

# La chimie au service de la sécurité de nos concitoyens

*Pierre Carlotti est directeur du Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP)<sup>1</sup>.*

## 1 Le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP)

### 1.1. Historique du laboratoire

Le Laboratoire Central de la Préfecture de Police a été mis en place en 1878 sous le nom de Laboratoire municipal de chimie (**Figure 1**). Sa première mission a été de saisir et d'analyser les denrées alimentaires et « tous objets quelconques pouvant, par leur usage, intéresser la santé ». Un des enjeux majeurs à l'époque était la qualité du

vin et du lait, d'abord coupé d'eau par des marchands indécents, puis, avec le raffinement des techniques de surveillance, mélangés avec divers produits pour échapper à cette surveillance. Les particuliers étaient invités à venir faire analyser au laboratoire les produits suspects de fraudes. A suivi l'éternelle lutte du fraudeur et de l'organisme de contrôle, le premier utilisant des méthodes de plus en plus sophistiquées pour échapper aux techniques d'analyse de plus en plus précises mises au point par le second, poussant ce dernier

1. Le LCPP est un organisme scientifique pluridisciplinaire placé sous l'autorité du Préfet de Police qui intervient à Paris et en petite couronne sur toutes les questions de sécurité des personnes et des biens, de salubrité et de pollution (site : [www.lcpp.fr](http://www.lcpp.fr)).

Figure 1

Le laboratoire municipal de chimie en 1894.



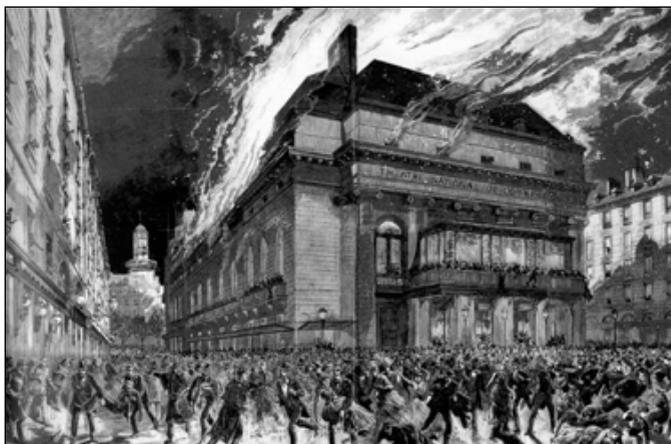
à toujours améliorer ses techniques d'analyse. Le dosage de la présence éventuelle de margarine (inventée en 1869) et d'huiles végétales dans le beurre peut être cité comme un des dossiers les plus difficiles de cette période.

Très vite, dès la fin des années 1880, le périmètre d'action du laboratoire a été élargi à la sécurité des théâtres face au risque d'incendie. L'incendie de la seconde salle Favart (opéra

comique) en 1887, dû à l'éclairage au gaz, coûte la vie à 84 personnes (Figure 2). Le laboratoire est alors mis à contribution d'une part pour mettre au point des procédés d'ignifugation qui sont ensuite imposés aux théâtres, et d'autre part pour limiter l'emploi du gaz d'éclairage par l'éclairage électrique naissant. L'incendie du bazar de la charité en 1897 (129 victimes) et sur la ligne 2 du métro en 1903 (84 vic-

Figure 2

L'incendie de la salle Favart en 1887.



times) ponctuent cette période et mettent à contribution les experts du laboratoire.

Dans les années 1880, commence aussi une vague d'attentats anarchistes. Ces derniers raffinent leurs dispositifs de mise à feu et il n'est vite plus possible de laisser les agents de police traiter seuls les objets suspects. Les chimistes du laboratoire sont alors mis à contribution. Dans les années 1890, les attentats se multiplient, ce qui conduit à la création du service des explosifs, qui assure toujours aujourd'hui le déminage pour Paris et la petite couronne. La sécurité générale des habitants de Paris et de la petite couronne a aussi été très vite un enjeu, avec notamment la recherche des causes des intoxications au monoxyde de carbone, malheureusement encore d'actualité.

Avec la croissance de l'agglomération parisienne, la question de la gestion des eaux usées est devenue critique. Le laboratoire a été chargé, en 1926, d'examiner et de contrôler périodiquement les fosses septiques. Dans les années 1950-60, la qualité de l'air commençant à être perçue comme un enjeu important, le laboratoire a mis au point des analyseurs en continu de polluants. Aujourd'hui, 135 ans après sa fondation, le laboratoire central de la préfecture de police, qui a pris ce nom en 1968, est la direction d'appui scientifique et technique de la Préfecture de Police de Paris. Ses missions recouvrent tous les domaines de la sécurité des habitants de la petite couronne et de Paris, à la fois pour les risques chroniques,

les risques accidentels et la malveillance. Il s'appuie à la fois sur un travail d'intervention sur le terrain, avec des activités d'analyse et de modélisation, et trois services de permanence : la permanence des explosifs, la permanence générale et l'astreinte chimique. La permanence des explosifs assure la mission de déminage sur Paris et la petite couronne. La permanence générale intervient en complément de la permanence des explosifs ou seule quand il n'y a pas de problématique d'explosifs, afin d'aider les services de secours à décider des mesures de mise en sécurité à prendre, accumuler du retour d'expérience pour améliorer la prévention et aider les équipes d'enquête à déterminer les causes des sinistres par une mission de police scientifique. L'astreinte chimique a vocation à assurer la mise en œuvre d'une unité mobile d'analyse chimique afin de permettre une levée de doute la plus rapide possible en cas de suspicion de risque chimique (**Figure 3**).

**Figure 3**

*Le véhicule de l'astreinte chimique.*



### 1.2 La chimie au laboratoire central

Le laboratoire central, au service de la sécurité des habitants de Paris et de la petite couronne, utilise les sciences chimiques au quotidien, pour les investigations suite à sinistres ou actes malveillants, mais aussi pour la caractérisation des dangers, tant en risque aigu (présence dans l'air ou l'eau de toxiques en concentrations telles qu'il y a un danger immédiat) qu'en risque chronique (présence de produits qui ont un effet sur la santé à long terme, par effet cumulatif) (Figure 4).

