Université Pierre et Marie Curie

École doctorale de Chimie Moléculaire ED 406

*IPCM / CSOB*

# Caractérisation globale d'explosifs et de substances connexes (polymères, liants et plastifiants) à l'état de traces sur des prélèvements solides reposant sur la spectrométrie de masse à haute-résolution

Par Gabriel Gaiffe

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Richard B. Cole

Présentée et soutenue publiquement le 10 octobre 2018

Devant un jury composé de :

Laurence Charles, Professeure, Rapportrice
William Buchmann, Maître de conférences, Rapporteur
Frédéric Aubriet, Professeur, Examinateur
Emmanuelle Sachon, Maître de conférences, Examinatrice
Richard B. Cole, Professeur, Directeur de thèse
Maxime Bridoux, Ingénieur de recherche, Encadrant
Xavier Machuron-Mandard, Ingénieur de recherche, Membre invité
Xavier Archer, Ingénieur de recherche, Membre invité

Except where otherwise noted, this work is licensed under
**http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/**

*But there's no sense crying*

*Over every mistake.*

*You just keep on trying*

*Till you run out of cake.*

*And the Science gets done.*

*GLaDOS*

# Remerciements

Cette section est la dernière sur laquelle portent les efforts de rédaction et pourtant, sans le concours des personnes dont les noms vont suivre, ce travail n'aurait pu être mené à terme.

Je remercie donc Richard Cole pour avoir dirigé cette thèse en me laissant l'autonomie nécessaire, tout en étant à l'écoute lors des différentes phases de travail, même à distance.

Merci également à Maxime Bridoux pour le travail d'encadrement qu'il a fourni et le coup de wassingue qu'il a (parfois) dû passer sur les premières versions de mes publications.

Merci à l'ensemble des gens que j'ai côtoyé au cours de cette thèse, que ce soit à Jussieu, au CEA ou au LCPP. La bonne humeur, le professionnalisme et les compétences que chacun apporte et partage sont essentiels et ont constitué un moteur pour moi. Merci donc à Maria, Cédric, Sandra, Héloïse, Estelle, François, Philippe, Denis, Bérengère, David, David, Yves, Emmanuelle, Lucrèce. Merci à Françoise, Françoise, Frédéric, Christophe et Sébastien. Merci enfin à Christine, Sabrina, Nolwenn, Sylvain et Xavier.

Pendant 3 ans, j'ai occupé à intervalles plus ou moins grands mon bureau avec Allan, Suzie et Parisa. Les discussions que nous avons eues, scientifiques ou non, et les moments partagés resteront d'excellents souvenirs et je leur souhaite le meilleur.

Je voudrais aussi remercier Sébastien qui m'a encadré depuis la L3 et qui a toujours été de bon conseil, qu'il s'agisse de corriger un travail qu'il considérait « mou du genou » ou de se rendre au Confessionnal.

Merci à Alexandre « Doc » Sonnette, qui adore l'humour et a su faire profiter chacun de ses expressions pittoresques « pas piquées des hannetons ».

Merci à ma famille qui même à distance, a toujours témoigné d'un soutien sans faille tout au long de cette thèse.

Merci enfin à Morgane qui partage ma vie depuis déjà quelques années et dont le soutien et la présence constante ont été indispensables.

# Liste des abréviations

| | |
|---|---|
| ACP | Analyse en Composantes Principales |
| APCI | Atmospheric Pressure Chemical Ionization |
| ASAP | Atmospheric Solids Analysis Probe |
| CEA | Commissariat à L'Énergie Atomique |
| CIAC | Convention d'Interdiction des Armes Chimiques |
| CID | Collision Induced Dissociation, dissociation induite par collision |
| CTFE | Poly(chlorotrifluoroéthylène) |
| DART | Direct Analysis in Real Time |
| DBE | Double Bond Equivalent, équivalent double liaison |
| DESI | Désorption ionisation par électronébulisation |
| DOS | Di-isooctyl sébacate |
| ESI | Ionisation electrospray/électronébulisation |
| FT-ICR MS | Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier |
| GC | Chromatographie en phase gazeuse |
| GPA | Gas phase acidity, acidité en phase gazeuse |
| GPB | Gas phase basicity, basicité en phase gazeuse |
| HFP | Poly(hexafluoropropylène) |
| HMX | High Melting Explosive, octogène |
| HPLC | High Pressure Liquid Chromatography, chromatographie liquide haute pression/performance |
| IR | Infra rouge |
| IRMPD | Infra Red Multiple Photon Dissociation, dissociation multi photon infra rouge |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry, Union internationale de chimie pure et appliquée |
| KM | Masse de Kendrick |
| KMD | Défaut de masse de Kendrick |
| LC | Chromatographie en phase liquide |
| LCPP | Laboratoire Central de la Préfecture de Police |
| MALDI | Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, désorption ionisation laser assistée par matrice |
| MDI | 4,4 'diisocyanate diphénylméthane |
| MS | Spectrométrie de masse |
| MS/MS | Spectrométrie de masse en tandem |
| NG | Nitroglycérine |
| NKM | Masse nominale de Kendrick |
| PAA | Acide polyacrylique |
| PAN | Poly(acrylonitrile) |
| PB | Poly(butadiène) |
| PBA | Poly(butylène adipate) |

| | |
|---|---|
| P-bisA | Polycarbonate dérivé du bisphénol A |
| PBT | Poly(téréphtalate de butylène) |
| PC | Principal Component, composante principale |
| PCL | Polycaprolactone |
| PE | Poly(éthylène) |
| PEG | Poly(éthylène glycol) |
| PET | Poly(téréphtalate d'éthylène) |
| PETN | Pentrite |
| PGA | Acide polyglycolique |
| PHB | Polyhydroxybutyrate |
| PHBV | Polyhydroxy(butyrate-co-valérate) |
| PHV | Polyhydroxyvalérate |
| PIB | Poly(isobutylène) |
| PIP | Poly(isoprène) |
| PLA | Acide polylactique |
| PMMA | Poly(méthylméthacrylate) |
| PP | Poly(propylène) |
| Ppb | Partie par milliards |
| PPG | Poly(propylène glycol) |
| Ppm | Partie par millions |
| PS | Poly(styrène) |
| Psul | Poly(sulfone) |
| PTFE | Poly(tétrafluoroéthylène) |
| PVC | Poly(chlorure de vinyle) |
| PVDC | Poly(chlorure de vinylidène) |
| PVDF | Poly(fluorure de vinylidène) |
| PVF | Poly(fluorure de vinyle) |
| RDX | Research Department Explosive, hexogène |
| SEC | Size Exclusion Chromatography, chromatographie d’exclusion stérique |
| SFEPA | Syndicat des Fabricants d'Explosifs, de Pyrotechnie et d'Artifices |
| SMHR | Spectrométrie de masse à haute résolution |
| TATP | Triperoxyde de triacétone |
| TNT | Trinitrotoluène |
| UV | Ultraviolet |

# Sommaire

Remerciements ..... 3
Liste des abréviations ..... 4
Sommaire ..... 6
Introduction générale ..... 9
Partie I – Étude bibliographique ..... 11
Chapitre 1 : Composés énergétiques et explosion ..... 11
I.1.1. Introduction ..... 11
I.1.2. Explosion ..... 11
I.1.3. Composés énergétiques ..... 12
I.1.4. Charge explosive ..... 13
I.1.5. Explosifs primaires ..... 14
I.1.6. Explosifs secondaires ..... 14
I.1.7. Propergols ..... 15
I.1.8. Matrice ..... 15
Chapitre 2 : État de l'art en matière d'analyse des explosifs ..... 15
I.2.1. Introduction : pourquoi et comment analyser des explosifs ? ..... 15
I.2.2. Techniques diverses ..... 16
I.2.2.1. Brigades cynophiles ..... 16
I.2.2.2. Spectroscopies ..... 16
Infrarouge ..... 16
Raman ..... 17
I.2.2.3. Mobilité ionique ..... 18
I.2.2.4. Méthodes colorimétriques ..... 19
I.2.2.5. Électrophorèse capillaire ..... 19
I.2.2.6. Chromatographie en phase liquide ..... 20
I.2.2.7. Chromatographie en phase gazeuse ..... 21
I.2.3. Spectrométrie de masse ..... 22
La résolution ..... 22
La vitesse d'analyse ..... 23
La précision sur la masse ..... 23
La gamme de masse ..... 23

Les sources d'ionisation ..... 23
Electrospray ..... 24
Atmospheric Solids Analysis Probe (ASAP) ..... 25
Direct Analysis in Real Time (DART) ..... 28
Les analyseurs ..... 29
Triple quadripôle ..... 29
Orbitrap ..... 32
FT-ICR/MS ..... 34
Conclusion ..... 35
Partie II – Détection et caractérisation de composés énergétiques par spectrométrie de masse ..... 37
II.1. Introduction ..... 37
II.2. La spectrométrie de masse d'attachement d'anions, étude systématique ..... 37
II.2.1. Introduction ..... 37
II.2.2. Matériel et méthodes ..... 39
II.2.3. Résultats et discussion ..... 41
II.2.4. Conclusion ..... 55
II.3. Étude de la nature de la liaison de l'ion chlorure avec des composés nitroaromatiques cycliques ..... 57
II.3.1 Introduction ..... 57
II.3.2 Investigations sur la nature de la liaison du chlorure par CID ..... 58
II.3.3 Investigations sur la nature de la liaison du chlorure par IRMPD ..... 64
Introduction ..... 64
Matériel et méthodes ..... 65
Résultats et discussion ..... 66
Conclusion ..... 71
Partie III – Détection et caractérisation de formulations énergétiques par spectrométrie de masse . 73
Chapitre 1 : Analyse de polymères par spectrométrie de masse ..... 73
III.1.1. Introduction ..... 73
III.1.2. MALDI ..... 75
III.1.3. Electrospray ..... 76
Chapitre 2 : Analyse de polymères par spectrométrie de masse à pression atmosphérique ..... 77
III.2.1. Polymères fluorés ..... 77
Introduction ..... 77

Matériel et méthodes ..... 79
Résultats et discussion ..... 81
Analyse ASAP SMHR du PVDF ..... 81
Analyse des défauts de masse de Kendrick ..... 84
ASAP HRMS du KEL-F 800 et analyse des défauts de masse de Kendrick ..... 88
Analyse ASAP du Tecnoflon et du Viton A et analyse des défauts de masse de Kendrick ..... 91
Analyse des défauts de masse de Kendrick d'un mélange de polymères fluorés ..... 96
Conclusion ..... 97
III.2.2. Analyse de formulations énergétiques ..... 99
Introduction ..... 99
Matériel et méthodes ..... 100
Résultats et discussion ..... 103
Analyse en composantes principales ..... 110
Conclusion ..... 112
Conclusion et perspectives ..... 117
References ..... 119
Annexes ..... 131
Publications et conférences ..... 150
Table des illustrations ..... 151
Table des tableaux ..... 154

# Introduction générale

Au cours des dernières années, la fabrication et le trafic illicite de substances explosives ont eu pour conséquence l'usage croissant d'engins explosifs lors d'attentats perpétrés par des groupes terroristes ou criminels. Depuis la Convention d'Interdiction des Armes Chimiques (CIAC) signée à Paris en 1993, l'identification et la détection d'agents chimiques mais aussi d'explosifs sont devenues des enjeux majeurs pour la lutte contre le terrorisme. La lutte contre la non-prolifération requiert également des efforts constants de recherche et de développement de méthodes capables de caractériser les explosifs à l'état de traces.

Lors des investigations menées après attentat par les services de police technique et scientifique, des échantillons sont collectés au moyen de tissus ou cotons. Ces frottis constituent un moyen de collecter de l'information. Cette opération de collecte est souvent réalisée après un incident, qu'il s'agisse de poussières, de particules ou de fluides. Les prélèvements sont ensuite analysés en laboratoire afin d'identifier la nature de la charge explosive employée. La quantité de matière collectée ainsi que son état physique conditionnent le choix de la technique d'analyse. La première difficulté lors de la caractérisation de cette charge réside dans la grande variété des composés recherchés. Un matériau composite explosif est constitué de deux parties, la charge explosive représentant environ 90% d'une formulation, et les additifs qui constituent les 10% restants. Les charges explosives employées, cristallines ou liquides, peuvent être constituées aussi bien de substances organiques telles que le TNT ou la pentrite que de composés inorganiques comme le nitrate d'ammonium, voire être composées d'un mélange des deux.[1] Des composés commerciaux non référencés comme explosifs peuvent également entrer dans la formulation de la charge explosive comme l'eau oxygénée ou les carbohydrates. Si certaines substances prioritaires ont d'ores et déjà fait l'objet d'investigations pour évaluer leur détectabilité, les besoins spécifiques en détection et en identification de substances nécessitent d'étendre la gamme des composés étudiés et donc de traiter le cas de nouvelles substances d'intérêt. La deuxième difficulté découle du fait que les composés constituant la charge explosive sont généralement inclus dans des matrices complexes, variées et difficiles à traiter. Cette matrice se présente en effet typiquement sous la forme d'un bloc caoutchouteux plus ou moins homogène dont il faut prélever plusieurs échantillons afin de disposer d'une vue d'ensemble représentative d'une formulation. Si les traces de molécules explosives sont systématiquement

recherchées, il n'en est pas de même pour les liants et plastifiants. Enfin, lorsque la matière collectée par frottis est obtenue dans un contexte de scène post-explosion, les substances à analyser sont souvent présentes à l'état de trace, faisant de leur détection un défi analytique. Il est donc nécessaire de disposer en laboratoire de procédures et de méthodes d'analyses adaptées et efficaces.

Ainsi, l'identification de substances présentes sur les échantillons collectés sur le terrain peut se révéler particulièrement difficile sur le plan analytique. La spectrométrie de masse s'est imposée comme une technique de référence pour la détection et la caractérisation de substances énergétiques, permettant de confirmer la présence ou l'absence de certains composés dans des échantillons issus de résidus post-explosion. Ce travail de thèse présente le développement de méthodes d'analyse globale de formulations explosives par spectrométrie de masse en incluant à la fois les charges explosives et les substances connexes qui leur sont associées.

# Partie I – Étude bibliographique

## Chapitre 1 : Composés énergétiques et explosion

### I.1.1. Introduction

La poudre noire, ou poudre à canon est probablement la première formulation explosive de l'histoire. On trouve des traces écrites de cette substance dans des écrits datés de 220 ans avant notre ère dans le récit d'un accident survenu lorsque des alchimistes chinois tentèrent de séparer de l'or et de l'argent à partir de minerai. Une cause probable semble être l'oubli d'ajouter du charbon au mélange en même temps que le salpêtre ($KNO_3$) et le soufre lors de l'introduction du minerai dans un four. Ces alchimistes ajoutèrent donc le charbon au dernier moment ce qui résulta en une explosion formidable.[2]. Ils avaient alors, de façon involontaire, fabriqué de la poudre noire. La poudre noire est introduite en Europe vers le 13$^{e}$ siècle, où elle est utilisée dans l'artillerie. Vers 1425, les premières armes à feu sont inventées, avec l'apparition des mousquets. La puissance des explosifs est ensuite utilisée afin de changer le cours de rivières et de fleuves et aménager les territoires. À partir des années 1850, la découverte de la nitroglycérine, de la nitrocellulose, puis des composés nitroaromatiques vont encore accélérer l'emploi des explosifs dans un but militaire et civils . C'est cependant au cours de la Seconde Guerre Mondiale que sont inventés les explosifs de type plastic qui vont changer le cours de l'Histoire. Il est alors possible, de façon fiable et sûre, de transporter des explosifs au plus proche des besoins et de modeler leur forme en fonction de leur utilisation. Sans prétendre remonter à des temps immémoriaux, le but de ce chapitre est de présenter succintement les différents concepts relatifs aux composés énergétiques et aux explosions.

### I.1.2. Explosion

La libération d'une grande quantité d'énergie en un temps extrêmement court produit une explosion. Pour qu'une explosion se produise, il faut que cette énergie se soit accumulée dans un volume donné, puis qu'elle soit libérée soudainement. Cette dissipation d'énergie peut se faire sous différentes formes, par exemple sous forme d'onde de choc, par la propulsion de débris, ou encore par l'émission de chaleur ou d'un rayonnement ionisant. Cette

énergie peut avoir trois types d'origines : physique, atomique ou chimique.[2,3] Seules les explosions chimiques seront mentionnées dans la suite de ce travail. Elles sont produites par une réaction chimique quasi instantanée, ce qui génère une grande quantité d'énergie et le dégagement d'un volume important de gaz. La pression et la température augmentent de façon importante, ce qui crée une onde de choc qui se déplace dans l'environnement en créant un effet de souffle plus ou moins destructeur en fonction de sa vitesse. Pour l'explosif CL-20, la pression de détonation est ainsi de l'ordre du GPa. [4]

### I.1.3. Composés énergétiques

On parle de composé énergétique si ledit composé peut, par une réaction chimique quasi-instantanée, produire une grande quantité d'énergie, généralement sous la forme de chaleur accompagnée d'une production de gaz.[2] Une explosion chimique est produite par une formulation contenant des composés énergétiques comprimés, sans qu'il soit indispensable que ceux-ci soient confinés. Une transformation exothermique extrêmement rapide se produit et génère la formation de gaz chauds. À cause de la vitesse de réaction, de l'ordre du centième de seconde, les gaz produits ne se dilatent pas instantanément. Ils occupent pendant un temps très bref le volume précédemment occupé par le composé énergétique. Dans ce petit volume la température atteint quelques milliers de degrés, ce qui implique une pression de l'ordre de plusieurs centaines d'atmosphères. Cette pression est suffisante pour créer une onde de choc qui va alors se propager aux parois du contenant.

La plupart des substances explosives qui sont classées comme explosifs chimiques contiennent de l'oxygène, de l'azote, et des éléments oxydables comme le carbone. L'oxygène et l'azote sont généralement liés au sein de ces édifices moléculaires dans des groupements tels que les groupements nitroso –NO, nitro $–NO_2$ et nitrate $–NO_3$. Des exceptions à cette règle générale existent, on peut ainsi citer l'azoture de plomb $PbN_6$ ou le triiodure d'azote $NI_3$ qui ne contiennent pas d'oxygène.

