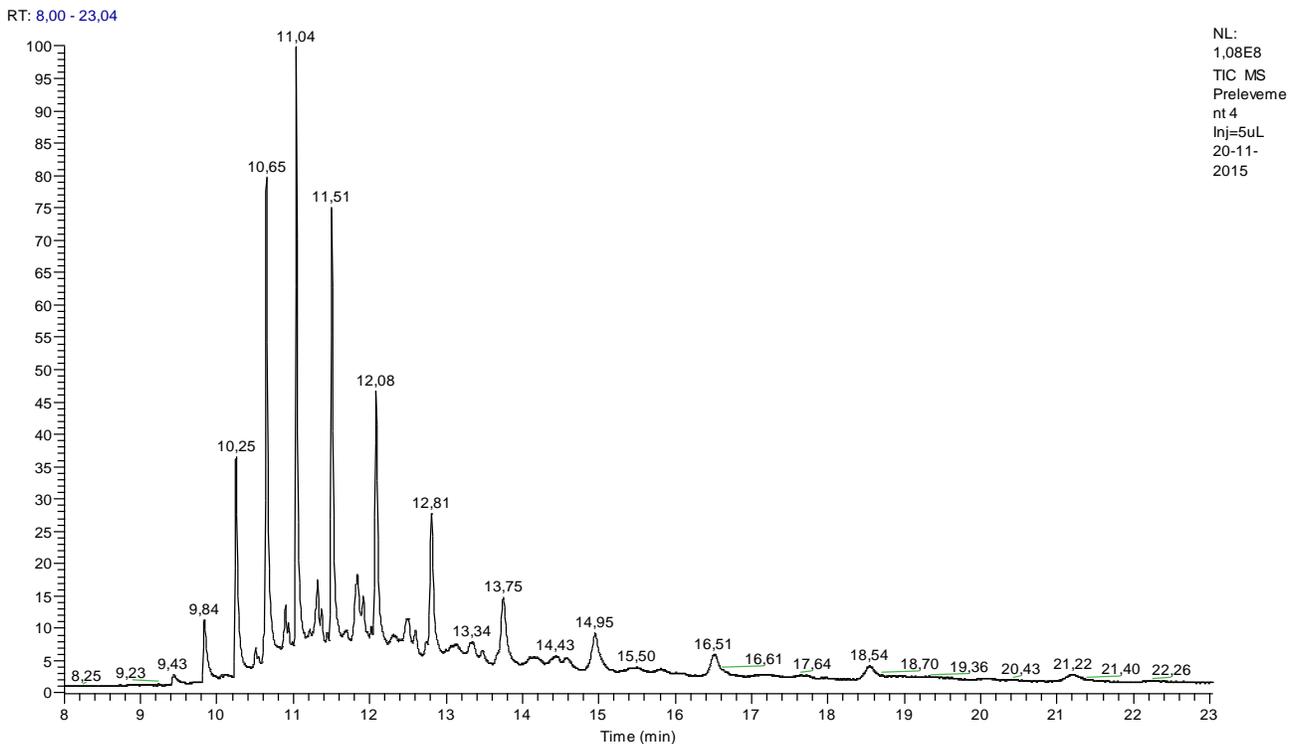


Figure 3 : Chromatogramme réalisé par l'auteur lors de l'analyse de débris d'incendie prélevés en 2015 dans une maison en bois située dans le centre de la France. Chaque pic est caractéristique d'un composé différent.

permettre de les détecter puis de les identifier. Les résultats obtenus sont présentés au moyen d'un graphe appelé spectre de masse sur lequel on reporte les abondances relatives (%) des ions formés en fonction du rapport masse/charge (m/z) (voir figure 4).

En opérant dans des conditions expérimentales identiques, la fragmentation décrite précédemment est reproductible et est caractéristique des composés étudiés, permettant ainsi de les identifier par comparaison avec des spectres de masse de référence (NIST, etc.).

Partie expérimentale (à adapter selon la nature des prélèvements)

Elle consiste successivement à échantillonner les prélèvements afin **d'obtenir des échantillons représentatifs de ces prélèvements**, extraire les substances adsorbées sur la surface des débris d'incendie par un solvant bien choisi, séparer puis

détecter par GC-MS les substances précédemment extraites.