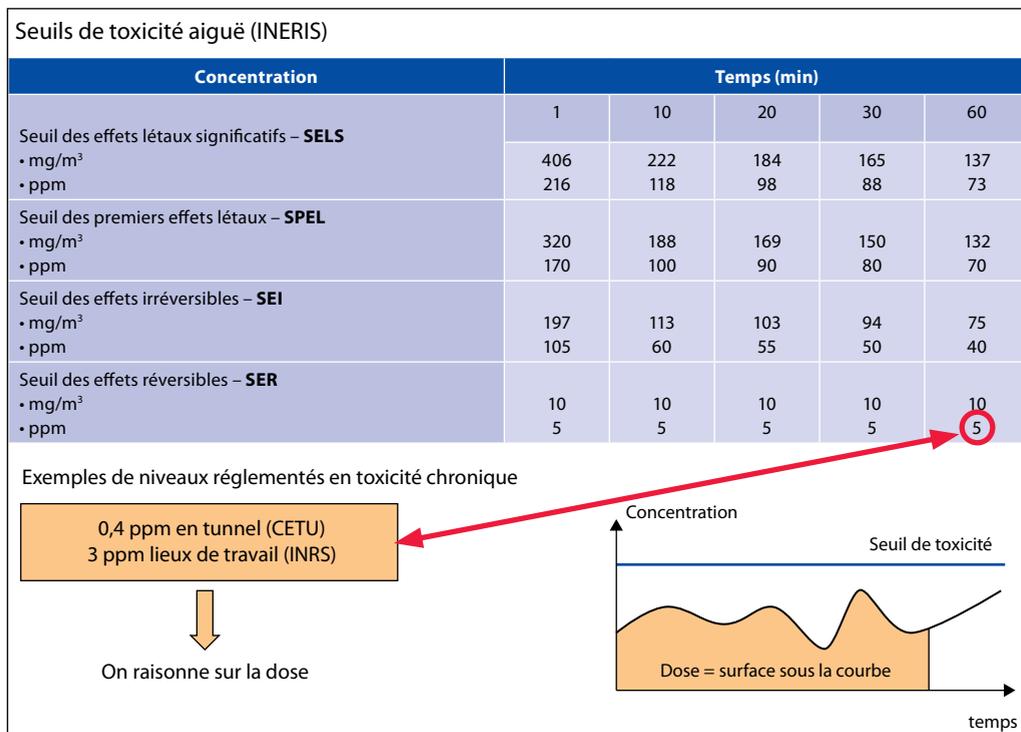
La chimie est l'un des outils majeurs de la démarche scientifique employée au laboratoire central. Cet outil a deux aspects : la démarche analytique et l'ingénierie.

La **chimie analytique** permet de constituer une sorte de photographie de l'état dans lequel se trouve un produit au moment de sa collecte. Elle consiste à analyser des produits et des substances afin de déterminer leur nature et ainsi de répondre à des questionnements divers, dans un délai contraint (voir la partie 2 de ce chapitre). La démarche analytique emploie toute une panoplie de méthodes, présentées dans la partie 3.

L'**ingénierie** permet de procéder à des reconstitutions et à des simulations. Un exemple d'application peut être l'évaluation de diverses recettes d'explosifs improvisés. Un autre domaine, qui est l'un des défis majeurs posés au laboratoire et à ses partenaires du monde entier, reste

**Figure 4**

Toxicité aiguë et toxicité chronique : exemple du dioxyde d'azote.



la mise en place de modèles de pyrolyse et de combustion robustes et fiables dans les logiciels d'ingénierie de la sécurité incendie, couplant la prise en compte des divers états de la matière, la réactivité des composants et les divers phénomènes de transfert de chaleur par conduction, convection et rayonnement. Ces aspects sont présentés dans la partie 4.

Au-delà de toutes les informations que peut apporter la chimie, il importe de situer ces éléments au sein d'une démarche d'expertise. La chimie (et plus largement l'utilisation de techniques scientifiques avancées) n'est qu'une toute petite partie du processus qui permet d'identifier des risques et éventuellement des responsabilités. Chacune des analyses permet d'apporter des éléments de preuve, un point de vue, et c'est l'ensemble de ces points de vue qui doit, par le biais d'une démarche d'expertise, servir à reconstituer une vision globale d'une problématique (Figure 5). Cette vision passe

en général par la construction de scénarios de déroulements possibles, qui sont confortés ou écartés par l'analyse de l'ensemble des éléments de preuve. Une analyse systématique de l'ensemble des scénarios imaginables est presque toujours hors de portée d'une méthode purement déductive, et l'expert doit avoir une bonne intuition pour présélectionner un nombre relativement réduit de scénarios possibles.

## 2 Quelles sont les questions posées à la chimie ?

Comme on vient de le voir, face aux diverses situations pouvant mettre en danger la sécurité des personnes et des biens, les services d'investigation et de prévention font souvent appel à des éléments factuels issus des sciences chimiques. Cependant, le type de questionnement est très varié (Figure 6).