Lors d'une explosion chimique, les liaisons entre les atomes d'azote et d'oxygène sont brisées et on assiste à une recombinaison pour former les molécules de produits. Parmi ces produits on trouve des composés gazeux parmi lesquels CO, $CO_2$, $H_2O$, $N_2$, etc. À titre d'exemple la **Réaction 1** illustre la décomposition du cyclotriméthylènetrinitramine, également connu sous le nom de cyclonite, hexogène, ou encore RDX.

$$C_3H_6N_6O_6 \rightarrow 3CO + 3H_2O + 3N_2$$

Réaction 1 : Dissociation du RDX

Le point essentiel pour qu'un composé soit considéré comme énergétique est donc qu'il produise un volume important de gaz lors d'une transformation chimique. Un matériau explosif n'est toutefois pas constitué exclusivement d'une charge explosive, il contient également une matrice polymérique au sein de laquelle est noyée cette charge et qui peut, selon sa nature, permettre d'insensibiliser la charge aux chocs mécanique ou au contraire contribuer à son explosion en fournissant l'oxygène nécessaire.

### I.1.4. Charge explosive

La charge explosive d'un composé explosif représente les espèces chimiques qui, lors d'une explosion, sont décomposées et dont les atomes se recombinent sous forme de produits gazeux responsables de la soudaine augmentation de pression, qui se traduit par un effet de souffle. Il existe plusieurs méthodes de classement pour ces substances : Van't Hoff en 1909 ou Plets en 1953 se sont appuyés sur les relations qui existent entre la structure d'une molécule et ses propriétés explosives.[5] Selon cette approche, les propriétés explosives d'une substance sont liées aux groupes fonctionnels présents. Parmi ces groupes fonctionnels on peut notamment citer les composés nitrés, les esters nitriques, les nitramines, les dérivés d'acides chloriques et perchloriques, les azotures …

La présence d'un groupe fonctionnel dans une molécule ne donne cependant pas nécessairement d'information quant aux performances d'un explosif. C'est pourquoi une classification basée sur les performances et les usages d'une charge explosive est apparue. On y distingue (i) les explosifs primaires, (ii) les explosifs secondaires, et (iii) les propergols qui sont utilisés comme propulsifs. La Figure 1 présente cette classification au sein des substances explosives ainsi que des exemples pour chaque catégorie.

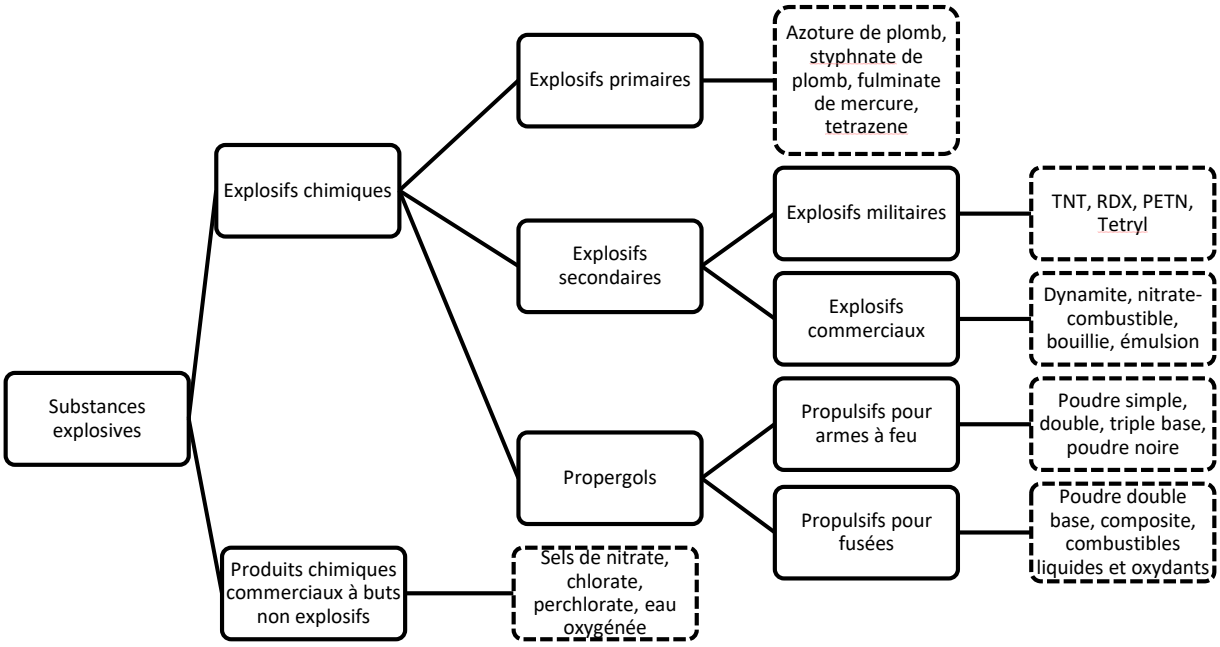



Figure 1 : classification des substances explosives (d'après la référence [2])

### I.1.5. Explosifs primaires

Les explosifs primaires constituent la pierre angulaire d'une formulation explosive. Ces composés brûlent ou détonnent lorsqu'ils sont exposés à la chaleur, une étincelle ou un choc et sont fréquemment utilisés dans des dispositifs d'amorçage. Leur décomposition étant exothermique, l'énergie libérée est mise à profit pour provoquer l'explosion d'un explosif secondaire.[2]

### I.1.6. Explosifs secondaires

Un explosif secondaire diffère d'un explosif primaire en deux points essentiels : (i) il est généralement plus puissant, (ii) il est moins sensible aux chocs qu'un explosif primaire et ne peut être amené à détonner que par le choc causé par l'explosion préalable d'un explosif primaire. Le TNT, l'acide picrique, la nitroglycérine, la RDX ou le HMX sont des exemples d'explosifs secondaires.

### I.1.7. Propergols

Les propergols sont des matériaux combustibles contenant l'oxygène nécessaire à leur combustion. Ils brûlent mais n'explosent pas, même si leur combustion est généralement violente. La réaction de décomposition de ces espèces peut être initiée par une flamme, une étincelle ou le passage d'un état solide à gazeux relativement lent, de l'ordre de la milliseconde. On peut citer dans cette catégorie la poudre noire ou les explosifs à base de nitrate d'ammonium.

### I.1.8. Matrice

Un composé énergétique est rarement constitué uniquement d'une molécule possédant des propriétés explosives. Dans la plupart des cas, cette molécule est incluse dans une formulation dans laquelle on trouve également des agents liants, des polymères, des plastifiants et d'autres additifs comme des colorants ou des marqueurs. Chacune de ces substances connexes a une fonction particulière dans la formulation.[5] On trouve deux raisons majeures à l'ajout de liant polymériques : la muratisation et l'amélioration des performances en termes de détonation ou de combustion. La muratisation désigne le fait de rendre insensible une munition, c'est-à-dire diminuer la probabilité qu'elle n'explose accidentellement, que ce soit pendant le déplacement de l'explosif ou dans le cas d'un jaillissement d'étincelles. La matrice est l'ensemble de ces substances connexes qui, en modifiants leurs propriétés, établissent une différence entre des formulations. Ce sont donc ces substances connexes que nous allons chercher à détecter et caractériser afin de déterminer la nature de la formulation énergétique en présence.

## Chapitre 2 : État de l'art en matière d'analyse des explosifs

### I.2.1. Introduction : pourquoi et comment analyser des explosifs ?

Différentes applications existent pour les explosifs. Selon le Syndicat des Fabricants d'Explosifs, de Pyrotechnie et d'Artifices (SFEPA) 35 000 tonnes sont utilisées en France chaque année.[6] Leur utilisation est courante dans certaines industries civiles. On peut ainsi citer l'industrie minière et le bâtiment qui sont les principaux secteurs utilisant des explosifs, mais aussi le déclenchement d'avalanches à titre préventif ou la pyrotechnie pour des

spectacles par exemple. Les composés énergétiques ont aussi des applications militaires. En dehors de ces applications normales et règlementées, leur usage peut être détourné à des fins malveillantes dans le cas d'actes criminels ou celui du terrorisme. Face à cette menace, il est nécessaire de savoir d'où vient un composé énergétique pour éventuellement relier des enquêtes criminelles entre elles. On peut en effet supposer qu'un groupe terroriste utilisera le même type d'explosif dans le cadre des attentats qu'il cherche à perpétrer. Il existe une grande variété de techniques à même de fournir des informations sur un échantillon, chacune possédant ses avantages et ses inconvénients. Ce chapitre présente un état de l'art en matière d'analyse d'explosifs.

### I.2.2. Techniques diverses

#### I.2.2.1. Brigades cynophiles

Dans un grand nombre de cas, la détection des explosifs peut être assurée par des équipes de détection canines ou brigades cynophiles. Cette méthode a été employée pour la détection de mines explosives depuis la seconde guerre mondiale.[7] La capacité des chiens à détecter des vapeurs explosives à l'état de trace (de l'ordre du ppb) est extrêmement précieuse. Elle s'appuie sur la détection non pas seulement du composé explosif, mais sur une combinaison d'odeurs (composé énergétique, solvants, produits de dégradation …).[1,8] Les limitations de l'utilisation de chiens pour détecter les explosifs à l'heure actuelle ne sont donc pas liées à la limite de détection, mais plutôt à des paramètres tels que le temps d'attention des chiens ainsi que leur nécessaire entraînement. De plus, cette technique ne peut être utilisée que pour lever un doute sur la présence ou non d'explosifs, un chien étant en effet incapables d'indiquer en présence de quel explosif précis on se trouve.

#### I.2.2.2. Spectroscopies

**Infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est basée sur la mesure de l'absorption du rayonnement infrarouge par les liaisons d'une molécules à des fréquences spécifiques liées aux modes de vibrations et de déformations de celles-ci ce qui entraîne une variation du moment dipolaire.[9] En effet, l'absorption du rayonnement infrarouge par une molécule entraîne l'observation d'une transition fondamentale qui correspond au passage d'un état énergétique stable d'une liaison à un état énergétique supérieur. Cette absorption dépend de la nature de la liaison. En

mesurant l'absorbance, on peut donc déterminer la nature des liaisons d'une molécule, sous réserve que des groupements caractéristiques soient présents. Dans la mesure où les composés énergétiques sont pour la plupart porteurs de groupements caractéristiques (notamment de groupement nitro -$NO_2$), cette technique est donc intéressante et est couramment employée.[10,11] Un de ses avantages est qu'elle peut être utilisée à distance pour détecter des explosifs sur une surface.[12,13] Un standard est cependant nécessaire afin d'établir au préalable un spectre de référence et lever tout doute lors de l'identification d'un explosif, d'autant plus que si la résolution est faible, la superposition de plusieurs bandes d'absorption peut entraîner l'apparition de bandes larges, ce qui complique l'identification des bandes d'intérêt. Pour résumer, la spectroscopie infrarouge est plutôt focalisée sur l'observation des transitions vibrationnelles des liaisons chimiques d'une molécule. Pacheco-Londoño ont pu atteindre une limite de détection de 800pg/$m^3$ avec un instrument de type FT-IR lors de l'analyse de TATP.[14]

**Raman**

La spectroscopie Raman repose sur la diffusion inélastique de la lumière. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge dans la mesure où elle est également basée sur l'observation de la lumière diffusée par un échantillon après qu'il ait absorbé un rayonnement. Le décalage en fréquence entre les photons incidents et le rayonnement réémis est appelé diffusion Raman. Pour observer une transition en Raman, le moment dipolaire reste inchangé mais le volume moléculaire doit varier. Cette technique est sensible aux vibrations des liaisons π d'une molécule. La détection et la caractérisation plus ou moins complète d'explosifs ont été réalisées avec succès dans différents travaux pour des composés tels que TNT, RDX, HMX jusqu'à 30m de distance, de l'eau oxygénée qui peut servir de précurseur dans la préparation de TATP, ou encore d'autres composés énergétiques parmi lesquels le PETN ou le nitrate d'ammonium.[15–18] La principale limitation de cette technique réside dans sa sensibilité aux phénomènes de fluorescence qui peuvent masquer un signal en Raman. Une limite de détection de 2µg/cm² pour le TNT et de 5µg/cm² à une distance de 0,9 m a pu être atteinte.[19]

L'infrarouge est donc lié à une variation du moment dipolaire permanent d'une molécule, tandis que la spectroscopie Raman repose sur une variation du moment dipolaire induit. Une vibration très active en Raman engendrera un signal faible en infrarouge et

inversement. Les spectres Raman et infrarouge d'une molécule complexe représentent donc chacun une partie complémentaire des modes de vibration d'une molécule. La Figure 2 illustre cette complémentarité avec l'exemple du polystyrène.[20]

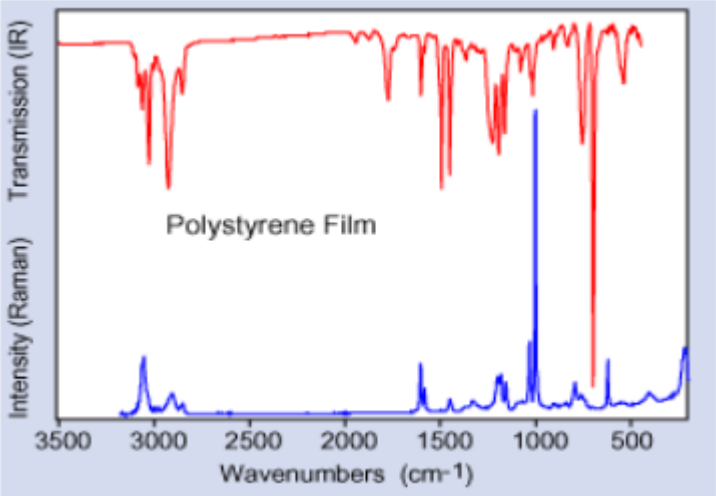



Figure 2 : illustration de la complémentarité entre infrarouge et Raman

### I.2.2.3. Mobilité ionique

Lors d'une analyse en mobilité ionique, un échantillon est introduit dans la région d'ionisation dans laquelle des ions sont formés. Un paquet d'ions est alors envoyé vers la zone de dérive dans laquelle un gradient électrique est appliqué. Sous l'influence de ce champ et du gaz vecteur, les ions vont être plus ou moins ralentis en fonction de leur charge et de leur géométrie.[21] Plus les ions sont volumineux, plus le nombre de collisions entre eux et les molécules du gaz vecteur seront grandes, ce qui ralentit leur vitesse dans le tube de dérive. L'un des avantages de cette technique réside dans le fait qu'elle est à la fois rapide et miniaturisable, ce qui rend possible son utilisation sur le terrain. Les limitations de cette technique sont d'abord liées à son manque de résolution qui peut entraîner l'apparition de faux positifs. Deux molécules peuvent en effet avoir le même temps de dérive. À l'origine, un des freins à l'utilisation de la mobilité ionique était la nécessité d'utiliser une source radioactive sur certains appareils, typiquement du $^{63}Ni$ pour l'ionisation chimique des molécules. Cela entraînait des contraintes dues à la manutention et à l'enregistrement de ces sources. D'autres sources d'ionisation existent, non radioactives. On peut ainsi citer l'ionisation par décharge Corona, la photoionisation et l'ionisation laser. Ces sources

présentent l'inconvénient de nécessiter une alimentation en énergie et sont moins stables.[22] Elles ont malgré tout été utilisées avec succès pour la détection d'explosifs, l'explosif EGDN pouvant être détecté à une limite de 500 pg par exemple, et le TNT à une quantité inférieure au nanogramme [23,24]

### I.2.2.4. Méthodes colorimétriques

Les méthodes basées sur des tests simples et rapides sont plébiscitées dans le domaine de la détection d'explosifs. À ce titre, les réactions colorimétriques sont largement utilisées car elles requièrent un équipement peu coûteux et ont une sensibilité permettant la détection de composés énergétiques ou de résidus d'explosion présents à des quantités inférieures au milligramme. Ceci s'avère très utile dans la réalisation de tests préliminaires sur le terrain afin de lever un doute sur la présence d'explosifs. Ce type de détection repose sur le changement de couleur observé lors de la réaction entre des composés nitroaromatiques et des bases comme l'ammoniaque dans le méthanol, des solutions aqueuses d'hydroxyde de tétraméthyl-ammonium. Un autre type de tests colorimétriques est basé sur la détection des esters de nitrate et les ions $NO_2^-$ formés lors de la réaction de Griess. Le réactif de Griess, la N-(1-Naphthyl)ethylenediamine subit en effet une réaction de couplage azoïque en présence de nitrites et conduit à l'obtention d'un composé porteur d'un groupement azo très coloré. Ces méthodes sont cependant peu spécifiques car elles s'appuient sur la présence d'un groupement fonctionnel commun à de nombreuses molécules.[25]

### I.2.2.5. Électrophorèse capillaire

L'électrophorèse capillaire est une technique basée sur la séparation d'ions en fonction de leur mobilité électrophorétique à l'aide d'une tension appliquée entre un flacon « source » et un flacon « destination » reliés par un capillaire. On injecte dans ce capillaire la solution pour laquelle on cherche à obtenir une séparation des espèces. La mobilité électrophorétique de ces espèces dépend de la charge des ions, de la viscosité du milieu et de la taille des ions. Elle est également fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes du système. Plus le champ électrique est grand, plus grande est la mobilité électrophorétique. Les espèces neutres ne sont pas affectées par le champ électrique. Si deux ions sont de même taille, celui dont la charge est la plus grande aura une mobilité supérieure. Si deux ions sont de même charge, le plus petit des deux sera soumis à moins de forces de friction et aura donc une mobilité supérieure. Les cations sont attirés par la cathode, chargée négativement, tandis que

les anions sont attirés par l'anode, chargée positivement. Ces mouvements sont désignés par le terme « flux électrophorétique ». On distingue également un deuxième terme appelé « flux électroosmotique ». Le flux électroosmotique est causé par l'application d'un champ électrique au capillaire rempli d'électrolytes. Les parois du capillaire sont constituées de silice qui, sous l'effet du pH se déprotonne pour former des ions $SiO^-$. La paroi du capillaire est alors chargée négativement, ce qui attire les cations en solution. Deux couches de cations vont alors se déposer : l'une est statique, la couche de Stern, c'est celle qui en contact avec les ions $SiO^-$, l'autre est diffuse et peut migrer, c'est la couche de Gouy-Chapman. Sous l'effet de la tension appliquée, ces cations de la couche de Gouy-Chapman vont être entraînés et entraîner avec eux les anions de la solution. Ce flux est appelé flux électroosmotique et dépend de la nature de l'électrolyte, et du pH mais pas de la tension appliquée. L'électrophorèse capillaire a notamment permis de distinguer des échantillons explosifs et non explosifs en fonction de leur teneur en nitrocellulose[26] et de détecter la présence d'explosifs dans de l'eau de mer.[27,28]

#### I.2.2.6. Chromatographie en phase liquide

La chromatographie en phase liquide est une technique séparative basée sur les différences d'affinité des analytes avec une phase stationnaire stabilisée sur un support solide d'une part et une phase mobile liquide d'autre part. La séparation des composés est basée sur l'affinité des composés pour la phase mobile ou la phase stationnaire. La phase stationnaire est placée dans une colonne. Elle est constituée de silice sur laquelle peuvent être greffée différents groupements fonctionnels, permettant ainsi de moduler la rétention des composés d'intérêt. La chromatographie de partage à polarité de phases normale (PN pour phase normale ou NP, *normal phases*) utilise une phase stationnaire polaire. Les greffons de la phase stationnaire sont alors des amines ou des nitriles par exemple, et la phase mobile est apolaire. Le premier composé élué dans ce cas est alors le moins polaire des composés injectés. En chromatographie de partage à polarité de phases inversée (RP pour *reversed phase*) la phase stationnaire est apolaire, les greffons sont des chaînes alkyle, généralement entre 16 et 18 carbones. La phase mobile est polaire et permet d'éluer en premier le composé le plus polaire. Les phases mobiles utilisées sont généralement des mélanges en proportions variables d'eau et d'un solvant organique miscible (acétonitrile, méthanol) ou de combinaisons de solvants organiques (alcools, hexane, dichlorométhane...) miscibles entre eux. La composition de la phase mobile peut être modifiée au cours de l'analyse, en effectuant un gradient de concentration pour l'un des solvants, ce qui permet encore d'entraîner des

composés de polarités différentes et donc de mieux les séparer. La chromatographie liquide haute pression/performance (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC) repose, en plus de ces paramètres de rétention, sur la mise sous pression du système grâce à des pompes afin de diminuer le temps nécessaire à l'analyse. En fonction des paramètres analytiques utilisés (type de colonne, composition de la phase liquide, pression …) les temps de rétention des composés permettent leur identification. Il existe également une méthode permettant la séparation de composés polaires, la Chromatographie Liquide à Interaction Hydrophile (HILIC). Elle utilise une phase stationnaire à greffage hydrophile et une phase mobile majoritairement organique dans laquelle on ajoute de l'eau. L'eau forme une couche polaire semi-immobilisée à la surface de la phase stationnaire. Les analytes polaires sont alors en interaction avec la surface de la phase stationnaire. Ces techniques, souvent couplées à la spectrométrie de masse (SM), ont permis l'identification d'explosifs ou de retardateurs de flammes dans des matrices aussi diverses que des eaux de rejets industriels ou des formulations explosives.[29,30] Des phénomènes de coélution peuvent être rencontrés si deux composés ont des affinités proches pour la phase stationnaire, empêchant ainsi leur discrimination.