Échantillonnage

En procédant à un échantillonnage mixte (systématique et aléatoire), plusieurs prises d'essais sont effectuées en différents endroits des prélèvements afin d'obtenir des échantillons représentatifs de chacun de ces prélèvements. Cette méthode permet notamment de sélectionner dans les prises d'essais des morceaux de débris susceptibles de retenir des liquides inflammables (matériaux poreux peu brûlés...). Finalement quelques grammes de matière sont prélevés pour analyse.

Prélèvement 4 Inj=5uL 20-11-2015 #1532 RT: 13,75 AV: 1 SR: 1 14 04 NI: 1 54F6
T: + c Full ms [40,00-500,00]

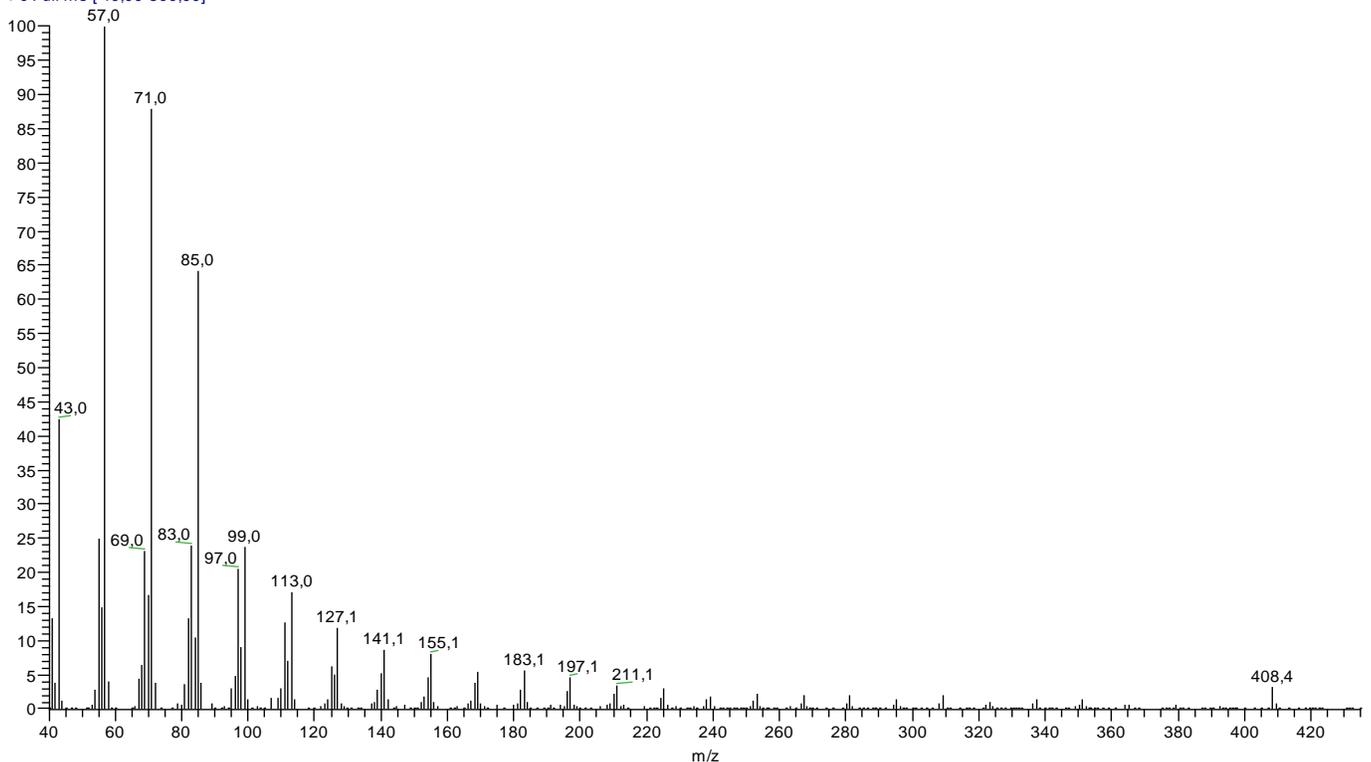


Figure 4 : Spectre de masse du composé détecté dans le chromatogramme précédent à RT = 13.75 min. Ce spectre de masse sera interprété plus loin.