La première chose à déterminer est le degré d'urgence

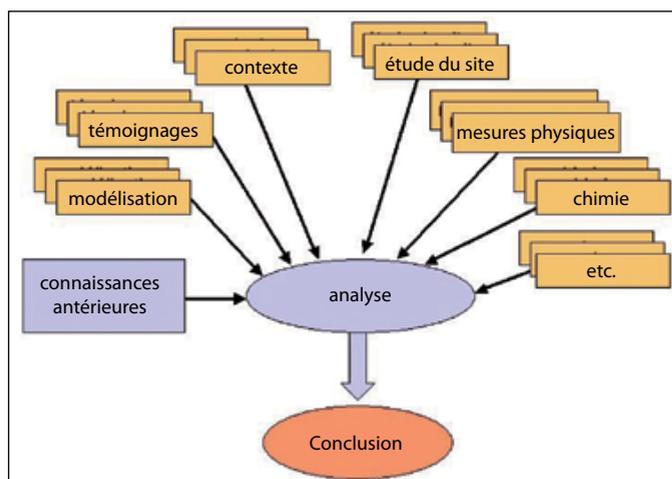
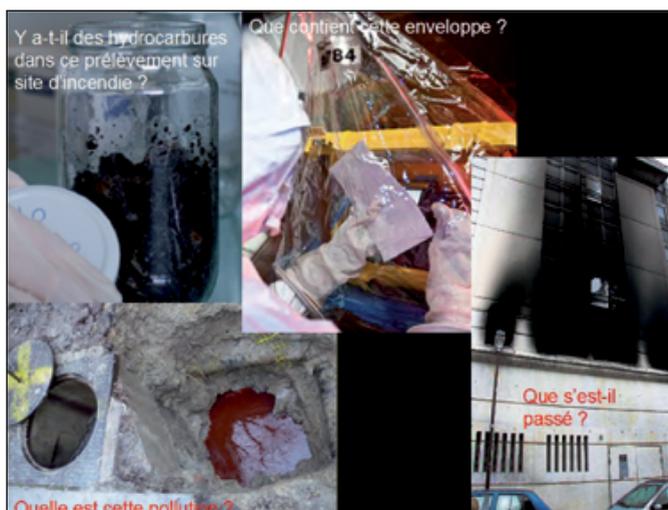


Figure 5

La chimie, élément de preuve dans un processus d'expertise.

Figure 6

Les questions posées à la chimie.



de la réponse. Quand il n'y pas d'urgence spécifique, un prélèvement sur le terrain suivi d'une analyse poussée en laboratoire, croisant les méthodes d'investigation, est possible. À contrario, il est parfois indispensable de fournir une réponse très rapide sur le terrain, comme par exemple quand il y a suspicion de déversement de gaz pouvant rendre nécessaires des mesures de protection immédiate. Entre ces deux extrêmes, dans de nombreux cas, il est possible d'analyser en laboratoire des échantillons relevés sur le terrain, mais en respectant une contrainte temporelle stricte. C'est par exemple le cas lorsque des analyses doivent se faire dans temps de la garde à vue d'un suspect.

### 2.1. Déterminer la composition d'un prélèvement

La première famille de réponses que peuvent apporter

les sciences chimiques est la détermination de la composition, précise ou approximative, d'un prélèvement. C'est ce l'on appelle la chimie analytique : on cherche à faire une « photo », la moins floue possible, de ce qui a été prélevé. On parle d'analyse qualitative lorsque les méthodes d'analyse permettent simplement de déterminer la présence ou non d'un composé, sans chercher à en déterminer la quantité, et d'analyse quantitative dans le cas contraire. Comme on le verra, ces deux démarches sont complémentaires, car elles ne répondent pas au même questionnement. La question la plus classique posée aux sciences de chimie analytique est de déterminer si, dans des échantillons collectés sur le terrain (après un incendie, une explosion, ou tout autre événement de ce type), certaines substances sont présentes ou non. Ainsi, sur une scène d'incendie, on pourra procéder à la recherche d'accéléran-

de combustion (par exemple de l'essence ou du white-spirit), ce qui orientera vers un incendie volontaire (au sujet des incendies, voir le **Chapitre de G. Cognon/B. Frère** dans *Chimie et expertise. Sécurité des biens et des personnes*, EDP Sciences, 2014). Après une explosion, on recherchera des résidus d'explosifs (au sujet des explosions, voir le **Chapitre de P. Charrue/B. Vanlerberghe**, *Chimie et expertise*, EDP Sciences, 2014), ce qui permet souvent d'identifier la filière d'approvisionnement et donc d'aider l'enquête en l'orientant vers des personnes ayant pu avoir à la filière concernée. Le même type de recherche peut aussi se pratiquer sur les mains ou les vêtements de personnes suspectées par les enquêteurs d'avoir participé à l'acte malveillant.

Une autre question concerne les produits inconnus. Face à une substance inconnue, il importe de déterminer le plus vite possible si elle est dangereuse, et si oui quel est le type de risque (explosion, risque chimique, risque biologique). En cas de suspicion de risque biologique, on cherchera à réaliser une levée de doute la plus rapide possible, afin que les autorités puissent décider de traiter médicalement ou non les personnes qui ont pu se trouver en contact avec le produit. Pour cela, les méthodes chimiques, qui se concentrent sur quelques espèces chimiques caractéristiques des agents biologiques, sont moins précises que les méthodes biologiques, mais nettement plus rapides. Il est important de souligner que

la quantité de produit actif (et dangereux) peut être minime par rapport à la masse totale de l'échantillon.

Tous les risques ne sont pas issus d'actes malveillants. Leur origine peut aussi être accidentelle, parfois à doses faibles. C'est en particulier le cas pour certains faits de pollution de l'air, des eaux et des sols. On se situe là souvent dans le domaine des risques chroniques. Il importe de savoir quel est la source de la pollution afin de la faire cesser. L'analyse des polluants permet alors de croiser avec les sources possibles pour déterminer la source réelle.

## 2.2. Comprendre des mécanismes réactionnels

La seconde famille de réponses que peuvent apporter les sciences chimiques est la compréhension de mécanismes réactionnels. Trois domaines sont d'une importance majeure. Tout d'abord, la connaissance des réactions chimiques dangereuses qui peuvent se produire par le mélange de produits courants (par exemple des produits ménagers), afin de former les services de secours à éviter les situations à risque.

Le second domaine est l'analyse des diverses formulations d'explosifs artisanaux que l'on peut trouver sur Internet : les dosages des constituants doit-il être très précis ? Sont-ils très instables et donc susceptibles d'exploser pendant leur fabrication ? Quel est leur capacité de destruction ?

Le troisième domaine majeur est la modélisation simplifiée

des mécanismes réactionnels complexes afin de faire des simulations prédictives. Les applications sont en particulier la pollution atmosphérique et la dynamique de l'incendie. Dans ces cas, les mécanismes réactionnels mettent en jeu des centaines de réactions chimiques concurrentes entre une multitude d'intermédiaires réactionnels, qu'il est trop complexe de modéliser tous, d'où le besoin de modèles simplifiés.