#### I.2.2.7. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une autre technique séparative que l'on peut aisément coupler à la spectrométrie de masse. Elle s'applique à des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage. Le mélange à analyser est injecté dans une colonne séparative contenant une phase stationnaire. La séparation s'opère alors en fonction de l'affinité pour la phase stationnaire, de façon analogue à la chromatographie en phase liquide. Les analytes sont ici entraînés par un gaz vecteur inerte, dont le choix dépend de paramètres tels que le diamètre de la colonne ou le débit souhaité. La viscosité de ces gaz est en effet un paramètre à prendre en compte afin que le gaz assure efficacement le transport des composés à travers la colonne. La colonne chromatographique est placée dans un four dont la température est réglée juste au-dessus de la température d'ébullition des composés à séparer. Les molécules explosives, plutôt volatiles, peuvent aisément être analysées à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse en faisant toutefois attention à ne pas les dégrader par un chauffage excessif. De nombreuses publications font donc état d'analyse de tels composés.[31,32] Les molécules analysées ne doivent cependant pas être thermosensibles, ou

avoir des temps de rétention trop proches. Le recours à des standards et une base de données est également indispensable pour identifier avec certitude les composés d'intérêt.

### I.2.3. Spectrométrie de masse

Grâce à sa sensibilité, sa sélectivité et sa fiabilité, la spectrométrie de masse s'est imposée comme une technique de choix pour l'analyse des explosifs. La caractérisation de ces composés énergétiques est réalisée en les ionisant, puis en séparant les ions produits en fonction de leur rapport masse sur charge *m/z*. La grande variété à la fois de sources d'ionisation (Electrospray, ASAP, DART, …) et d'analyseurs (triple quadripôle[33,34], trappe ionique[35], temps de vol[36], instruments en tandem[30,37]) disponibles permet de s'adapter à tout type de composés et d'échantillons, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux. Grâce aux techniques de fragmentation, il est possible d'obtenir une information structurale pour une molécule. Cela permet d'identifier à la fois une molécule mais aussi de connaître son processus de fragmentation et les produits dérivés qu'elle peut former en se dégradant. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas de composés très susceptibles de se décomposer comme les explosifs. La spectrométrie de masse permet haute résolution quant à elle permet de mesurer des masses précises, ce qui permet de faire la différence par exemple entre un adduit chloré de RDX à m/z 257,00428 et la molécule déprotonée du TATB à m/z 257,02761. C'est cette technique qui sera utilisée pour l'analyse des formulations énergétiques dans ce travail.

Un spectromètre de masse est constitué de trois éléments : (i) une source d'ionisation dont le rôle est de produire des ions en phase gazeuse, (ii) un ou plusieurs analyseurs chargés de séparer les ions en fonction de leur rapport masse sur charge *m/z* et (iii) un détecteur pour compter les espèces produites. Le principe de fonctionnement de ces différents éléments pour les spectromètres utilisés dans ce travail sera détaillé après l'explication de quelques concepts fondamentaux liés à la spectrométrie de masse.

#### La résolution

La résolution R d'un appareil désigne sa capacité à séparer deux pics adjacents. Sa valeur s'échelonne typiquement de quelques milliers pour des spectromètres de masse à basse résolution (piège ionique et quadripôle), elle est de l'ordre de la dizaine de milliers pour des

instruments à temps de vol et peut aller jusqu'à des centaines de milliers ou millions pour des instruments à haute résolution (Orbitrap et FT-ICR).

**La vitesse d'analyse**

La vitesse d'analyse (scan rate en anglais) désigne le nombre de spectres de masse que le spectromètre peut effectuer en une seconde et est mesurée en hertz (Hz). Si ce paramètre peut ne pas revêtir une importance majeure dans les cas où la spectrométrie de masse est utilisée sans couplage, il peut devenir prépondérant dans le cas d'expériences dans lesquelles la spectrométrie de masse est couplée avec une méthode séparative en amont. Les deux méthodes doivent en effet être synchrones et travailler à des vitesses compatibles pour ne pas perdre d'informations, par exemple si deux composés élués à la suite étaient détectés comme une seule espèce en raison d'une vitesse d'analyse trop faible. C'est par exemple le cas d'expériences mettant en jeu des cohortes d'échantillons biologiques contenant un nombre très élevé de molécules.

**La précision sur la masse**

La précision sur la masse est un paramètre important pour l'identification non ambiguë des compositions élémentaires des molécules présentes dans un échantillon. Elle s'exprime généralement en partie par millions (ppm). Plus la précision en masse est importante et plus l'erreur est faible, ce qui diminue le nombre de compositions élémentaires possibles pour une masse mesurée.

**La gamme de masse**

La gamme de masse désigne l'écart entre le plus petit et le plus grand *m/z* analysé. En fonction de la gamme étudiée une optimisation des paramètres est généralement nécessaire car les champs électriques, magnétiques ou les radiofréquences à appliquer pour transférer une population d'ions ne sont pas les mêmes en fonction de leur masse.

**Les sources d'ionisation**

Le premier élément d'un spectromètre de masse est la source d'ionisation. Cette étape est primordiale car elle permet d'obtenir des espèces chargées. L'instrument mesure en effet un courant électrique lors de la phase de détection. Si l'ionisation par impact électronique est la méthode la plus simple et la première à avoir été inventée, de nombreuses autres sources,

basées sur une ionisation chimique, ont été développées par la suite. Lors de cette thèse les sources utilisées ont été dans un premier temps l'électronébulisation (ou electrospray, ESI), et dans un deuxième temps les sources ambiantes à introduction directe que sont Atmospheric Solids Analysis Probe (ASAP) et Direct Analysis in Real Time (DART).

**Electrospray**

La source electrospray a été développée en 1984 par John Fenn et Masamichi Yamashita[38] en se basant sur les travaux de Malcom Dole et ses collègues concernant le comportement de macromolécules, en l'occurrence des solutions de polystyrène de haut poids moléculaires (51 000 et 411 000 unité de masse atomique (uma)) lorsqu'ils sont soumis à une différence de potentiel de l'ordre de quelques kV.[39]

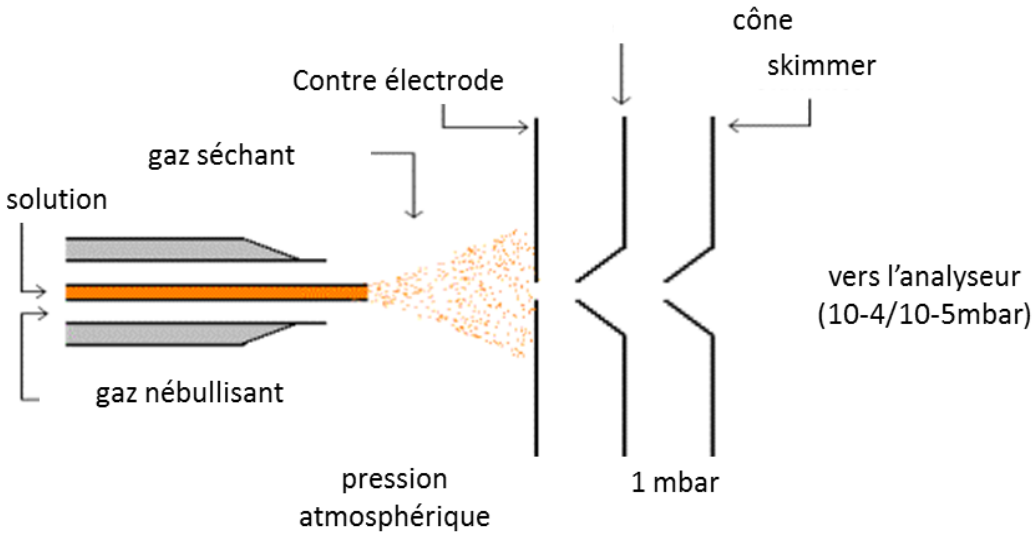



Figure 3 : source electrospray

Pour des composés de haut poids moléculaire, la gamme de masse analysable est trop petite. Ainsi des polymères ou des molécules biologiques par exemple sont largement au-delà de la plus haute masse mesurable si l'on s'en tient à des espèces monochargées. En electrospray il est possible de produire des espèces multichargées. En augmentant la charge *z*, on réduit le rapport *m/z*, ce qui l'amène dans un domaine mesurable.

La Figure 3 représente schématiquement une source electrospray. La solution est injectée à travers un capillaire métallique. Un gaz de nébulisation est injecté de façon colinéaire et un gaz séchant est injecté à la sortie du capillaire pour favoriser l'évaporation du solvant. Une différence de potentiel de l'ordre de quelques kV est appliquée entre le capillaire et la contre électrode, ce qui provoque l'apparition de charges électriques dans le solvant. En sortant du capillaire, le liquide est polarisé par le champ électrique généré par la différence de potentiel entre le capillaire et la contre-électrode. Le diamètre du flux d'écoulement de la solution diminue alors et forme un cône de Taylor. Ce cône s'étire sous l'influence du champ électrostatique et forme un nébulisat ou spray formé de gouttelettes de solvants chargées positivement ou négativement contenant l'analyte. Sous l'effet de la température et du gaz séchant, le solvant s'évapore petit à petit, réduisant ainsi le volume des gouttelettes. Au fur et à mesure, les charges électriques présentes à la surface se rapprochent les unes des autres jusqu'à ce que la répulsion des charges électriques de même signe soit supérieure à la tension de surface de la goutte, c'est la limite de Rayleigh. La gouttelette explose alors en gouttelettes plus petites, on parle d'explosion coulombienne. Ce phénomène se répète à mesure que le solvant continue à s'évaporer, dans les cas extrêmes jusqu'à ce que tout le solvant ait disparu et que l'analyte soit libre et désolvaté, tout en ayant acquis une ou plusieurs charges.[40] À ce stade on comprend que la contrainte principale en electrospray est que le solvant ou mélange de solvants employé doit être volatil. Son rôle peut également être de fournir ou de soustraire des protons aux espèces que l'on cherche à analyser afin de les ioniser. Afin d'améliorer le rendement d'ionisation, il est possible de mélanger à la solution des additifs tels que formiates ou ammoniums. L'ajout d'anions comme les chlorures peut aussi être envisagé pour des analytes particuliers comme les composés énergétiques. C'est cette option qui a été choisie dans le cadre de cette étude.

**Atmospheric Solids Analysis Probe (ASAP)**

La source ASAP a été développée par McEwen, McKay et Larsen en 2005.[41,42] Elle est basée sur le principe de l'ionisation chimique à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI). En APCI un gaz, du diazote, est soumis à une décharge électrique et entraîne la formation d'espèces métastables de ce gaz, qui se désexcitent en ionisant l'analyte par transfert de charge. La séquence de réactions se produisant lors de ce processus en mode positif a été identifiée par Horning et al.[43] comme étant la suivante : La

première étape voit la formation de l'ion excité $N_2^{+\cdot}$ (1). Dans l'expérience mentionnée, du $^{63}Ni$ était utilisé comme source d'électrons afin d'arracher un électron à $N_2$ par bombardement. Ici cette étape est assurée par une décharge Corona. Une décharge Corona se produit lorsqu'un courant se crée entre deux électrodes portées à un haut potentiel. Ce courant ionise les molécules du fluide environnant, dans notre cas le diazote qui est injecté. Un plasma se crée alors et les charges électriques se propagent des ions vers les molécules de gaz neutres qui les entourent dans une réaction se chaîne. Cet ion rencontre ensuite d'autres molécules de diazote pour former l'ion $N_4^{+\cdot}$ (2). En l'absence d'eau dans l'environnement la réaction s'arrêterait à ce stade. En présence d'eau en revanche, on assiste à un transfert de charge conduisant à l'obtention de $H_2O^{+\cdot}$ (3), qui réagit avec une autre molécule d'eau pour former l'ion oxonium $H_3O^+$ (4). L'ion oxonium réagit avec les molécules d'eau environnantes et forme un agrégat d'eau chargé (5,6). L'obtention de l'analyte chargé se fait ensuite en 2 étapes. On assiste d'abord à l'ionisation de l'espèce par l'agrégat d'eau (7), puis cet agrégat eau-analyte chargé se désagrège et on obtient l'espèce protonée $MH^+$ libre (8). Si un autre solvant que de l'eau est présent dans le milieu et que son affinité protonique est supérieure à celle de l'eau, c'est ce solvant qui sera protoné et qui interviendra dans le processus.

$$N_2 + e^- \rightarrow N_2^{+\bullet} + 2e^- \ (1)$$

$$N_2^{+\bullet} + 2N_2 \rightarrow N_4^{+\bullet} + N_2 \ (2)$$

$$N_4^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_2O^{+\bullet} + 2N_2 \ (3)$$

$$H_2O^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^\bullet \ (4)$$

$$H_3O^+ + nH_2O \rightarrow H^+(H_2O)_{n\mp1} (5)$$

$$H^+(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow H^+(H_2O)_n \ (6)$$

$$H^+(H_2O)_n + M \rightarrow MH^+(H_2O)_m + (n-m)H_2O \ (7)$$

$$MH^+(H_2O)_m \rightarrow MH^+ + mH_2O \ (8)$$

L'autre mécanisme d'ionisation implique la formation d'un radical cation $N_2^{+\bullet}$ à la première étape, suivie par un transfert de charge pour donner un radical cation $M^{+\bullet}$ de l'analyte.

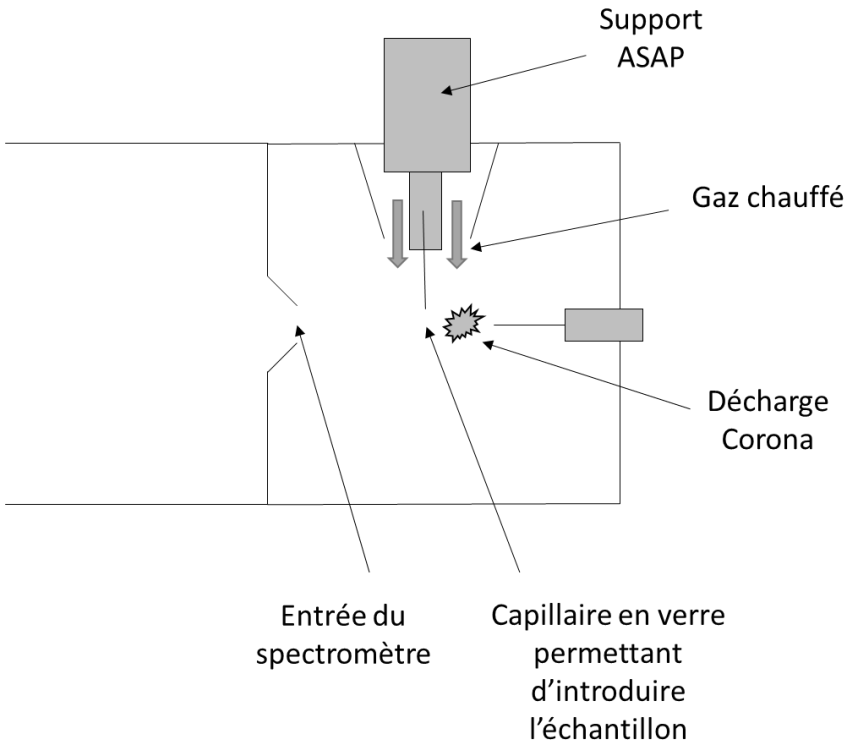



Figure 4 : schéma de la source ASAP

Cette technique est principalement employée pour l'analyse de liquides car l'introduction de l'échantillon se fait par l'entremise d'un capillaire métallique. En ASAP, l'échantillon est introduit au moyen d'un capillaire en verre qui est placé au voisinage d'une aiguille de décharge Corona. Ce dispositif est schématisé sur la Figure 4.

Des échantillons liquides et solides peuvent donc être analysés, ouvrant ainsi le champ des applications à de nombreux domaines. Des échantillons de tissus biologiques[41] ont ainsi pu être analysés, de même que des échantillons alimentaires (céréales, fruits, légumes)[44,45]. Des analyses qualitatives et quantitatives de stéroïdes ont également pu être réalisées.[46–48] Même s'il est possible d'analyser des échantillons solides en frottant le capillaire en verre à la surface de ces échantillons, il est possible d'objecter que si l'analyte recherché n'est pas présent de façon homogène à la surface, compte tenu de la faible surface du capillaire, l'analyse ne sera pas représentative de l'échantillon. Pour cette raison, dans ce travail, nous avons cantonné les analyses réalisées avec la source ASAP à des échantillons liquides ou solides mais homogènes, les échantillons de polymères fluorés.