Phase d'extraction (selon norme ASTM E1386 - 15)

Des essais préliminaires sont réalisés afin d'optimiser la phase d'extraction : quantité à prélever, choix du solvant d'extraction, durée de l'extraction, etc. A titre d'exemple, l'analyse des débris d'incendie dont le chromatogramme est montré en figure 1 a été réalisée ainsi : à 1,5 g de prélèvement ont été ajoutés 1,0 g de solvant dichlorométhane (CH_2Cl_2), puis l'ensemble a été passé 15 min aux ultrasons. La solution a ensuite été filtrée (filtre *Millex* - 0,45 micron) (voir figure 5).

Analyses par GC-MS

Avant d'effectuer l'analyse des prélèvements, le spectromètre de masse est d'abord étalonné à l'aide d'un gaz commercial étalon. Ensuite, un « blanc » est préalablement effectué sans rien injecter, puis un second blanc est réalisé en injectant uniquement le solvant dichlorométhane pur (volume injecté = 1 μL). L'analyse des spectres obtenus permet de s'assurer de la propreté de la colonne et d'identifier les signaux associés à la colonne et au solvant utilisés afin que les composés correspondants, également détectés, ne soient pas attribués à tort aux prélèvements analysés. La colonne utilisée, en vieillissant, libère en effet de la phase stationnaire générant des pics