### 3 Les outils de l'analyse chimique

Pour répondre aux questions posées ci-dessus, l'expert possède une panoplie d'outils, qui sont maintenant présentés. Il doit donc, en fonction de la problématique, choisir dans cette panoplie les analyses à pratiquer. En ce sens, le travail de chimiste pour l'investigation est un vrai travail d'expertise, les outils fournissant des éléments de preuve qu'il doit ensuite croiser pour arriver à une conclusion certaine.

#### 3.1. Les outils pour les échantillons substantiels

Une première famille de méthodes d'analyse est plus physique que chimique, et porte sur des échantillons composés complets (corps solides, poudre, etc.). L'analyse optique dans les longueurs d'onde visibles reste un outil fondamental. Elle permet d'orienter les méthodes d'identification chimiques pour divers types d'échantillons : analyse de la forme de grosses particules en suspension dans une solution ou piégées sur un filtre,

analyse de l'état de surface d'un corps solide, analyse de la taille et de la répartition de pores, etc. Un progrès récent est à noter dans ce domaine avec la mise sur le marché de microscopes numériques qui permettent, par reconstruction sur ordinateur à partir de vues focalisées sur des plans précis, de ne pas avoir de limitation de profondeur de champ et d'avoir une vision tridimensionnelle des objets observés. L'imagerie par microscope peut être couplée à un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier (voir ci-dessous pour la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier), ce qui permet, pour un échantillon plat (préparé par coupe ou par compactage), de corrélérer l'aspect visuel et le spectre de réponse infrarouge, afin d'analyser les produits composites.

La détermination des caractéristiques thermiques et calorifiques est un moyen d'analyse complémentaire qui permet d'identifier des compositions de mélanges complexes. La bombe calorimétrique permet de mesurer le pouvoir calorifique supérieur d'un échantillon, c'est-à-dire l'énergie totale qu'une combustion complète de l'échantillon peut dégager. L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lors d'un chauffage lent et contrôlé (quelques degrés par minutes) partant de la température ambiante jusqu'à 1 000 °C (*Figure 7*). Lors de ce chauffage, on peut ainsi identifier les températures pour lesquelles des

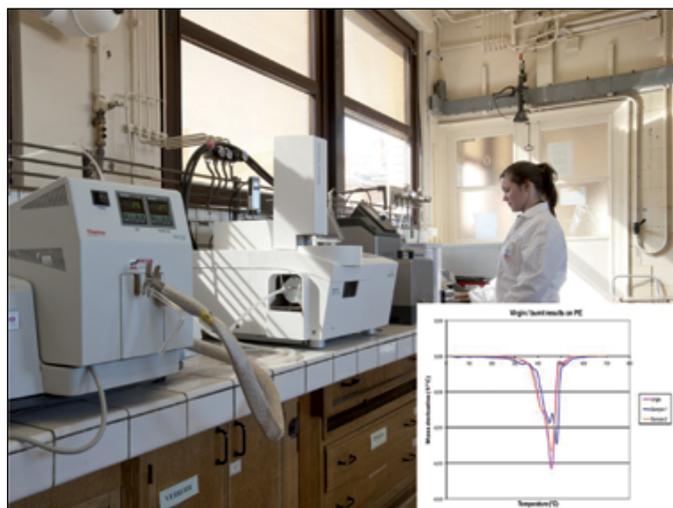


Figure 7

L'analyse thermogravimétrique.

pertes de masse particulières se produisent et les associer à des changements de phases ou à des réactions chimiques. Ce dispositif peut être couplé à un spectromètre infrarouge pour caractériser les espèces émises en fonction de la température. Un dispositif de calorimétrie différentielle à balayage, qui consiste à mesurer les échanges de chaleurs entre l'échantillon à analyser et un matériau de référence au cours d'une chauffe contrôlée, peut être couplé à l'analyseur thermogravimétrique. Cela permet de mesurer les chaleurs latentes de changement de phase et les enthalpies de réaction.

### 3.2. La préparation et le conditionnement des prélèvements

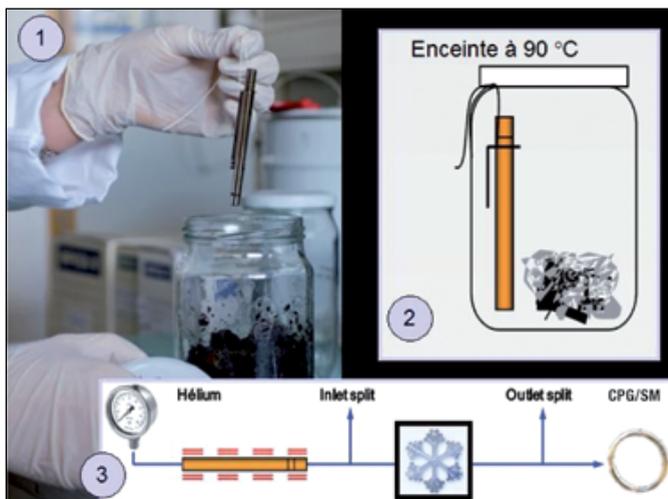
Une spécificité de la chimie analytique appliquée aux questions de l'investigation est le choix et la préparation

des prélèvements (Figure 8). La recherche de traces d'hydrocarbures suite à un incendie est un bon exemple, car la complexité de la méthode de préparation est représentative des méthodes utilisées dans les autres domaines d'analyse. Les traces d'hydrocarbures peuvent être des résidus non évaporés, piégés dans les matériaux qui ont été pris dans l'incendie, ou peuvent se trouver sur les mains ou les vêtements de personnes.

La technique utilisée pour la préparation sur des prélèvements est de les chauffer une heure à 90 °C dans une enceinte étanche afin que les hydrocarbures s'évaporent et que les gaz présents dans l'enceinte contaminent par diffusion un adsorbant placé dans un tube métallique de format adapté aux chargeurs des appareils d'analyse. La température est alors abaissée à la température ambiante, ce qui fixe un échantillon de

Figure 8

La préparation des analyses de recherche de traces d'hydrocarbures.



l'atmosphère de l'enceinte sur l'adsorbant du tube.