**Direct Analysis in Real Time (DART)**

La source DART a été commercialisée en 2005 par Cody et Laramée.[49] De façon analogue à la source APCI, la motivation dans le développement de cette source ambiante était de trouver une alternative aux matériaux radioactifs employés pour l'ionisation tels que le $^{63}$Ni ou le $^{241}$Am. Tout comme avec la source ASAP, une décharge électrique provoque l'excitation et l'ionisation du gaz environnant. Ici cependant, ce gaz est de l'hélium, et la première étape de l'ionisation voit la formation d'atomes métastables d'hélium, c'est-à-dire que ces atomes sont dans un état excités mais que leur durée de vie est suffisante pour qu'ils soient observés et puissent induire des réactions. Les atomes métastables d'hélium se désexcitent en ionisant les molécules d'eau ambiantes. La suite du processus est ensuite identique. Un grand avantage de la source DART tient dans le fait que la source est entièrement ouverte, contrairement à l'ASAP. Il est donc très facile de venir placer un échantillon solide, liquide ou gazeux dans l'espace entre la sortie du flux d'hélium et l'entrée du spectromètre de masse (voir Figure 5) que ce soit au moyen d'une pince ou d'un capillaire en verre.

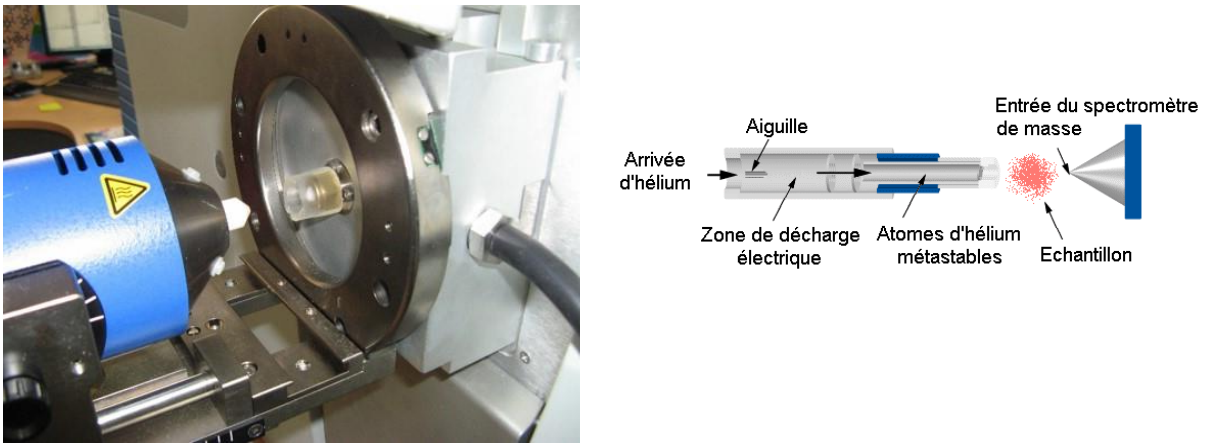



Figure 5 : source DART utilisée montrant le canon à hélium à gauche, l'entrée du spectromètre à droite et la zone d'introduction de l'échantillon au milieu

Dans une expérience il a été démontré qu'avec cette source il est possible de détecter un signal pour l'anion nitrate lorsqu'un flacon d'acide nitrique est ouvert et placé à une distance d'environ 3 mètres de la source.[49] Cette sensibilité et la facilité d'utilisation expliquent que cette source ait été utilisée dans le cadre de nombreuses études, que ce soit pour l'analyse de substances illicites [50,51] ou pour détecter la présence d'additifs dans un polymère[52–54]. Ceci peut se révéler utile par exemple dans le contexte de répression des

fraudes. Le secteur pharmaceutique voit dans l'apparition de la source DART une alternative possible et plus rapide à l'utilisation du couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse, ce qui signifie un gain de temps.[55,56] Les analyses de produits alimentaires ou de processus industriels sont également facilitées.[57,58] Les enquêtes criminelles ont elles aussi bénéficié de ces avancées technologiques comme nous le verrons plus tard. Dans le cadre de ce travail, la source DART a permis l'analyse directe, sans étapes de préparation préalables, de frottis ayant servi à collecter des résidus d'explosion. Ces résidus représentant une quantité de matière très faible, il a en effet été décidé de ne pas procéder à une étape d'extraction afin de ne pas perdre d'échantillon ou le diluer. Un autre avantage de cette source réside dans la possibilité de chauffer l'hélium ou le diazote afin de faciliter la désorption des composés de la surface du frottis. Il faut cependant être prudent avec la température car des phénomènes de dégradation thermiques et de pyrolyse peuvent apparaître dans le cas de composés fragiles.

**Les analyseurs**

Une fois que les ions sont produits, il est nécessaire de pouvoir les séparer en fonction de leur rapport *m/z* avant de les détecter. C'est le rôle que joue l'analyseur. Il en existe différents types basés sur différents principes : secteur magnétique, secteur électro-magnétique, temps de vol … Nous allons ici détailler le principe de fonctionnement uniquement des appareils que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail.

**Triple quadripôle**

Un des appareils les plus simples mais très répandu, notamment en raison de coût modéré et de sa vitesse d'analyse, est le triple quadripôle. Un triple quadripôle est, comme son nom l'indique, formé de 3 quadripôles. Ce filtre a été inventé par Wolfang Paul et Helmut Steinwedel en 1953.[59] Chacun d'entre eux joue un rôle lors d'une analyse par spectrométrie de masse. Un quadripôle est constitué de 4 électrodes métalliques hyperboliques ou cylindriques qui fonctionnent par paires. Un potentiel $U \pm VRF \cos(\omega t)$ est appliqué entre les électrodes pour créer un champ quadripolaire (Figure 6).

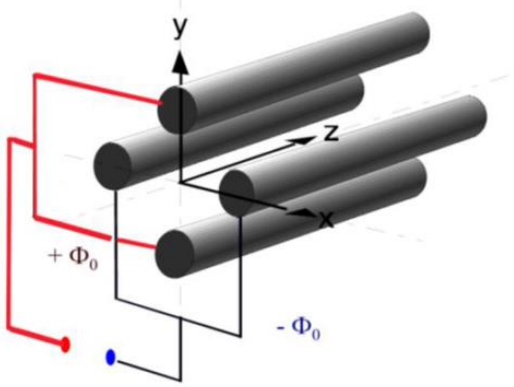



Figure 6 : coupe spatiale selon les axes (x, y, z) d'un analyseur quadripolaire

Les deux électrodes symétriques par rapport à l'axe de l'analyseur sont portées à un potentiel de $+ \Phi_0 = U - V_{RF} \cos(\omega t)$. Simultanément le même potentiel mais de signe opposé $- \Phi_0 = -(U - V_{RF} \cos(\omega t))$ est appliqué aux deux autres électrodes. U et VRF cos (ωt) sont, respectivement, la tension continue et la tension alternative du potentiel radiofréquence RF. $V_{RF}$ et ω correspondent à l'amplitude et à la pulsation de la tension alternative.

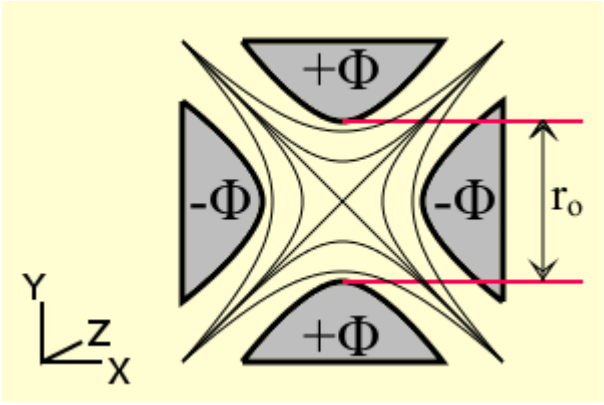



Figure 7 : coupe d'un quadripôle selon l'axe xy

Un point de coordonnées (x, y, z) situé dans le champ électrique sera alors soumis au potentiel :

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2{}_0}$$

La trajectoire d'un ion dans le quadripôle est donc uniforme selon l'axe z, il est nécessaire de définir U et V de façon à garder les ions au centre du quadripôle dans une zone

de stabilité telle que les coordonnées x et y soient inférieures $r_0$ comme indiqué sur la Figure 7. Ces ions traversent alors le quadripôle et seront détectés. En gardant constant le rapport U/V, on obtient une droite de fonctionnement de l'analyseur (Figure 8) où $a_u$ et $q_u$ sont des paramètres de l'équation de Mathieu régissant la stabilité d'un ion.

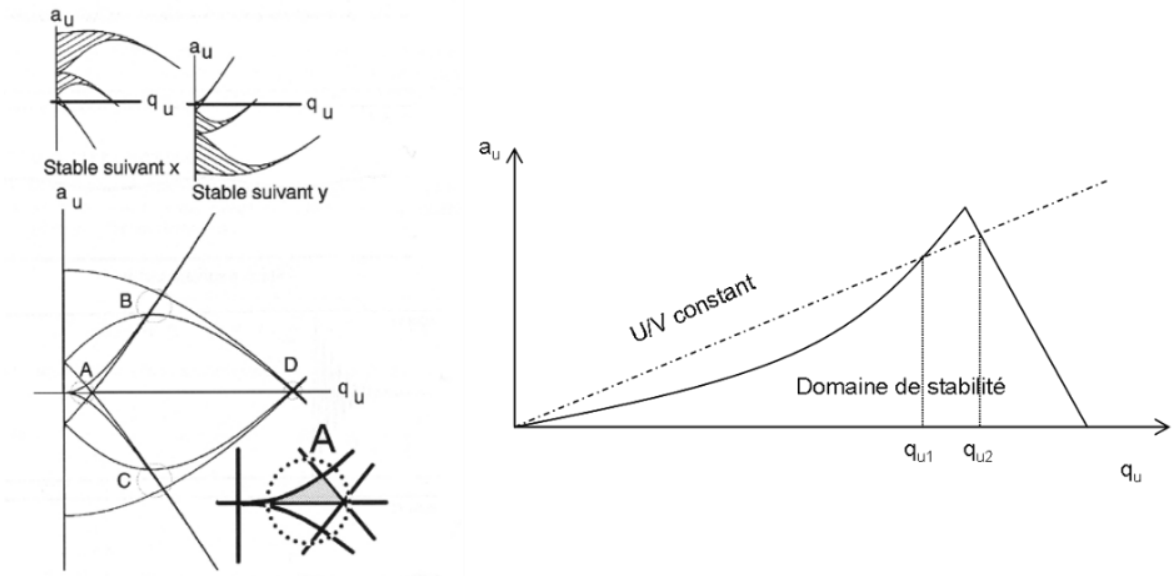



Figure 8 : Diagramme de stabilité d'un ion dans un quadripôle

Un balayage de U en gardant un rapport U/V constant permet d'observer successivement tous les ions dont la zone de stabilité est coupée par la droite de fonctionnement. En fixant une valeur de U donnée, on peut également choisir de ne laisser passer que certains ions  En mode RF only, on peut choisir de laisser passer tous les ions en n'appliquant aucune tension continue.

Dans un triple quadripôle, le premier permet de sélectionner les ions de rapport *m/z* voulus. Les ions sont alors envoyés dans le 2e quadripôle, également appelée cellule de collision. Cette cellule est remplie d'un gaz de collision inerte (Ar, He, ou $N_2$), afin de ne pas induire de réactions chimiques entre les espèces à analyser et les molécules de gaz. Lorsque les ions transférés par le premier quadripôle entrent en collision avec les molécules de gaz, il se produit un choc inélastique qui confère de l'énergie à l'ion incident. L'ion se désexcite alors en se dissociant, ce qui produit des ions fragments et des neutres. Ces fragments sont caractéristiques de l'espèce initiale appelée ion parent ou précurseur.  Cette méthode d'activation des ions est connue sous l'acronyme CID pour *Collision Induced Dissociation*. En sortant de la cellule de collision, les ions fragments sont transférés vers le deuxième filtre

de masse quadripolaire où une sélection en fonction du rapport *m/z* peut éventuellement être faite à nouveau. L'observation des fragments permet, par construction, d'obtenir une information structurale sur l'ion parent.

**Orbitrap**

Le concept de piégeage électrostatique des ions dans une orbite autour d'une broche centrale sur lequel repose ce système a été développé par Kingdon en 1923.[60] Le piège de Kingdon se compose d'un fil central mince, la cathode, d'une électrode cylindrique externe, l'anode, et de deux électrodes aux extrémités du cylindre pour confiner les ions. Une tension statique est appliquée et induit un potentiel logarithmique radial entre les électrodes. En 1981, Knight a introduit une électrode externe modifiée sur laquelle est appliquée une radiofréquence qui comprenait un terme quadrupolaire axial ce qui permet de confiner et de les faire se déplacer les ions dans l'axe du piège. Il a également ajouté à son dispositif un laser afin de produire un plasma. Ceci a permis de produire en nombre suffisant des ions à partir d'atomes ou de molécules plus lourdes que celles qui étaient accessibles auparavant (Li, Mg, Ba, Hg, Tl)[61] Ni la configuration de Kingdon ni celle de Knight ne produisaient de spectres de masse, le but était uniquement de piéger les ions. La cellule Orbitrap est un analyseur en masse de type piège ionique inventé par Alexander Makarov à la fin des années 90.[62] Il est constitué d'une électrode externe en forme de cylindre et une électrode coaxiale interne en forme de fuseau sur laquelle est appliqué un potentiel qui emprisonne les ions dans un mouvement orbital autour du fuseau comme indiqué sur la Figure 9 [63]. Dans la cellule Orbitrap, les ions sont piégés car il y a un équilibre entre la force électrostatique qui provoque leur attraction vers l'électrode interne et la force centrifuge due à la rotation. Ainsi, les ions circulent autour de l'électrode interne selon des trajectoires elliptiques. Ils se déplacent également d'avant en arrière le long de l'axe de l'électrode centrale de sorte que leurs trajectoires dans l'espace sont hélicoïdales. Du fait des propriétés du potentiel quadro-logarithmique, leur mouvement axial est harmonique, il est donc indépendant du mouvement autour de l'électrode interne mais aussi de tous les paramètres initiaux des ions et n'est lié qu'à leur rapport masse-charge *m/z*. La fréquence angulaire ou pulsation est: $\omega = \sqrt{k} / (m/z)$, où *k* est la constante de force du potentiel, similaire à la constante du ressort. Afin d'attirer les ions dans la cellule depuis une source externe, on diminue le champ électrique entre les électrodes. Les ions sont alors injectés de façon tangentielle dans le champ. Celui-ci est progressivement augmenté en augmenté la tension appliquée à l'électrode interne. Les ions sont alors attirés par l'électrode

interne jusqu'à ce qu'ils atteignent l'orbite désirée à l'intérieur du piège La rampe de potentielle est ensuite stoppée et le champ est stabilisé. Chaque paquet d'ions injecté contient un grand nombre d'ions qui évoluent à différentes vitesses en fonction de leur rapport m/z. La fréquence de rotation des ions varient donc mais leur fréquence axiale est identique. Des ions possédant un rapport masse sur charge donné sont donc regroupés dans un anneau qui oscille le long de l'électrode interne. Le passage des ions à proximité de l'électrode externe produit un courant image qui peut être détecté. Le courant est mesuré en fonction du temps, on peut ensuite relier la fréquence d'oscillation axiale au rapport masse sur charge des ions selon la formule suivante :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mathrm{m/z}}}$$

où ω est la fréquence d'oscillation axiale et k le paramètre de courbure du champ électrique.

La différence entre cet analyseur et un spectromètre de masse à résonance cyclotronique des ions, au-delà du mouvement des ions, vient du fait qu'il n'y a pas de champ magnétique dans un Orbitrap.

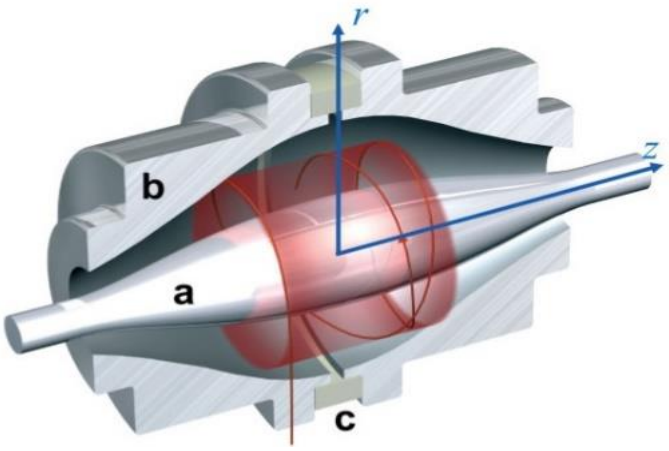



Figure 9 : cellule Orbitrap et trajectoire des ions (flèche rouge)

**FT-ICR/MS**

La spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR/MS) offre une très haute précision de mesure de masse et une très haute résolution. [64,65] La spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions a été développé par Lawrence[66] et repose sur le mouvement d'espèces chargées subissant la force de Lorentz dans un champ magnétique uniforme selon l'équation suivante où *F* est la force subie, *z* le nombre de charges de l'ion, *e* la charge, *v* la vitesse et *B* le champ magnétique.

$$\vec{F} = ze\vec{v} \wedge \vec{B}$$

Lorsqu'un ion exécute un mouvement uniforme selon une trajectoire circulaire avec un rayon *r*, la force de Lorentz ($F_{lor}$) est en équilibre avec la force centripète ($F_{cen}$). Ces forces sont définies par :

$$F_{lor} = ze\,vB \;,\; F_{cen} = \frac{m\,v^2}{r}$$

D'où :

$$\frac{m\,v^2}{r} = ze\,vB$$

La vitesse v et la vitesse angulaire ω sont définies par :

$$v = 2\pi r \upsilon_c \qquad \text{et} \qquad \omega = \frac{v}{r} = 2\pi\upsilon_c$$

Où *r* est le rayon du mouvement cyclotronique et $v_c$ la fréquence angulaire. On peut donc en déduire la fréquence angulaire comme étant :

$$\upsilon_c = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{zeB}{2\pi m} = \frac{1.535611 \times 10^7 B}{m/z}$$

Les ions adoptent une trajectoire circulaire appelée mouvement cyclotron. Leur fréquence est indépendante de la vitesse initiale et ne dépend de leur rapport *m/z* et du champ magnétique. Le rayon cyclotron dans le plan (xy) en revanche dépend de la vitesse initiale selon :

$$r = \frac{m v_{xy}}{zeB}$$

Pour les contenir dans la 3e dimension de l'espace, des potentiels sont appliqués sur des plaques de piégeage perpendiculaires au champ magnétique. On trouve deux autres paires de plaques, les plaques émettrices et les plaques réceptrices. L'application d'un champ électrique de même fréquence cyclonique qu'un ion présent, conduit à l'absorption d'énergie par cet ion ce qui augmente son énergie cinétique et de ce fait son rayon de mouvement d'oscillation. Il s'agit du phénomène de résonance de l'ion Leur fréquence restant constante, c'est le rayon de giration des ions qui augmente, ce qui fait passer les ions du centre de la cellule vers les plaques de réception où, à l'instar du phénomène observé dans un Orbitrap, ils induisent un courant. Ce courant est la somme des fréquences des ions qui le composent. En appliquant une transformée de Fourier et en reliant la fréquence au rapport masse sur charge *m/z* on peut reconstituer un spectre de masse. L'intérêt de cet instrument réside dans le haut pouvoir résolutif que l'on peut atteindre. Il est ainsi possible de déterminer de façon extrèmement fiable la composition élémentaire de molécules en se basant sur leur masse exacte. Un inconvénient est la durée relativement longue qui peut être nécessaire à la mesure du signal.