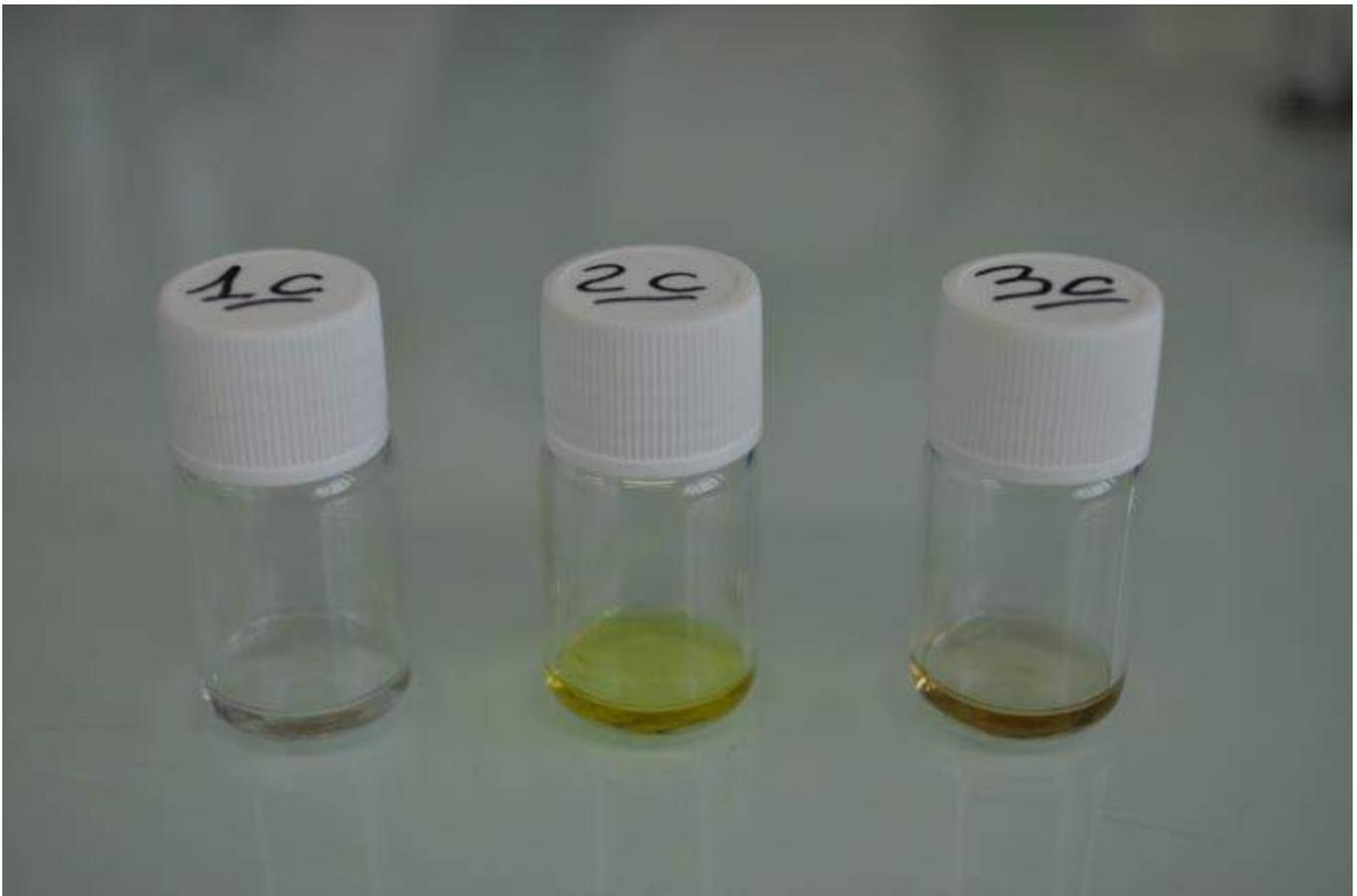


Figure 5 : Phase d'extraction. Solutions obtenues après filtration pour trois prélèvements différents.

caractéristiques dans les spectres de masse à $m/z = 207$ et $m/z = 281$. L'analyse des prélèvements est ensuite réalisée en injectant 5 μL de solution filtrée dans l'appareil.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le spectre de masse du composé détecté dans le chromatogramme précédent à $RT = 13.75$ min (voir figures 3 et 4) révèle la présence d'amas de pics régulièrement espacés de 14 unités de masse (perte du groupement méthylène $-\text{CH}_2$) à $m/z = 43, 57, 71, 85, 99, 113...$ En outre, l'abondance des fragments décroissent progressivement, ce qui est caractéristique de la présence d'un n -alcane. L'analyse du chromatogramme et des spectres de masse des autres composés détectés révèle également la présence en grande quantité de n -alcane moyens à lourds. Le produit détecté a ainsi pu être classé dans la catégorie «**distillat de pétrole**» proposée par la norme ASTM 1618-14. Ce produit n'a pas été détecté dans les blancs de contrôle.

Finalement, la mise en commun de ces résultats analytiques et ceux obtenus sur les lieux par les experts en incendie et les enquêteurs a permis de conclure à un déversement volontaire du produit inflammable détecté.

CONCLUSION

La recherche de liquide inflammable dans les débris d'incendie est un travail difficile qui nécessite des compétences pointues en chimie, notamment en analyse chimique à chaque étape de la procédure. Celle-ci consiste d'abord à préparer les échantillons, ensuite à les analyser par GC-MS puis à interpréter les nombreuses données obtenues. Nous avons pointé la nécessité de prélever sur les lieux des blancs de contrôle pour s'assurer que les substances suspectes détectées ne proviennent ni du support lui-même, ni des produits de pyrolyse. Concernant les délais, l'analyse par GC-MS en elle-même dure en

moyenne une trentaine de minutes sans intervention de l'opérateur (qui se limite ici à injecter la solution dans l'appareil). En revanche, la préparation des échantillons, maillon faible de la chaîne analytique, et l'interprétation des données peut durer plusieurs jours selon les cas (quantité de débris à analyser, nature des matériaux, etc.). Il est important que les donneurs d'ordres soient conscients de ces délais imposés par la mise en œuvre d'une chaîne analytique rigoureuse lors des analyses chimiques, notamment celles utilisées pour la recherche de liquide inflammable dans les débris d'incendie. Finalement, nous comptons sur le développement croissant de microsystèmes type «laboratoires sur puce» (*lab-on-a-chip*) permettant de réaliser ces analyses directement sur les lieux en diminuant significativement les coûts et les délais de réalisation (Kopf-Sill, 2002).

BIBLIOGRAPHIE

J. C. Martin, *Incendies et explosions d'atmosphère*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Collection sciences forensiques, 2013

ASTM E1618 - 14, *Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry*

ASTM E1386 - 15, *Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Solvent Extraction*

A. R. Kopf-Sill, *Successes and challenges of lab-on-a-chip*, *Lab Chip*, 2, 2002

AUTEUR

Docteur Guillaume BOUDARHAM

Laboratoire Pluridisciplinaire de Criminalistique

20, bis rue Louis Philippe

92 200 Neuilly-sur-Seine (France)

Port : 06.88.61.52.00

Mail : guillaume.bouardham@lpc-expert.fr

Site web : www.lpc-expert.fr



Laboratoire
Pluridisciplinaire de
Criminalistique
Les Sciences Physiques et Chimiques
au Service de la Justice