Le tube est ensuite chargé dans l'appareil d'analyse, qui va désorber les gaz présents par chauffage. Cependant, la cinétique de cette désorption est trop lente (une dizaine de minutes) pour que l'échantillon de gaz en sortie soit directement utilisable par une colonne de chromatographie en phase gazeuse. Afin que l'émission de l'échantillon soit suffisamment contrôlée dans le temps, il est une nouvelle fois piégé sur un corps froid, maintenu à  $-40\text{ °C}$  (seuls sont bien sûr piégés les composants qui se condensent à une température plus élevée que celle du piège). Une fois le corps froid suffisamment chargé en composés à analyser, il est chauffé d'une façon quasi instantanée (quelques secondes) afin de délivrer en une fois tout son contenu à la colonne chromatographique (voir ci-dessous la présentation des méthodes chromatographiques).

On voit que cette méthode de préparation est complexe et passe par plusieurs étapes au cours desquelles les traces d'hydrocarbures éventuellement présentes subissent des changements de phase. Elle demande donc un soin tout particulier. De plus, bien évidemment, elle suppose que le conditionnement initial des prélèvements ait été fait dans des récipients parfaitement étanches. La même méthode est employée de façon indirecte pour les analyses de résidus sur les mains des suspects. Dans ce cas, on fait porter des gants aux personnes concernées pendant une quinzaine de minutes, ce qui les fait transpirer, et on recueille les gants ainsi qu'une compresse ayant servi à essuyer la transpiration sur les mains pour analyse.

### 3.3. Les outils d'identification de molécules

Les méthodes présentées ci-dessus sont adaptées pour

des corps composites, mais ne permettent pas d'identifier des molécules. Les outils spécifiques conçus dans ce but sont maintenant présentés. D'une manière générale, la méthodologie est d'abord de séparer les molécules constitutives, puis de les analyser.

On a déjà vu ci-dessus deux méthodes de séparation de molécules d'un échantillon complexe, l'identification visuelle de zones homogènes et l'analyse des gaz émis par analyse thermogravimétrique. Les deux autres méthodes majeures pour la séparation des molécules sont la chromatographie (en phase gazeuse ou liquide) et l'électrophorèse capillaire<sup>2</sup>.

### La chromatographie

La chromatographie, qui comprend de nombreuses variantes, est la technique la plus employée. Elle consiste à séparer les constituants d'un mélange homogène liquide ou gazeux en jouant sur la différence de vitesses de diffusion de ces constituants lorsqu'ils sont transportés par une phase mobile (gaz ou liquide) sur un substrat fixe (**Figure 9**). La technique la plus ancienne, qui a plus d'un siècle, et d'où la chromatographie tire son nom, consiste à faire migrer par capillarité une substance colorée sur un papier buvard. Le jeu des mobilités et des affinités des différents constituants conduit à les séparer, et le résultat est une série de



**Figure 9**

*Pour imager la chromatographie : exemple de l'affinité des passants aux échoppes de bouquinistes (Edouard Léon Cortes 1882-1969, Bouquinistes sur les quais de Seine.).*

*Source : Adagp, Paris 2014.*

taches de couleurs différentes sur le papier buvard. Dans les laboratoires d'aujourd'hui, le buvard est remplacé soit par un tube capillaire fin et très long (de 10 à 100 mètres de long) recouvert d'une phase fixe, soit par une colonne contenant la phase fixe. Chacun des constituants a un temps de parcours différent, ce qui permet la séparation.

### L'électrophorèse capillaire

L'électrophorèse capillaire sépare des constituants électriquement chargés en les faisant migrer le long d'un gradient de champ électrique dans un électrolyte qui module la mobilité en fonction de la taille de constituant. Elle permet notamment d'identifier les cations inorganiques présents dans les résidus de certains explosifs.

Quelle que soit la technique de séparation, elle doit être suivie d'une étape d'identification des molécules séparées. Les méthodes les plus employées sont, outre la

2. Voir aussi le **Chapitre de P. Sibille** dans *Chimie et expertise. Sécurité des biens et des personnes*, EDP Sciences, 2014 et le chapitre de J.-L. Veuthey dans *La chimie et le sport*, EDP Sciences, 2011.

spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier déjà citée, la spectrométrie de masse et la détection par ionisation de flamme. Le principe du détecteur à ionisation de flamme est de faire brûler le gaz à analyser dans une flamme d'hydrogène, en présence d'un champ électrique. Les composés organiques forment des ions qui sont collectés par une électrode, et la charge des ions permet de les identifier. Ce type de détecteur est simple et robuste, mais est limité aux composés organiques.

#### La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse permet de séparer des composants en fonction du rapport de leur masse sur leur charge électrique (Figure 10). Elle a été mise au point la J. J. Thomson en 1912 pour séparer des isotopes du néon, et s'est révélée au fil des années une méthode d'une grande richesse. Le principe est d'abord d'accélérer les ions

par un champ électrique, puis de les soumettre à un champ magnétique, qui courbe les trajectoires en fonction du rapport de leur masse sur leur charge électrique.

#### La spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge (Figure 11) à transformée de Fourier consiste à analyser le spectre d'absorption dans l'infrarouge de l'échantillon, qui est directement relié aux fréquences propres de vibration des liaisons chimiques de la molécule. Cette analyse passe par une transformée de Fourier du signal brut comme intermédiaire de caractérisation.