## Conclusion

Qu'il s'agisse de l'analyseur ou de la source d'ionisation, le choix final se fait en fonction du type de composés que l'on cherche à observer. La source ESI permet l'ionisation de composés moyennement polaires à polaires et de masses moléculaires atteignant plusieurs milliers. Il est

en revanche difficile d'analyser des composés non polaires avec cette source. La complémentarité est donc grande avec les sources APCI que sont l'ASAP et le DART qui permettent d'ioniser des composés de masses plus faibles mais plus apolaires, comme indiqué sur la Figure 10. Pour l'analyse des composés explosifs, nous allons donc par la suite privilégier la source ESI, tandis que les analyses de polymères fluorés ou formulations complètes seront effectuées avec les sources ASAP et DART. Le choix de l'analyseur est fait en fonction du type d'expérience. Les expériences de formations d'adduits (Partie II) seront réalisées avec un triple quadripôle car une fois les masses des composés connus, si besoin grâce à la haute résolution, le besoin de résolution est moins grand que dans le cas d'analyses de polymères ou de formulations inconnues. Ces dernières seront donc réalisées sur un Orbitrap.

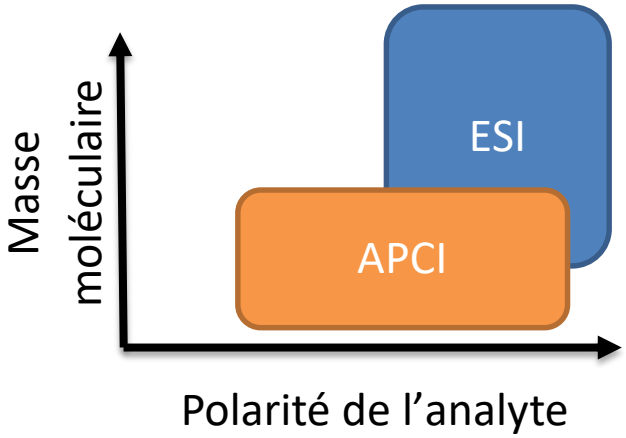



Figure 10 : complémentarité des sources ESI et APCI

# Partie II – Détection et caractérisation de composés énergétiques par spectrométrie de masse

## II.1. Introduction

La spectrométrie de masse s'est imposée comme une des techniques de prédilection pour l'analyse de molécules explosives grâce à sa haute sélectivité. Avec le développement de la haute et très haute résolution, il est devenu possible de séparer des composés isobariques, c'est-à-dire possédant une même masse nominale. En ajoutant à cela le perfectionnement de sources d'ionisations existantes (ESI) et l'apparition de nouvelles sources d'ionisations (DART, ASAP) nécessitant peu, voire pas de préparation d'échantillons, le panel d'états physiques, de polarités ou de masses moléculaires analysables facilement par spectrométrie de masse s'est considérablement élargi. Les composés énergétiques ont eux aussi bénéficié de ces avancées technologiques. À l'heure actuelle, la plupart des recherches se focalisent sur l'amélioration de la sensibilité des sources existantes vis-à-vis des composés énergétiques, et sur la compréhension des phénomènes physico-chimiques à l'œuvre dans un spectromètre de masse.[67–70]

## II.2. La spectrométrie de masse d'attachement d'anions, étude systématique

### II.2.1. Introduction

La spectrométrie de masse permet l'étude de composés en phase gazeuse. Les ions obtenus sont complètement désolvatés lorsqu'ils évoluent dans le vide poussé d'un spectromètre. Ceci permet l'étude de leurs propriétés intrinsèques, qui diffèrent de celles que les ions peuvent avoir en phase condensée. Ceci s'applique notamment aux complexes non covalents et permet de déterminer la force de liaisons de faibles énergies en s'affranchissant des effets de solvants. Il est ainsi possible d'étudier la chimie hôte-invité ou de faire des études de réactivité sur des ions isolés dans des conditions permettant d'éviter ou de contrôler des processus d'échanges dynamiques entre les molécules.[71,72]

En ce qui concerne les molécules explosives, une connaissance approfondie de leurs propriétés physico-chimique peut s'avérer particulièrement intéressante afin d'améliorer par la suite les méthodes de détection et de caractérisation.

En raison des risques associés au terrorisme, le besoin de méthodes rapides et fiables pour la détection et la caractérisation des composés énergétiques reste élevé. Les chercheurs s'efforcent donc constamment de développer des méthodes d'analyse plus simples, plus rapides et plus précises pour l'identification des matériaux hautement énergétiques. Les techniques nécessitant peu ou pas de préparation d'échantillon sont favorisées car elles comportent moins de risques de contamination et prennent moins de temps.

La spectrométrie de masse (MS) est également une technique analytique de choix pour les matériaux énergétiques qui présente l'avantage d'un très haut degré de sélectivité dans la détection. En effet, pour les instruments ayant une résolution de masse suffisamment élevée, les composés isobares peuvent être facilement distingués. Différentes sources d'ionisation, telles que l'ionisation électrospray (ESI-MS)[73–75] ou l'analyse directe en temps réel (DART),[18,76] ont été utilisées pour l'analyse des explosifs, en fonction de l'état physique, du poids moléculaire et de la polarité d'analytes. L'ESI-MS a l'avantage d'être particulièrement sensible tandis que l'analyse en DART nécessite peu ou pas de préparation d'échantillon.

La spectrométrie de masse possède également un autre atout intéressant : les ions formés sont analysés en phase gazeuse et sont donc exempts de solvant. Dans la phase condensée, le solvant conduit souvent à des interactions complexes avec les espèces étudiées. En revanche, la chimie des ions en phase gazeuse peut être utilisée pour évaluer les propriétés fondamentales des espèces étudiées telles que les affinités protoniques et électroniques ; de plus, la réactivité des ions peut être évaluée. Des approches MS en phase gazeuse ont été utilisées pour étudier les équilibres de transfert de protons,[77,78] et elles constituent la base de la méthode cinétique[79,80] et du bracketing (encadrement).[81] Cette dernière est une méthode relative consistant à comparer directement une propriété particulière d'un composé inconnu, par exemple, son acidité, avec la même propriété pour des composés de référence connus.

Le classement des acidités en phase gazeuse (Gas Phase Acidity, GPA) a été réalisé en utilisant une approche de bracketing basée sur la spectrométrie de masse d'attachement d'anions.[82] Dans cette dernière méthode, des adduits anioniques caractéristiques sont formés lorsqu'un petit anion s'attache à une région électropositive d'une molécule d'analyte. C'est

typiquement le cas des atomes d'hydrogène de l'aniline qui présentent une charge partielle positive [83] Il a été démontré que l'attachement d'anions augmente l'efficacité de la détection et de la caractérisation de certains explosifs par rapport aux méthodes conventionnelles, car l'intensité des pics observés pour les adduits (par exemple avec des anions chlorure ou nitrate) est souvent plus élevée que celle du pic correspondant à la molécule déprotonée.[82] Inversement, en mode ions positifs, certains composés explosifs tels que le triperoxyde de triacétone (TATP), peuvent être facilement détectés sous la forme d'adduit sodium.[84] De manière générale, la spectrométrie de masse d'attachement d'ions offre des améliorations pour la détection d'espèces dépourvues de sites suffisamment acides et basiques.[85–87] Une étude de la décomposition des adduits anioniques peut également conduire à une meilleure compréhension des propriétés acido-basiques d'un produit.[82,83,85–88]

Étant donné que la quantité d'échantillon analysé et la quantité d'analyte ciblé peuvent parfois être très faibles, par exemple, dans le cas des frottis sur écouvillon ou sur support en tissu utilisés pour détecter des traces d'explosifs, la recherche et le développement se sont focalisés sur la diminution des limites de détection. Parmi les différentes approches, il a été montré que la spectrométrie de masse d'attachement d'anions améliore considérablement les limites de détection et est devenue une méthode préférée pour le 1,3,5,7-tétranitro-1,3,5,7-tétrazocane (HMX) et 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane (RDX), en utilisant notamment l'attachement d'anions chlorure.[89–93]

Cependant, à notre connaissance, aucune étude systématique n'a encore été publiée qui étudie la propension de divers anions à se lier à un groupe de composés énergétiques nitrés ou nitrosylés, y compris des formes cycliques. L'objectif de la présente étude est de trouver les conditions qui permettent la détection optimale du signal pour les explosifs riches en azote étudiés. Dans un second temps, les résultats d'une étude de bracketing qui a permis l'évaluation des GPA approximatives des explosifs étudiés sont présentés.[94]

## II.2.2. Matériel et méthodes

Des échantillons ont été obtenus auprès d'AccuStandard (New Haven, Connecticut) à une concentration de 1000 µg/mL dans $CH_3OH$:$CH_3CN$ (1:1) pour HMX, dans $CH_3OH$:$CH_3CN$ (1:1) pour RDX, dans $CH_3OH$ pour le tétranitrate de pentaérythritol (PETN) et dans $CH_3CH_2OH$:$CH_3OH$ (97:3) pour la nitroglycérine (NG). La solution de 1,3,5-trinitroso-l, 3,5-triazinane (R-salt) a été obtenue auprès du Laboratoire Central de la

Préfecture de Police de Paris (Paris, France) sous la forme d'une solution aqueuse à 15 g/L. Des solutions mères ont été préparées à des concentrations de 10 µg/mL (environ $5.10^{-5}$ M) et ont été utilisées pour acquérir les spectres de masse des produits purs. Dans la seconde phase, des solutions de $Cl^-$, $Br^-$, $F^-$, $NO_3^-$, $CN^-$, citrate, $CH_3COO^-$, $I^-$ et $HCO_3^-$ ont été préparées à partir des sels d'ammonium correspondants ou du sel de potassium (uniquement pour $CN^-$) à $5.10^{-3}$M dans un mélange $H_2O$:$CH_3OH$ (1:1). Des solutions de travail individuelles ont été obtenues en mélangeant 0,05 mL de solution contenant un explosif donné avec 0,05 mL de solution saline et 0,9 mL de $H_2O$:$CH_3OH$ (1:1), ce qui a donné un rapport molaire de 100 pour 1 entre l'anion et l'explosif analysé, soit un large excès d'anion.

Tous les spectres de masse ont été acquis en mode d'ionisation négatif sur un triple quadripôle Quattro II (Micromass Inc, Manchester, UK) équipée d'une source electrospray. La source a fonctionné à une température de 100 °C et la température de désolvatation a également été fixée à 100° C. La tension de cône a été fixée à 15V afin de ne pas provoquer de fragmentation dans la source. L'optimisation de ces deux températures a été faite afin de ne pas dégrader thermiquement les molécules énergétiques tout en permettant l'évaporation du solvant et l'ionisation des composés. En effet, tous ces explosifs sont des explosifs secondaires qui ne détonnent donc pas sans la détonation préalable d'un explosif primaire. Les solutions d'échantillons ont été introduites dans la source ESI à un débit de 300 µL/h, soit 5µL/min par infusion directe à l'aide d'une pompe à seringue. L'azote a été utilisé à la fois comme gaz de nébulisation et comme gaz séchant pour favoriser l'ionisation. De l'argon a été utilisé comme gaz de collision pour acquérir les spectres de masse en tandem (MS/MS) de dissociation induite par collision (CID) des précurseurs d'adduits anioniques sélectionnés.

## II.2.3. Résultats et discussion

Les structures des 5 composés énergétiques riches en azote étudiés, à savoir, HMX (octogène), RDX (hexogène), PETN, NG, et R-salt, sont représentées sur la Figure 11.

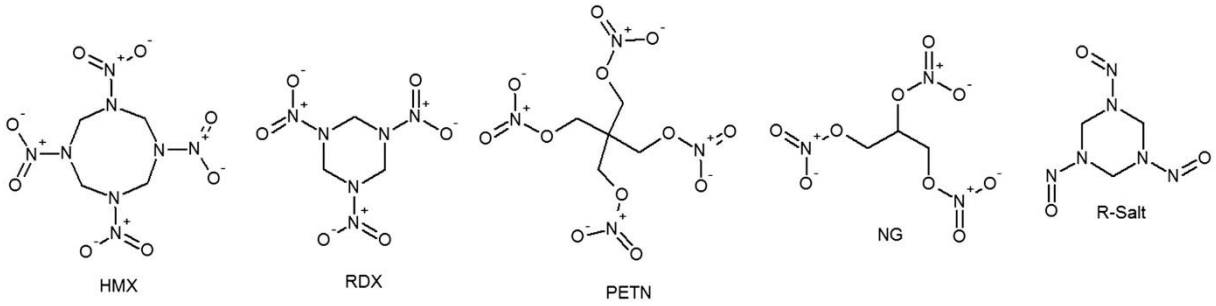



Figure 11 : structure des 5 composés énergétiques étudiés : HMX, RDX, PETN, NG, R-salt

Les analyses de ces composés par spectrométrie de masse sont habituellement réalisées en mode ions négatifs[74,91] en raison notamment de la basicité et de l'affinité protonique généralement faibles des composés, qui empêchent la formation de molécule protonée $MH^+$ en mode ions positifs. Les expériences MS et MS/MS en mode négatif réalisées ici pour détecter et caractériser à la fois les espèces déprotonnées (forme $[M-H]^-$) et leurs adduits anioniques fourniront des informations sur les intensités relatives du signal des différentes formes anioniques d'une molécule, ainsi que sur les processus de fragmentation que chacun subit, et enfin les stabilités des divers adduits.

Le but de ce travail est d'étudier systématiquement l'attachement de certains anions courants et d'évaluer l'effet sur l'intensité du signal de la formation d'adduits anioniques pour les explosifs nitrés et nitrosylés étudiés. Afin de déterminer quels signaux d'ions négatifs spécifiques correspondent aux composés étudiés, HMX, RDX, PETN, NG et R-salt ont été injectés séparément, et un spectre de masse ESI à balayage complet a été enregistré pour chacun. Les spectres ESI en mode négatif de HMX, RDX, PETN, NG et R-salt ont montré chacun les ions attendus, respectivement à *m/z* 295, 221, 315, 226 et 173, correspondant aux molécules déprotonées (Figures 12 à 16).

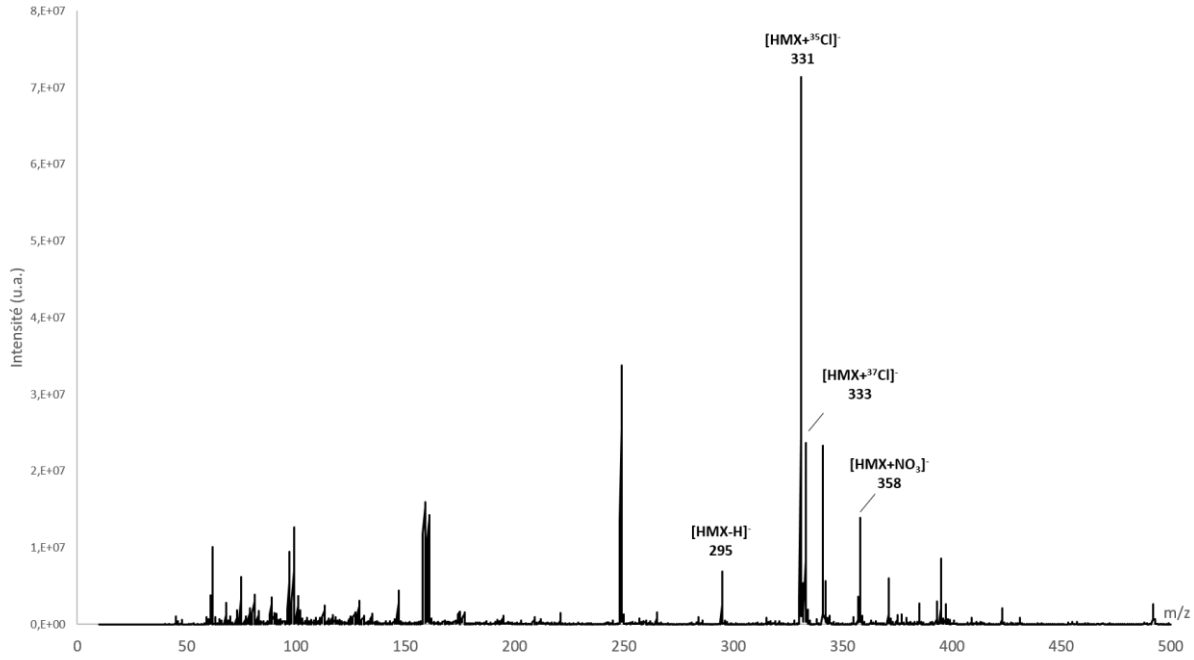



Figure 12 : spectre ESI-MS du HMX montrant les pics correspondant à la molécule déprotonée $[HMX-H]^-$ à m/z 295, les adduits chlorés $[HMX+Cl]^-$ à m/z 331 et 333, et l'adduit nitré $[HMX+NO_3]^-$ à m/z 358

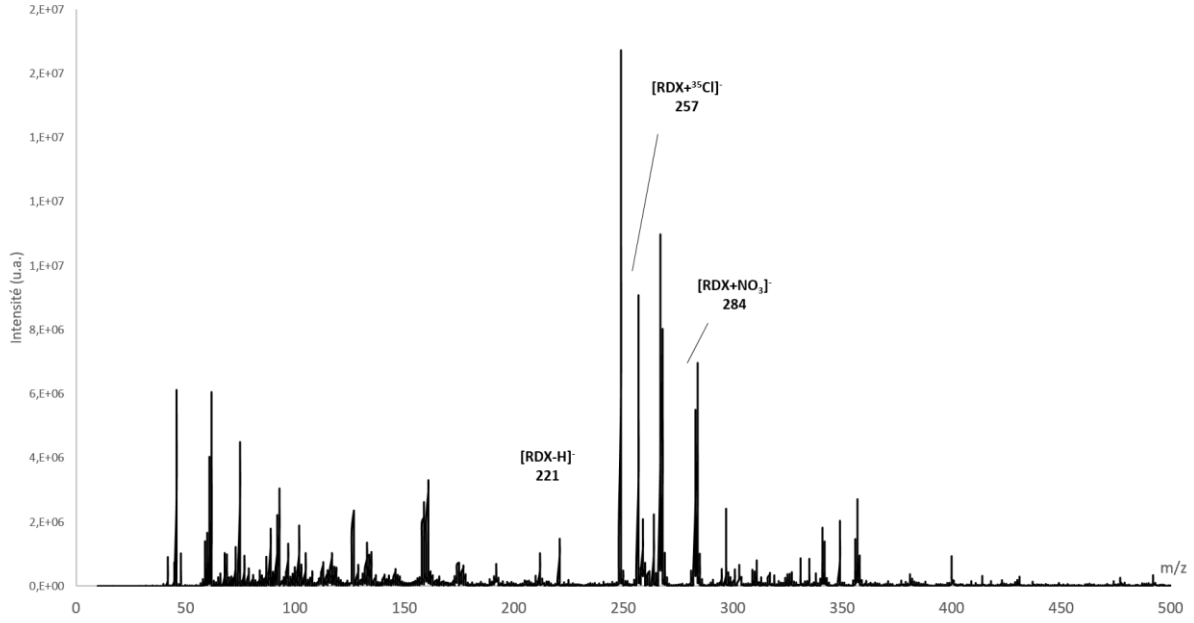



Figure 13 : spectre ESI-MS du RDX montrant les pics correspondant à la molécule déprotonée $[RDX-H]^-$ à m/z 221, l'adduit chloré $[RDX+Cl]^-$ à m/z 257, et l'adduit nitré $[RDX+NO_3]^-$ à m/z 284

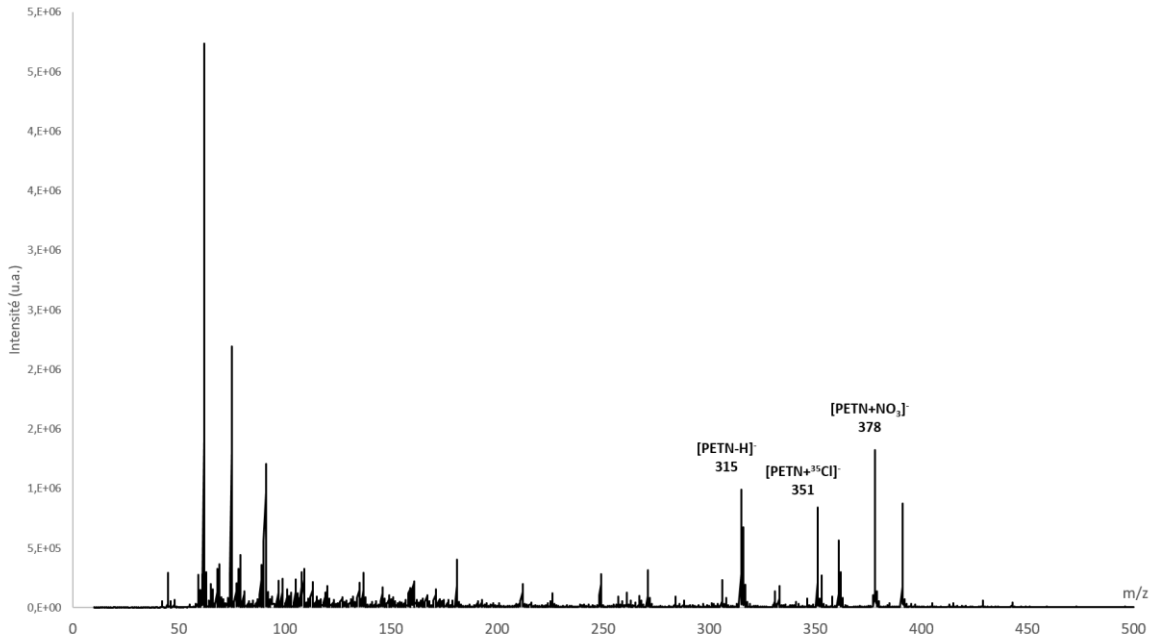



Figure 15 : spectre ESI-MS du PETN montrant les pics correspondant à la molécule déprotonée $[PETN-H]^-$ à m/z 315, l'adduit chloré $[PETN+Cl]^-$ à m/z 351, et l'adduit nitré $[PETN+NO_3]^-$ à m/z 378

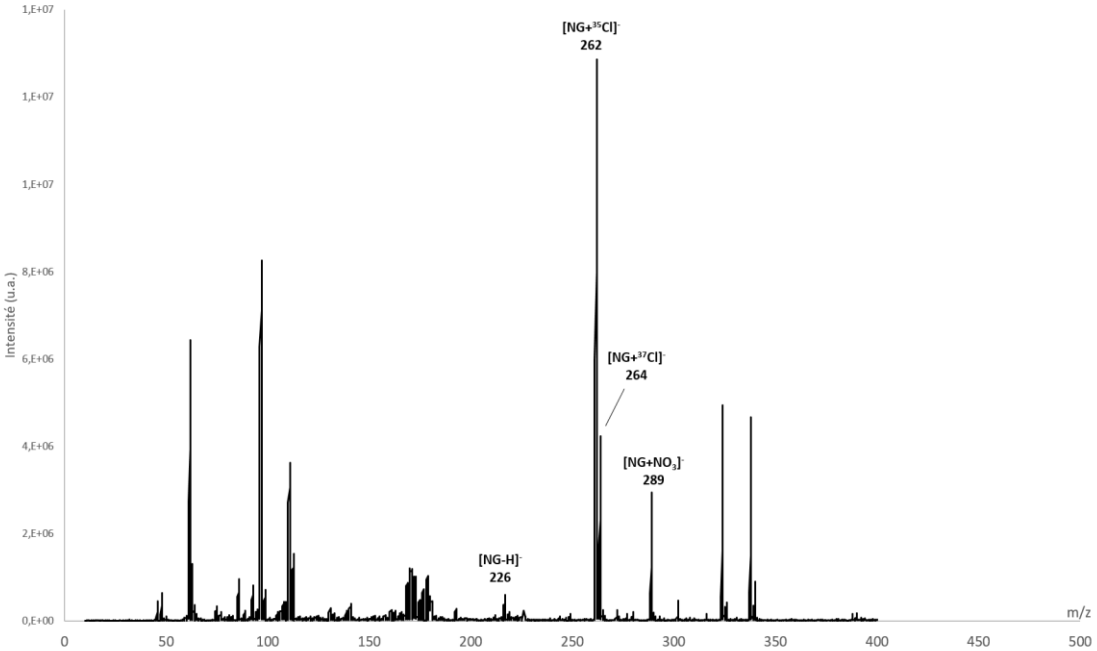



Figure 14 : spectre ESI-MS de NG montrant les pics correspondant à la molécule déprotonée $[NG-H]^-$ à m/z 226, les adduits chlorés $[NG+Cl]^-$ à m/z 262 et 264, et l'adduit nitré $[NG+NO_3]^-$ à m/z 289

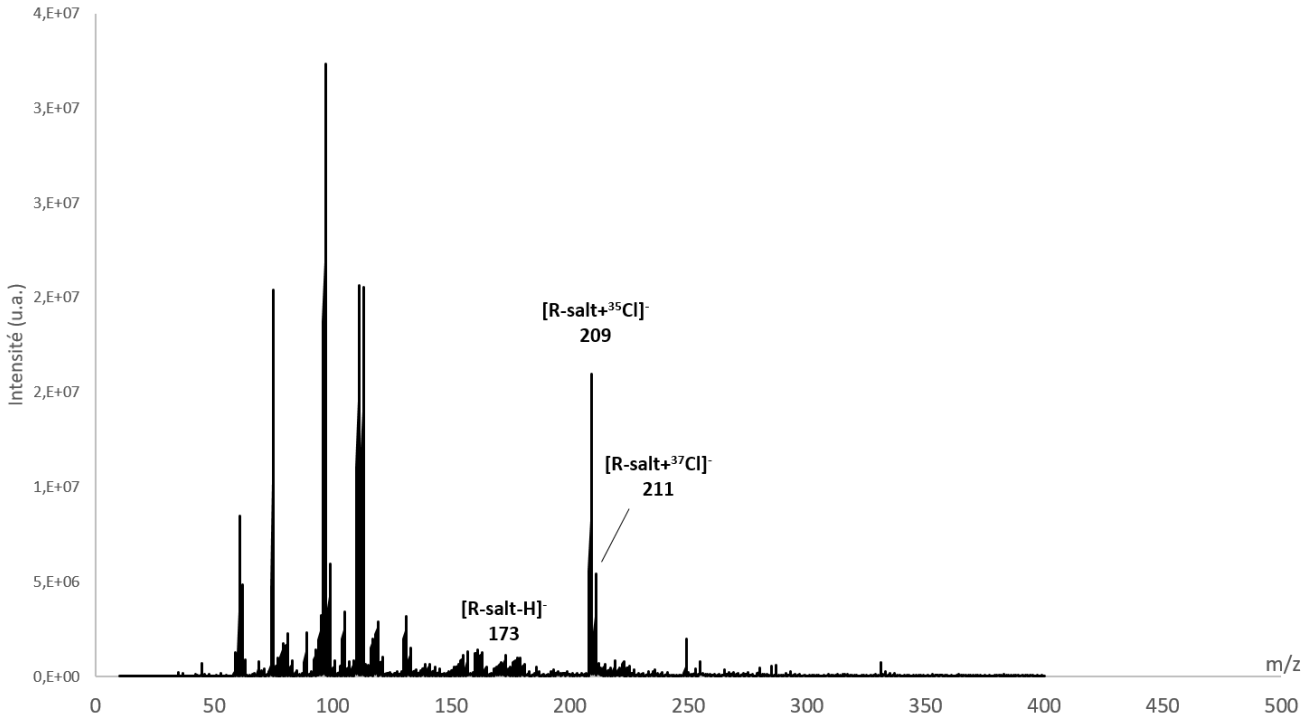



Figure 16 : spectre ESI-MS du R-salt montrant les pics correspondant à la molécule déprotonée $[R\text{-salt-H}]^-$ à m/z 173 et les adduits chlorés $[R\text{-salt+Cl}]^-$ à m/z 209 et 211

Pour les composés nitrés HMX, RDX et PETN, des pics correspondant à $[M + NO_3]^-$ ont également été détectés sans aucune addition de nitrate. La présence de nitrate est susceptible de provenir d'une légère dégradation des composés eux-mêmes. Une contamination omniprésente à faible niveau de chlorure peut également conduire à des pics d'adduit chlorés pour les trois composés. Les pics $[M\text{-H}]^-$ pour NG et R-salt ont été observés aux masses attendues, mais à de faibles intensités.

Les processus de fragmentation ont été étudiés à partir des 5 composés au travers d'expériences CID en commençant par les analogues HMX et RDX qui sont des cycles à 8 et 6 atomes respectivement. La fragmentation de la molécule déprotonée de HMX à *m/z* 295 a montré trois pertes consécutives de 74 Da pour donner des ions à *m/z* 221, 147 et 73 (Figure 17A).

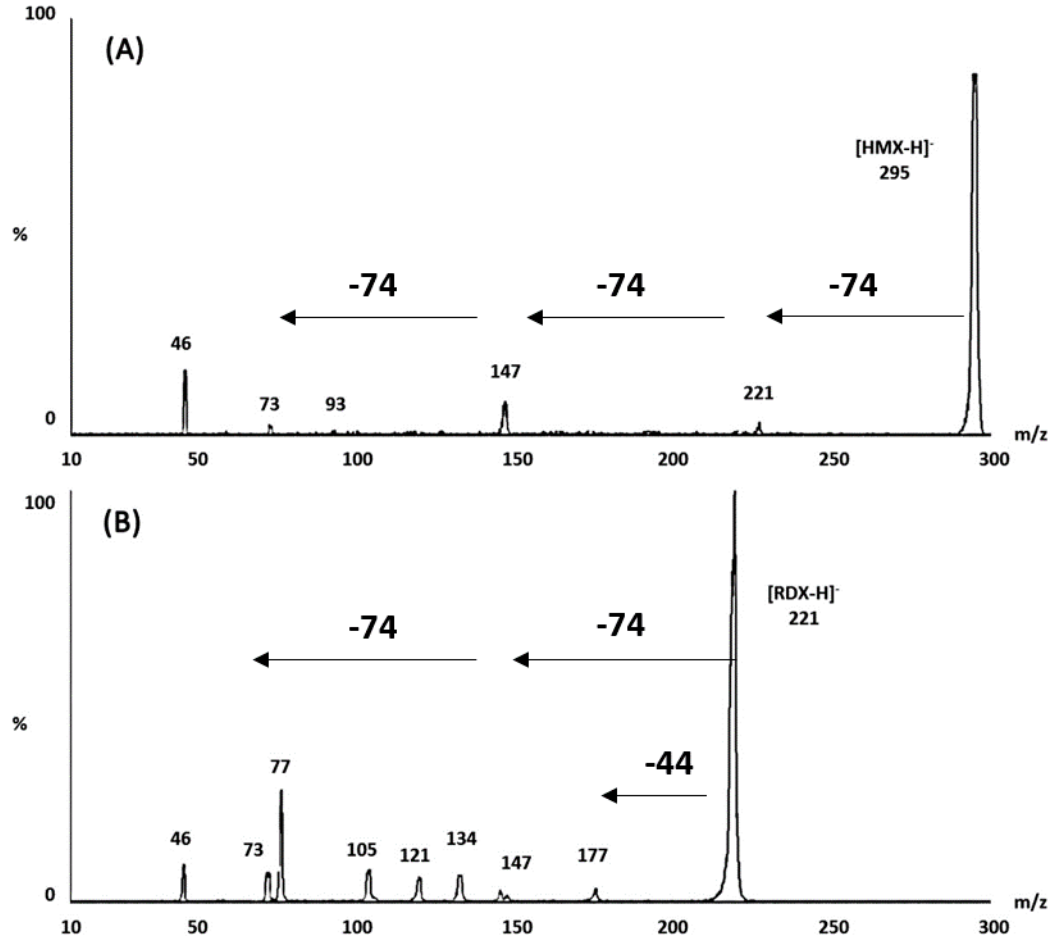



Figure 17 : expérience de MS/MS CID sur $[HMX-H]^-$ (A) et $[RDX-H]^-$ (B)

Le pic à *m/z* 46 représente $NO_2^-$, alors que *m/z* 93 correspond au dimère de $NO_2^-$ lié par un proton. Le mécanisme des pertes de neutres de 74 Da de $[HMX-H]^-$ est illustré sur la Figure 18. La fragmentation du RDX déprotoné (Figure 17B) à *m/z* 221 a également donné des fragments à *m/z* 147 et 73 via des pertes de neutres analogues de 74 Da. Le pic à *m/z* 177 pourrait provenir de la perte de $N_2O$ (44 Da) nécessitant un réarrangement préalable, tel que suggéré par Yinon et al.[95] L'intensité de cet ion est cependant faible, ce qui semble indiquer un mécanisme de fragmentation mineur et probablement complexe. Nous n'avons pas pu rationaliser la présence de l'ion 77, bien qu'il soit intense. Il est possible qu'un autre ion, dû à une contamination de la solution, soit présent à m/z 221 et entraîne l'apparition de ces fragments inconnus.Les expériences MS/MS de dissociation induite par collision du précurseur $[PETN-H]^-$ à *m/z* 315, affichés sur la Figure 19A, conduisent à l'observation d'un pic intense à *m/z* 62 correspondant à $NO_3^-$, d'un autre fragment à *m/z* 46 représentant $NO_2^-$, et d'un pic de plus faible intensité à *m/z* 109 correspondant à l'espèce $(HNO_3)NO_2^-$, avec des pics encore plus faibles détectés pour la perte de radicaux $CH_2$-O-$NO_2^{\bullet}$ à *m/z* 239, plus une

perte consécutive d'un radical nitro à partir de l'ion 239 pour former l'ion 193. À partir de la molécule déprotonée, on observe également la perte des radicaux $NO_2^{\bullet}$ ou $ONO_2^{\bullet}$, conduisant à la formation d'anions radicalaires à *m/z* 269 ou 253, respectivement.