Ces trois méthodes fournissent des résultats complexes à interpréter, sous la forme générale de courbes comportant plusieurs pics. Les courbes correspondant à la plupart des molécules sont référencées dans des bases de données, et une analyse par ordinateur de ces bases de données propose à l'opérateur

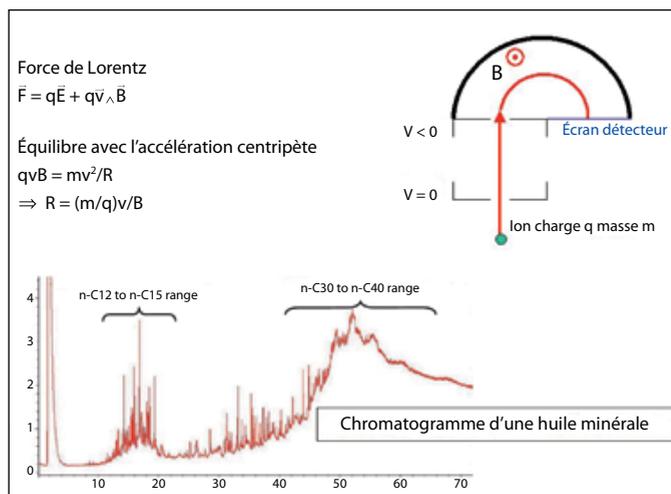


Figure 10

Schéma de principe de la spectrométrie de masse et chromatogramme d'une huile minérale.

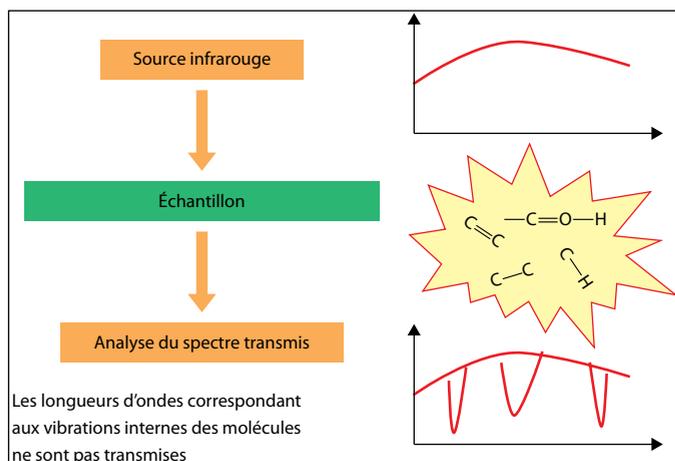


Figure 11

Schéma de principe de la spectrométrie infrarouge.

un choix des constituants possibles avec un niveau de confiance, à charge ensuite pour l'opérateur d'analyser la pertinence des suggestions issues de la base de données. Parfois, et en général pour les analyses sur le terrain qui ne permettent pas les méthodes les plus raffinées, l'étape de séparation est omise, et on se base sur des méthodes plus globales, comme la spectroscopie Raman, ou on utilise un système de détection par ionisation de flamme.

### 3.4. Les outils d'identification des éléments non organiques

Lorsqu'il est nécessaire d'identifier des éléments non organiques, les méthodes présentées ci-dessus ne sont pas exploitables, et des méthodes spécifiques sont nécessaires. On parle d'analyses élémentaires car on ne recherche plus l'identification de molécules, mais bien celles des éléments non organiques du tableau de Mendeleïev.

#### La fluorescence X

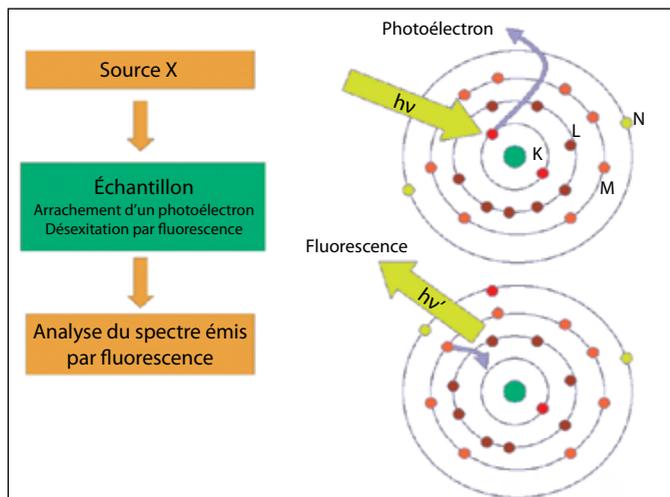
La fluorescence X consiste à exciter l'échantillon par un rayonnement électromagnétique incident de petite longueur d'onde (rayon X) (voir le [Chapitre de S. Pereira-Rodrigues](#), *Chimie et expertise*, EDP Sciences, 2014). Ce rayonnement éjecte par effet photoélectrique des électrons de la couche interne des atomes, les mettant dans un état excité. La désexcitation se fait par la transition d'un électron d'une couche superficielle vers la couche interne, qui est accompagnée de l'émission d'un photon X dont l'énergie est donnée par la différence d'énergie entre sa couche électronique de départ et la couche interne. L'analyse de ces énergies permet d'identifier l'élément excité ([Figure 12](#)).

#### La spectrométrie par torche à plasma

La spectrométrie par torche à plasma consiste à envoyer l'échantillon dans une flamme

Figure 12

Schéma de principe de la fluorescence X.



extrêmement chaude (jusqu'à 8 000 °C) afin que les éléments soient ionisés sous forme de plasma, c'est-à-dire un état de la matière où les noyaux atomiques sont débarrassés de leurs cortèges électroniques. Ils sont ensuite analysés par un spectromètre de masse qui permet de les identifier. Cette méthode nécessite de préalablement minéraliser les échantillons, c'est-à-dire de les débarrasser de toutes les molécules de carbone et d'hydrogène. Cette méthode permet d'identifier la plupart des éléments non organiques.

### 3.5. La démarche d'analyse

La démarche d'analyse dépend de la question posée. Si la question posée est de déterminer si un accélérateur de flamme ou un constituant d'explosif est présent dans un prélèvement, l'outil est choisi en fonction de l'espèce recherchée.

Lorsque la question posée est plus vaste, par exemple pour

la détermination de la composition d'un mélange inconnu, que ce soit en cas de suspicion de menace malveillante ou en cas de pollution de l'air, d'eaux ou de sols, il est nécessaire de croiser les méthodes d'analyse. Par exemple, en cas de pollution de sol par une huile minérale, la recherche du détail de la composition en hydrocarbures et de particules métalliques permet d'identifier une pollution par huile moteur usagée. La recherche de la composition en hydrocarbures se fera par chromatographie, et la recherche des traces métalliques se fera par fluorescence X ou par torche à plasma.