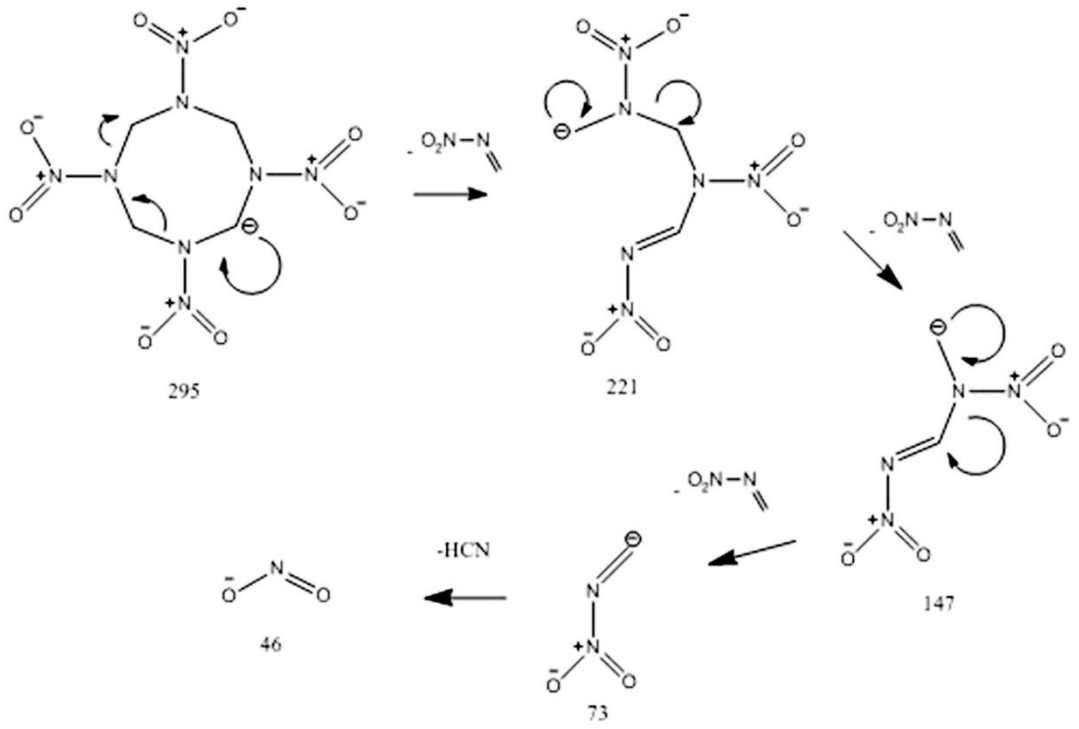



Figure 18 : mécanisme de fragmentation proposé pour le HMX (*m/z* 295) et le RDX (*m/z* 221)

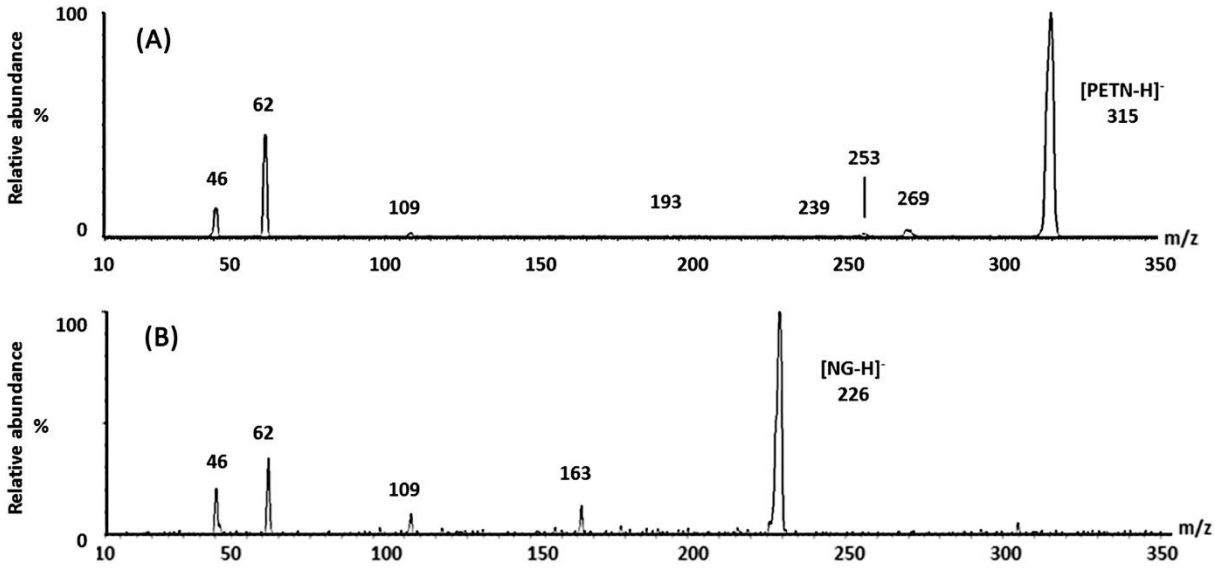



Figure 19 : expérience de MS/MS CID sur $[PETN-H]^-$ (A) et $[NG-H]^-$ (B)

L'ESI-MS/MS CID de $[NG-H]^-$ (*m/z* 226, Figure 19B) et $[R\text{-}salt-H]^-$ (*m/z* 173) a conduit essentiellement à l'observation des anions $NO_2^-$ et $NO_3^-$ à *m/z* 46 et 62, respectivement, avec le dimère mixte lié au proton de $NO_3$ et $NO_2$ apparaissant à *m/z* 109. D'autres pics ont également été détectés, à savoir *m/z* 163 (perte de $HNO_3$) pour NG et *m/z* 143 et 113 (pertes de un et deux fragments $NO^{\bullet}$, respectivement) pour le R-salt. Cependant, il faut noter que les intensités des signaux des molécules déprotonées pour ces deux derniers composés sont très faibles, rendant ainsi d'autant plus difficile la détection de fragments. Pour cette raison, un moyen d'améliorer l'intensité des signaux a été recherché. Une méthode éprouvée qui a été utilisée pour détecter des composés présentant à la fois une faible acidité et une faible basicité [83,87,96] consiste à ajouter une source d'anions (initialement sous forme de sel). Lorsque le composé $(M-H)^-$ ou $(M+H)^+$ est difficile à former pour ces espèces, l'attachement d'anions peut entraîner la formation d'adduits $(M+A)^-$ avec des rendements élevés. Cette approche a déjà été appliquée à la détection d'explosifs.[97] Tachon et al. ou encore présentent ainsi une méthode d'analyse basée sur le couplage entre la chromatographie en phase liquide et la spectrométrie de masse permettant de détecter divers explosifs, parmi lequels le HMX, le RDX, le PETN et la NG en tant que molécules déprotonées avec une limite de détection de l'ordre de quelques nanogrammes.[98,99] Lorsque l'on forme des adduits anioniques pour ces espèces, la limite de détection peut être abaissée et est de l'ordre du picogramme pour le HMX et le RDX par exemple.[100]

Une série d'anions - fluorure, hydrogénocarbonate, cyanure, acétate, chlorure, bromure, nitrate, iodure et citrate - (classés par ordre décroissant de GPA pour la forme acide correspondante), a ainsi été utilisée pour former des adduits puis en évaluer les stabilités et les voies de décomposition avec HMX, RDX, PETN et NG. Ces quatre explosifs ont conduit à la formation d'adduits avec presque tous les anions testés, à l'exception de l'hydrogénocarbonate, qui ne forme pas d'adduit détectable avec HMX, et du citrate, qui ne forme aucun adduit. Pour ce dernier, une explication au fait qu'aucun adduit n'est formé peut être la taille de cet anion. Le citrate est en effet l'anion le plus volumineux parmi ceux ajoutés. L'encombrement stérique pourrait empêcher le citrate d'être à une distance suffisante pour qu'une interaction électrostatique ait lieu entre cet anion et les molécules explosives considérées. De plus, le citrate est si peu basique qu'il ne peut pas arracher le proton. Son attachement sur la molécule considérée est très déséquilibré car en comparaison les produits énergétiques sont très basiques. L'adduit n'est donc pas stable. La Figure 20A montre le rapport de l'intensité du signal pour les adduits anioniques par rapport à celui de la molécule déprotonée correspondante (analyse de l'analyte séparément sans ajout d'anion). Le R-salt n'est pas représenté dans cette figure car un seul adduit anionique a été observé, en présence de chlorure. Comme démontré sur la Figure 2020, l'attachement d'anions se produit à des degrés variables en fonction de la nature de l'anion. Cependant, un choix judicieux d'anion peut entraîner la formation d'adduits anioniques avec des rendements très élevés et ainsi conduire à une augmentation significative de la sensibilité de détection. En effet, l'une des difficultés de l'analyse de ces composés explosifs vient du fait que leur ionisation est difficile car les protons sont peu labiles. Les espèces déprotonnées sont donc obtenues avec un rendement d'ionisation plutôt faible. L'ajout d'un anion amène la charge négative nécessaire pour l'ionisation. Le chlorure et le nitrate augmentent l'intensité du signal d'un facteur au moins 3 par rapport au pic correspondant à la molécule déprotonée pour HMX, RDX, PETN et NG. Même si l'iodure conduit à un signal d'intensité élevée pour l'adduit comparé à $[M-H]^-$, le chlorure et le nitrate sont probablement de meilleurs choix. En effet, l'iodure lui-même donne un pic très intense à *m/z* 127 sur le spectre d'ESI MS qui peut être très persistant et entraîne une contamination du spectromètre. Il faut également noter que, aussi spectaculaire que puisse paraître l'augmentation du signal (amélioration jusqu'à 40 fois pour le cas particulier de l'adduit nitrate de NG), cette valeur doit être mise en perspective avec l'intensité absolue de l'adduit considéré. Comme indiqué dans la Figure 20B, pour des cas tels que NG, dans la mesure où la molécule déprotonée $[NG-H]^-$ est à peine détectable, le gain de signal peut approcher deux ordres de grandeur. La technique de l'attachement d'anion est donc très

intéressante pour cette espèce.

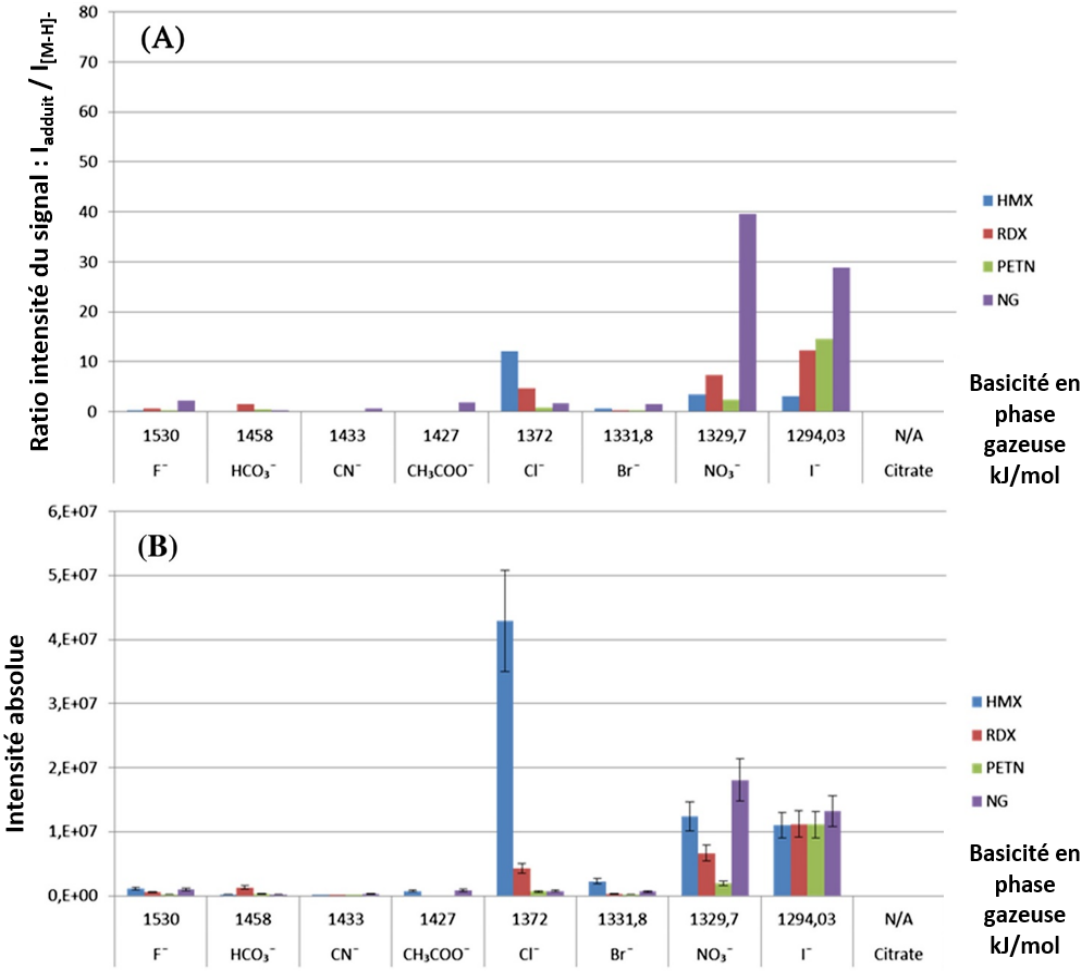



Figure 20 : rapport de l'intensité du signal pour les adduits anioniques par rapport à celui de la molécule déprotonée (A), intensité absolue du signal pour les adduits anioniques (B)

En mode négatif, un adduit anionique monochargé, tel que ceux étudiés ici, peut souvent être considéré comme un "dimère mixte lié au proton" de 2 anions, l'un étant l'analyte déprotoné et l'autre étant l'anion ajouté.[83,101,102] Lorsque cet adduit subit une dissociation, deux cas distincts sont typiquement rencontrés comme illustré sur la Figure 21.

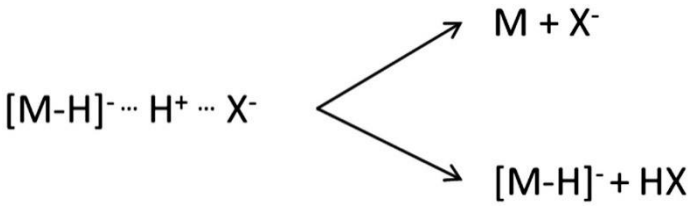



Figure 21 : voies de dissociation possibles pour un adduit anionique menant à l'observation de l'anion $X^-$ ou de la molécule déprotonée $[M-H]^-$

Si l'acidité de l'anion protoné est plus faible que celle de l'analyte, le proton est alors capturé par l'anion et on obtient sa forme acide d'une part, et la base conjuguée de l'analyte d'autre part (Figure 21, voie du bas). Ceci conduit à l'observation de l'analyte déprotoné $[M-H]^-$. Si l'acidité de l'analyte est plus faible que celle de l'anion protoné, le proton reste sur l'analyte, et seul l'anion est observé (Figure 21, voie du haut). Les deux voies susmentionnées sont compétitives et la voie de décomposition favorisée dépend de la GPB de l'anion protoné par rapport à celle de l'analyte. L'affinité protonique d'une espèce chimique (anion, atome ou molécule) est la valeur de sa basicité en phase gazeuse et correspond à l'énergie produite par l'une ou l'autre des réactions[103] :

$$A^- + H^+ \rightarrow HA \quad \text{ou} \quad B + H^+ \rightarrow BH^+$$

Plus l'affinité protonique est élevée, plus la base est forte et, par conséquent, plus l'acide conjugué est faible en phase gazeuse. Si les deux anions des bases conjuguées constituant le dimère mixte d'anions lié au proton ont des basicités en phase gazeuse approximativement égales, l'adduit tendra à être particulièrement stable et offrira le signal le plus élevé observable dans le spectre de masse.[101,102]

Les adduits anioniques étudiés ont été sélectionnés comme précurseurs et dissociés dans des expériences ESI-MS/MS CID pour évaluer les GPA des composés. Les résultats sont résumés dans le Tableau 1[94]. Les GPA des formes protonées des anions utilisés ont été déterminées expérimentalement.[85,104–111] Parmi les additifs testés, le fluorure d'hydrogène est le moins acide ; ainsi, le fluorure est l'anion qui est le plus susceptible d'extraire un proton de la molécule, formant ainsi $[M-H]^-$ et HF. Les résultats obtenus dans les expériences MS/MS CID de précurseurs d'adduits anioniques sélectionnés ont été utilisés en conjonction avec ces valeurs GPA de référence pour évaluer les valeurs GPA des explosifs étudiés par la méthode de bracketing.[80] Le fluorure d'hydrogène a une acidité assez faible (GPA: 1530 kJ/mol) [104] ;

ainsi, l'anion fluorure arrache facilement un proton de RDX pour former HF de sorte que seul $[RDX\text{-}H]^-$ est détecté (petit pic à *m/z* 221 sur la Figure 22A) sans pic observé à *m/z* 19 pour $F^-$. Le cyanure d'hydrogène est considérablement plus acide (GPA: 1433 kJ/mol)[106] que HF, de sorte que lors de la dissociation de l'adduit, $CN^-$ est incapable d'arracher un proton du RDX, donc $[RDX\text{-}H]^-$ n'est pas détecté ; à la place, on observe un petit signal pour $CN^-$ à *m/z* 26 (Figure 22B).

Tableau 1 : expériences ESI-MS/MS CID permettant d'évaluer les GPA des composés

**TABLE 1** Adduct formation and decomposition of HMX, RDX, PETN, and NG with inorganic and organic anions[a]

| Anions | Formula | *m/z* | Gas-Phase Basicity of Protonated Anion, kJ/mol | Intensity of $[M + anion]^-$ in Negative-Ion ESI-MS[b] | | | | ESI-MS/MS Detection of $[M - H]^-$ as a Fragment of $[M + Anion]^-$ Precursor[c] | | | | ESI-MS/MS Detection of Anion as a Fragment of $[M + Anion]^-$ Precursor[d] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | HMX | RDX | PETN | NG | HMX | RDX | PETN | NG | HMX | RDX | PETN | NG |
| Fluoride | $F^-$ | 19 | 1530 | + | + | + | + | + | + | + | + | – | – | – | + |
| Hydrogen carbonate | $HCO_3^-$ | 61 | 1458 | – | + | + | + | – | – | – | + | + | – | + | – |
| Cyanide[e] | $CN^-$ | 26 | 1433 | + | + | + | + | – | – | – | (+)[f] | – | + | + | + |
| Acetate | $CH_3COO^-$ | 59 | 1427 | + | – | – | + | – | – | – | + | + | + | + | + |
| Chloride | $Cl^-$ | 35/37 | 1372.8 | +++ | ++ | + | + | – | – | + | – | + | + | + | + |
| Bromide | $Br^-$ | 79/81 | 1331.8 | + | + | + | + | – | – | – | – | + | + | + | + |
| Nitrate | $NO_3^-$ | 62 | 1329.7 | +++ | ++ | + | +++ | – | – | – | + | + | + | + | + |
| Iodide | $I^-$ | 127 | 1294.03 | +++ | +++ | +++ | +++ | – | – | – | – | + | + | + | + |
| Citrate | $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COO^-$ | 191 | NA | – | – | – | – | – | – | – | – | + | + | + | + |

Abbreviation: CID, collision-induced dissociation; ESI-MS, electrospray ionization mass spectrometry; ESI-MS/MS, electrospray ionization tandem mass spectrometry; HMX, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane; NA, not available; NG, nitroglycerin; PETN, pentaerythritol tetranitrate; RDX, 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane.

[a]Ammonium salt is the anion source.

[b]Signal intensity of the anionic adduct in the ESI-MS experiment. + stands for detection with no signal improvement for the adduct compared with $[M - H]^-$, ++ and +++ stand respectively for signal improvement and large signal improvement with intensity above $10^7$, and – stands for no detection.

[c]The detection of the deprotonated molecule as a fragment of the adduct in the MS/MS CID experiment.

[d]The detection of the anion as a fragment of the adduct in the MS/MS CID experiment.

[e]Potassium salt is used as the anion source.

[f]The peak corresponding to $[M - H]^-$ was not observed, but a peak corresponding to $[M + CN-HNO_3]^-$ was observed.

L'acidité de l'acide acétique est encore plus faible (GPA : 1427 kJ/mol),[110] rendant l'anion acétate incapable de capturer un proton. La décomposition conduit plutôt à un pic de forte intensité pour $CH_3COO^-$ à *m/z* 59 (Figure 22C). Ceci nous permet d'évaluer la GPA de RDX par bracketing entre 1530 et 1433 kJ/mol.