Parfois, l'ensemble des techniques analytiques doit être mobilisé pour comprendre en détail le produit inconnu (Figure 13). Chacune de ces techniques donne une information partielle sur un échantillon préparé à partir du prélèvement (présence d'hydrocarbures, identification de liaisons typiques de cer-

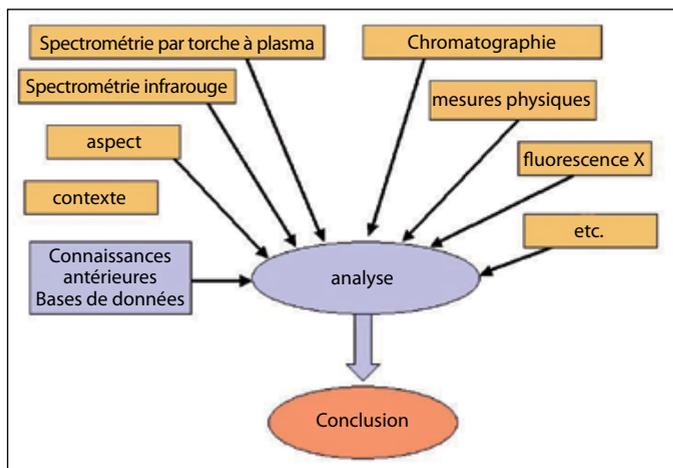


Figure 13

Démarche d'identification d'un produit inconnu.

taines molécules, présence d'éléments métalliques), et le travail d'identification est une véritable expertise, qui nécessite, sur la base des éléments de preuve rassemblés, de construire des scénarios plausibles et de les confronter aux résultats des mesures.

#### 4 Comprendre les mécanismes réactionnels pour mieux prévoir et expliquer

Au-delà de la chimie analytique, il importe de comprendre certains mécanismes réactionnels pour prévenir des situations à risque et expliquer le déroulement de certains sinistres, voire prévoir l'évolution d'une situation.

##### 4.1. Les réactions chimiques dangereuses

Un premier domaine est la connaissance des réactions chimiques dangereuses qui peuvent être provoquées

par mégarde. Par exemple, le mélange de sulfures avec de l'acide peut conduire à la formation d'hydrogène sulfuré  $H_2S$  et mettre en danger des personnes (Figure 14). De nombreux autres mécanismes réactionnels sont dangereux et il importe de les identifier pour les prévenir.

La chimie peut aussi être employée à des fins malveillantes, notamment pour préparer des explosifs avec des moyens relativement limités, en se servant de recettes mises en ligne sur Internet (Figure 15). Pour les acteurs de la sécurité, il importe donc d'évaluer ces recettes sous plusieurs angles : difficulté de préparation et de respect des proportions, stabilité pendant la préparation et les manipulations, puissance de l'explosif, méthodes de neutralisation, capacité de détecter à distance les explosifs, capacité d'identifier les explosifs employés à partir des résidus post-explosion. Cette évaluation se fait dans un premier

Figure 14

Exemple réel de réaction chimique dangereuse : des sulfures présents dans des eaux usées stagnantes réagissent avec des acides utilisés pour déboucher des canalisations ; la réaction produit de l'hydrogène sulfuré qui intoxique gravement une personne du fait du dysfonctionnement d'un siphon.

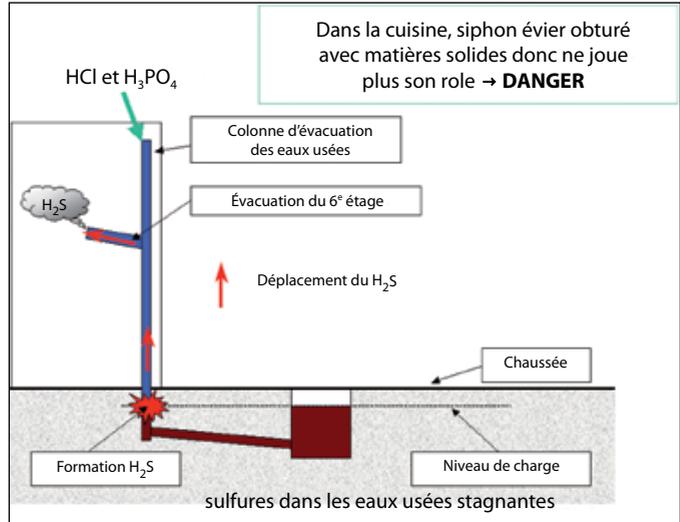


Figure 15

Petits gâteaux réalisés à partir d'explosifs artisanaux.



temps par une estimation théorique de la dangerosité, ce qui permet de mettre au point les mesures de sécurité pour la réalisation de travaux de synthèse et d'essais en laboratoire.

#### 4.2. La modélisation de l'incendie

Dans les domaines de la maîtrise du risque, on distingue en

général l'aléa de la vulnérabilité. Par exemple, en risque sismique, l'aléa est donné par le comportement du sol, et est caractérisé par la probabilité de survenue d'un séisme d'ampleur donnée ; la vulnérabilité dépend de la capacité résistante du bâtiment soumis à un séisme d'intensité donnée. En ce qui concerne le risque feu, cette distinction n'est pas pertinente, car l'aléa

initial (survenue d'une source d'inflammation initiale, étincelle ou point chaud) n'est pas directement relié à l'intensité du feu, celle-ci dépendant plus de la vulnérabilité des objets présents à proximité de la source d'inflammation initiale.

Longtemps, la démarche de prévision des conséquences d'un incendie reposait néanmoins sur la distinction aléa/vulnérabilité : le foyer pris en compte était décidé à priori à dire d'expert et on étudiait l'effet de ce foyer supposé connu. Cette démarche peut déjà être fort complexe à mettre en œuvre quand on veut comprendre le mouvement des fumées et les températures atteintes en divers endroits d'un bâtiment complexe. On utilise pour cela des logiciels de mécanique des fluides stratifiée (c'est-à-dire prenant en compte précisément les différences de masse volumique entre les fumées chaudes et l'air frais). Cependant, cette démarche ne permet pas de prévoir la propagation d'un feu à divers éléments combustibles présents dans un bâtiment. Elle ne permet pas de reconstituer comment et à quelle vitesse en fonction des conditions de ventilation, par exemple, un feu de poubelle causé par un mégot mal éteint va se propager à un canapé situé à proximité, puis comment ce canapé, générant par pyrolyse une forte quantité de gaz imbrûlés, va éventuellement conduire à l'inflammation d'autres éléments de mobilier dans d'autres pièces lors de la rencontre entre ces gaz imbrûlés et l'oxygène présent

dans de l'air frais. Un modèle permettant une prévision précise d'un tel cas sur la base de la géométrie des locaux et des caractéristiques physico-chimiques des matériaux reste aujourd'hui au-delà de nos capacités.

Une des difficultés de ce problème est de passer de la petite échelle (celle du matériau, où l'on peut supposer les grandeurs caractéristiques de l'échantillon uniforme ou, le cas échéant, celle des essais en laboratoire sur des produits finis de petite dimension), à l'échelle du feu réel. Pour ce faire, deux approches sont généralement employées.

La première consiste en la définition d'un mécanisme réactionnel simplifié à l'échelle matériau. Chaque réaction de ce mécanisme est associée à des paramètres empiriques déterminés par des analyses de type thermogravimétrique utilisant une ou plusieurs courbes de montée en température fixée, tant sur la dégradation thermique en phase solide que pour la combustion. Cependant, cette approche souffre de limitations diverses, liées à la fois à l'interprétation physique des modèles utilisés, au calcul des grandeurs associées, à la difficulté de définir un mécanisme réactionnel à priori et à l'impossibilité de procéder de manière fiable à un changement d'échelle. Ce dernier point s'explique par le fait que ces approches contiennent les paramètres empiriques et dépendent de l'histoire de la sollicitation thermique des matériaux, conduisant à une forte complexité pour trans-

poser les résultats d'un essai – représentatif d'une sollicitation thermique fixée – sur un cas réel – où la sollicitation dépend de la dynamique du feu.

La seconde approche se base sur des essais au feu à petite échelle de type cône calorimètre, postule la linéarité des phénomènes de dégagement de chaleur lors du changement d'échelle, qui s'exprime par des produits de convolution entre l'énergie dégagée à petite échelle et l'aire en flamme à toutes échelles. Cette méthode se heurte *de facto* à la fois aux difficultés de prédiction de l'évolution de l'aire en flamme (tant par le biais de corrélations empiriques que sur la base d'un modèle physique) et aux non-linéarités de la combustion aux échelles supérieures.

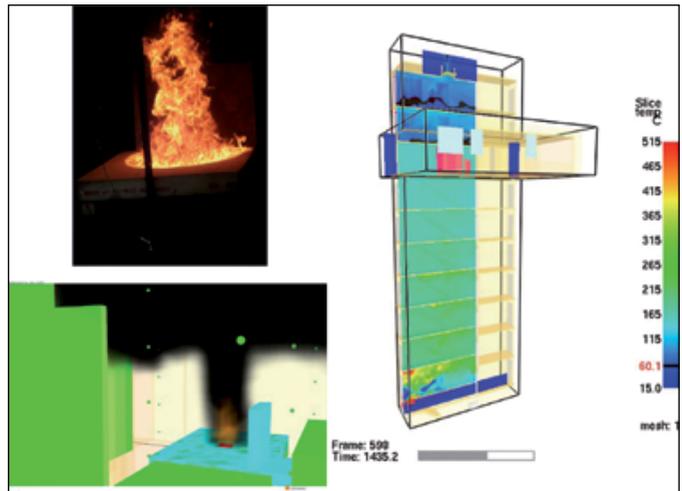
Le Laboratoire central travaille donc, en lien avec des acteurs académiques français

et étrangers, à construire une modélisation de la combustion de solides ne comportant aucun paramètre dépendant de l'histoire de la sollicitation et prenant en compte les principales non-linéarités des phénomènes. Un premier passage à l'échelle supérieure sera ensuite réalisé, en utilisant ce travail comme une description locale de la matière, avec prise en compte de phénomènes de convection et de conduction. Une seconde montée d'échelle visera à décrire avec les méthodes développées le cas de la combustion d'une surface plane horizontale de grandes dimensions par rapport à la source initiale.

Le modèle sera confronté aux résultats expérimentaux de feux de matelas initiés par une attaque ponctuelle. Il pourra ensuite être couplé aux logiciels de prédiction du mouvement des fumées ([Figure 16](#)).

Figure 16

Modélisation de l'incendie : exemple de la combustion d'un matelas (comparaison essai/simulation) ; enfumage d'une cage d'escalier (l'incendie au premier étage fait des victimes dans l'appartement du 8<sup>e</sup> étage du fait d'une propagation par une cage d'escalier non enclousoyée).



## La recherche face aux nouvelles menaces

Pour conclure, le tour d'horizon des usages de la chimie dans la vie quotidienne du Laboratoire central, le mieux est d'insister sur les enjeux de recherche. Dès les années 1880, on l'a vu, la lutte entre le fraudeur et l'organisme de contrôle conduisait le laboratoire à mener des recherches pour mettre au point de nouvelles techniques d'analyse. Peu après, le risque incendie dans les théâtres l'amenait à faire progresser la prévention par des recherches sur l'ignifugation, et l'émergence de la menace terroriste le conduisait à mener des recherches sur des menaces émergentes.

La situation n'a en fait guère changé aujourd'hui : le laboratoire travaille à faire progresser sans cesse ses méthodes d'analyse pour détecter des produits autrefois indétectables. Il utilise la recherche pour faire progresser la prévention en proposant des solutions. Il travaille à anticiper les menaces émergentes par une veille active. Ce travail se fait en réseau avec des organismes académiques et scientifiques.

### **Remerciements**

Je tiens à remercier des personnes qui travaillent au Laboratoire central pour les nombreuses discussions techniques très profitables que j'ai pu avoir avec elles.