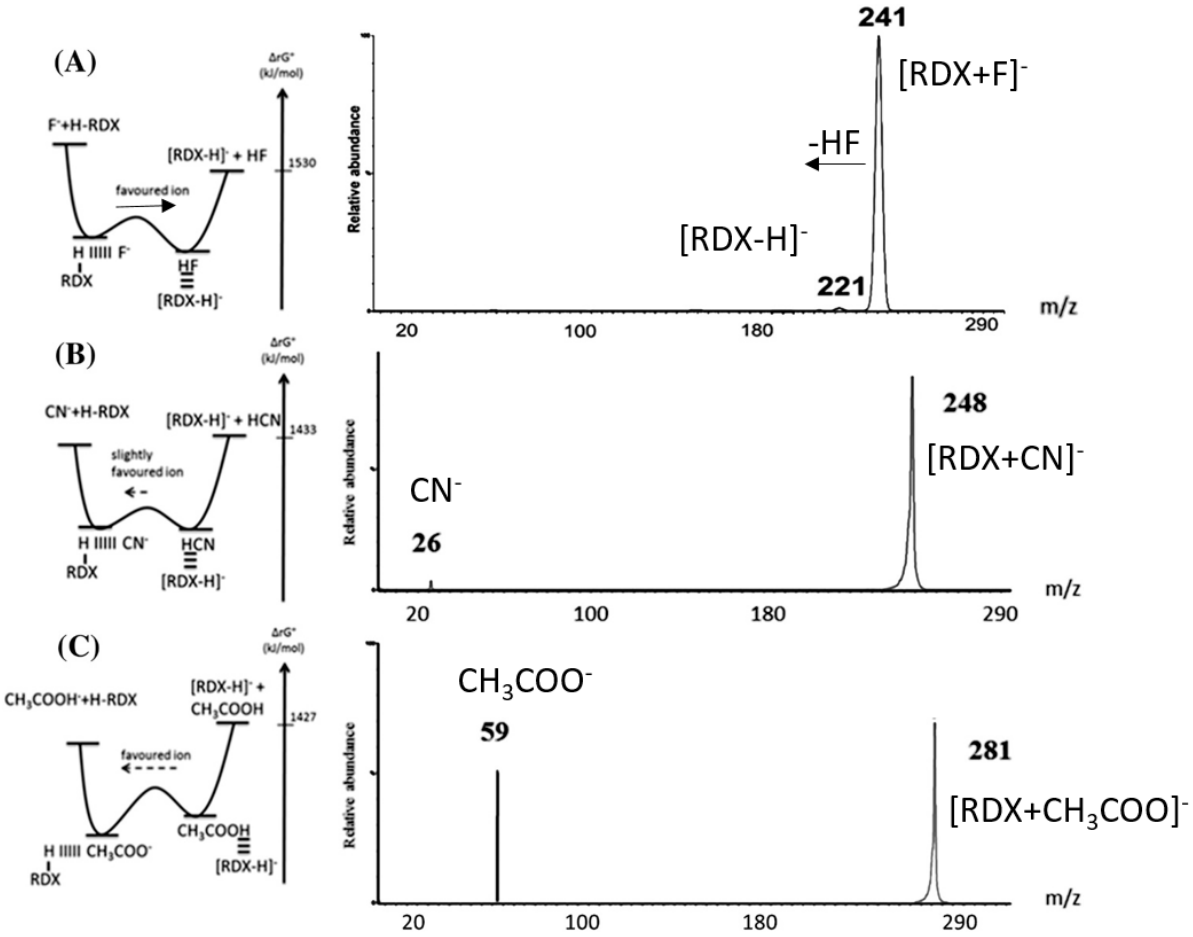



Figure 22 : Spectres de masse ESI-MS/MS et diagrammes énergétiques associés pour la décomposition des adduits anioniques. (A), $[RDX + F]^-$ (*m/z* 241) menant à l'obtention de $[RDX-H]^-$ (favorisé ,*m/z* 221) sans $F^-$ (non observé). ()B, $[RDX + CN]^-$ (*m/z* 248) menant à l'obtention uniquement de $CN^-$ (*m/z* 26) sans $[RDX-H]^-$ (non détecté). (C), $[RDX + CH_3COO]^-$ (*m/z* 281) menant à l'obtention de $CH_3COO^-$ (favorisé, *m/z* 59) sans $[RDX-H]^-$, non observé.

Le RDX en revanche, bien qu'analogue au HMX dans sa structure, forme un adduit avec le carbonate d'hydrogène qui ne conduit à l'obtention ni de $[M-H]^-$ ni de $HCO_3^-$ dans une

expérience CID (Figure 23), indiquant que ce produit d'addition est relativement stable. Le fait que ni $[M-H]^-$ ni $HCO_3^-$ n'aient été observés pour les décompositions de ce dernier adduit, uniquement une faible perte de $CO_2$ à partir de l'adduit d'hydrogénocarbonate à *m/z* 239 suggère que la GPA du RDX est assez proche de celle de l'acide carbonique (GPA: 1458 kJ/mol).[111]

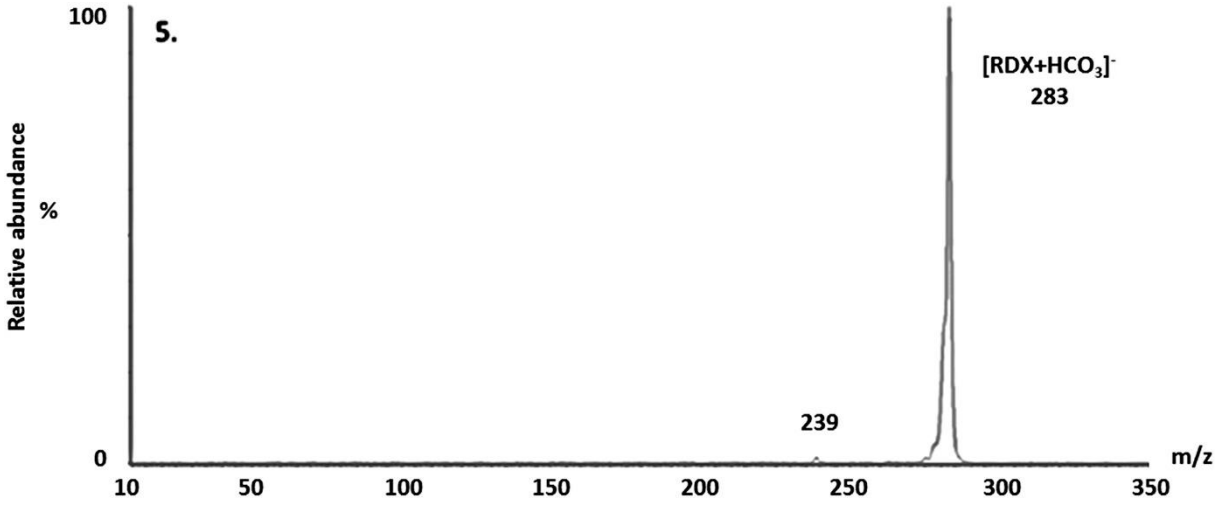



Figure 23 : spectre ESI-MS/MS du précurseur $[RDX+HCO_3]^-$ (*m/z* 283) montrant uniquement la formation de l'ion à *m/z* 239 par perte neutre de $CO_2$

Nous n'avons pas été en mesure de détecter un signal pour l'adduit de l'hydrogénocarbonate avec HMX. La valeur de GPA de $H_2CO_3$ ne peut donc pas être utilisée pour évaluer celle du HMX. Des expériences de dissociation induites par collision montrent que le fluorure peut capturer un proton de HMX pour former $[HMX-H]^-$, mais $F^-$ n'est pas détecté. Pour l'adduit $[HMX + CH_3COO]^-$, seul le pic correspondant à l'acétate est détecté (pas de $[HMX-H]^-$ observé). Ainsi, la valeur de GPA pour HMX peut être estimée comprise entre 1530 et 1427 kJ/mol. Les autres expériences menées indiquent que le cyanure a une basicité en phase gazeuse trop faible pour capturer un proton de HMX, et le spectre de masse CID de l'adduit précurseur $[HMX + CN]^-$ ne montre aucun pic à *m/z* 26 pour $CN^-$. La stabilité de cet adduit et la grande quantité d'énergie à mettre en œuvre pour obtenir sa décomposition suggèrent que les deux anions de base conjugués comprenant l'adduit ont des acidités en phase gazeuse similaires (1433 kJ/mol). Les explosifs restants présentent des résultats clairs

dans les expériences de bracketing, permettant l'attribution non ambiguë d'une valeur de GPA pour PETN entre celle du fluorure (1530 kJ/mol) et celle de l'hydrogénocarbonate (1458 kJ/mol), tandis que la GPA de la nitroglycérine a été évaluée à une valeur comprise entre celle de l'acétate et celle du chlorure (c'est-à-dire entre 1427 et 1327,8 kJ/mol).

### II.2.4. Conclusion

La spectrométrie de masse d'attachement des anions en electrospray est une technique de choix pour l'analyse des matériaux énergétiques. HMX, RDX, PETN et NG se sont avérés former des adduits avec la majorité des anions testés, tandis que le R-salt est difficile à ioniser et a été seulement détecté comme un produit d'addition de chlorure. Le chlorure et le nitrate en particulier, permettent des augmentations substantielles des signaux observables lorsqu'ils sont ajoutés en excès par rapport aux explosifs (tout en supprimant également les 'adduits potentiels dûs aux contaminants). Des expériences de CID MS réalisées sur les adduits précurseurs formés avec différents anions permettent un encadrement des GPA des explosifs. À partir de ces expériences de bracketing, nous pouvons conclure que le classement des GPA pour les 4 explosifs nitrés et nitrosylés étudiés suit l'ordre suivant : PETN étant le plus acide (1530- 1458 kJ/mol) > RDX (environ 1458 kJ/mol) > HMX (environ 1433 kJ/mol) > NG, le moins acide (1427-1372,8 kJ/mol). Ces résultats suggèrent que la structure HMX à huit chaînons a une acidité légèrement supérieure à celle de son analogue cyclique RDX à six chaînons, peut-être à cause de sa plus grande flexibilité qui peut permettre une meilleure stabilisation de charge négative pour la molécule déprotonée. En considérant la similarité des structures de PETN (acidité la plus faible) et NG (acidité la plus élevée), la localisation d'un groupe nitrate directement sur le carbone tertiaire central de NG augmente nettement son acidité par rapport à la structure de PETN qui a un carbone central quaternaire.

Il est important de garder à l'esprit que cette méthode de bracketing ne peut donner qu'une première estimation de la valeur de GPA, car la contribution de l'entropie au changement d'énergie libre pendant les décompositions ne peut pas être évaluée. De plus, il est possible que, pour ces composés hautement réactifs, un ou des réarrangement(s) des adduits anioniques $[M + anion]^-$ puissent se produire de concert avec un départ d'anions protonés. Dans ce cas, une forme stabilisée (par exemple, ion-dipôle) de $[M-H]^-$ qui nécessite une barrière énergétique inférieure pour le départ de l'anion protoné (par rapport à la formation de la forme carbanion classique de $[M-H]^-$), et augmente ainsi l'acidité apparente

d'une composition énergétique, pourrait être formée. S'il existe, cependant, ce type de voie doit être minoritaire pour HMX et RDX car il ne peut pas conduire aux pertes consécutives de neutres de 74 Da observées comme voie majeure de décomposition produisant les ions à *m/z* 221, 147 et 73 pour HMX (Figure 18) et de manière analogue *m/z* 147 et 73 pour RDX. En revanche, le petit pic à *m/z* 109 correspondant au dimère mixte lié au proton de $NO_3^-$ et $NO_2^-$ observé pour les décompositions de $[PETN-H]^-$ (Figure 19A) ou $[NG-H]^-$ (Figure 19B) nécessite clairement un réarrangement avant sa formation. Typiquement, un anion dont la forme protonée a une GPA très proche de celle de la molécule d'analyte formera l'adduit le plus stable.[112] Cependant, l'encombrement stérique, différent dans le cas des molécules HMX et RDX, ou la taille de l'anion ajouté, ou la possibilité d'une liaison hydrogène supplémentaire de l'anion adduit,[113] par exemple, peut également jouer un rôle important dans la modification de la stabilité d'un adduit et de son signal correspondant observé dans le spectre de masse.

## II.3. Étude de la nature de la liaison de l'ion chlorure avec des composés nitroaromatiques cycliques

### II.3.1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, l'addition d'anion à ces composés nitroaromatiques cycliques conduit à la formation d'adduits anioniques plus ou moins stables en fonction de l'anion et de la molécule considérée. Par bracketing, l'acidité en phase gazeuse du HMX a été estimée à une valeur comprise entre celle du fluorure (1530 kJ/mol) et celle de l'acétate protoné (1427 kJ/mol). De plus, la valeur est plutôt plus proche de celle du cyanure (1433 kJ/mol). Le cas de l'adduit chloré du HMX a cependant retenu notre attention. La basicité de l'anion chlorure est inférieure aux valeurs mentionnées plus haut (1372,8 kJ/mol). De façon cohérente, un pic de forte intensité est détecté pour l'adduit $[HMX+Cl]^-$. Lors de sa fragmentation, il conduit à l'obtention d'un signal uniquement pour l'anion chlorure, sans qu'un pic soit détecté pour la molécule déprotonée $[HMX-H]^-$. On imagine donc que l'adduit $[HMX+Cl]^-$ est décomposé lors de la fragmentation pour donner l'espèce neutre HMX et l'anion $Cl^-$. Il s'avère cependant que la décomposition de l'adduit conduit à la détection d'ions aux masses 257, 183 et 109 en plus des ions à *m/z* 147 et 73 également observés lors de la fragmentation de $[HMX-H]^-$ (Figure 24). Ces ions correspondent à ceux détectés lors de la fragmentation de $[HMX-H]^-$ à la masse de HCl près. L'anion chlorure semble donc relativement fortement lié à la molécule, ce qui semble aller à l'encontre de la valeur de GPB basse du chlorure. Nous avons donc voulu déterminer la nature de cette liaison.

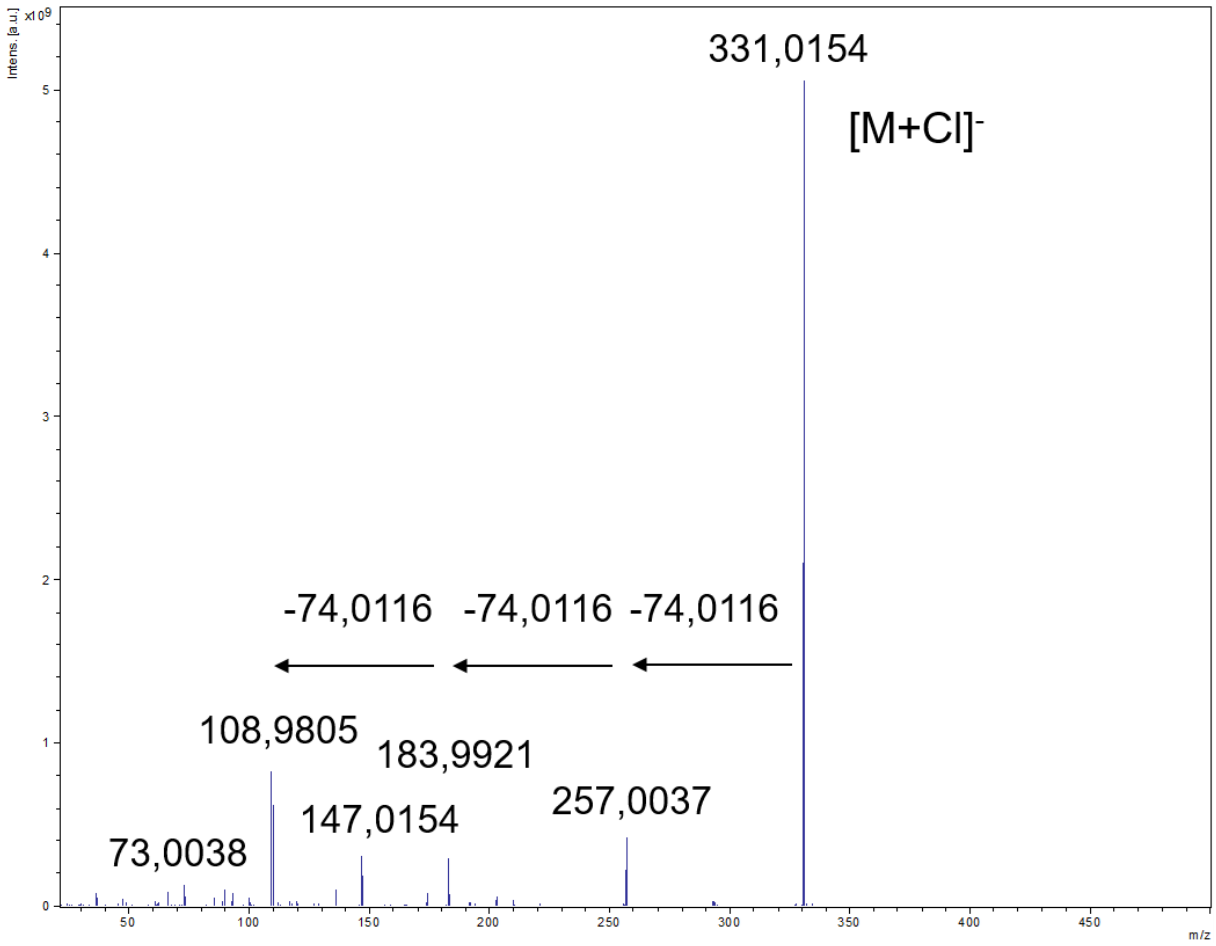



Figure 24 : spectre ESI-MS/MS du précurseur $[HMX+Cl]^-$ (*m/z* 331) montrant l'obtention de fragments chlorés aux masses 257, 183 et 109 obtenu sur un spectromètre de type FT-ICR

### II.3.2 Investigations sur la nature de la liaison du chlorure par CID

Une hypothèse concernant la formation d'une liaison forte est la substitution nucléophile par l'attaque du chlorure sur un carbone partiellement chargé positivement, comme l'illustre la Figure 25. On observe également un pic à *m/z* 35, correspondant au chlorure libre. Nous faisons donc l'hypothèse qu'à partir de la formation de l'adduit "classique" à *m/z* 331 où le chlorure est en interaction avec un proton, il est possible que le chlorure parte directement pour apparaitre à m/z 35 dans le spectre. Mais nous proposons aussi qu'il y ait une possibilité pour le chlorure de migrer vers un carbone du cycle pour entreprendre une substitution nucléophile. Dans ce dernier cas, le chlorure forme une liaison covalent avec un carbone, devient fortement attaché à la molécule et ne peut être libéré que par le fragment à *m/z* 109 dans la dernière étape de fragmentation.

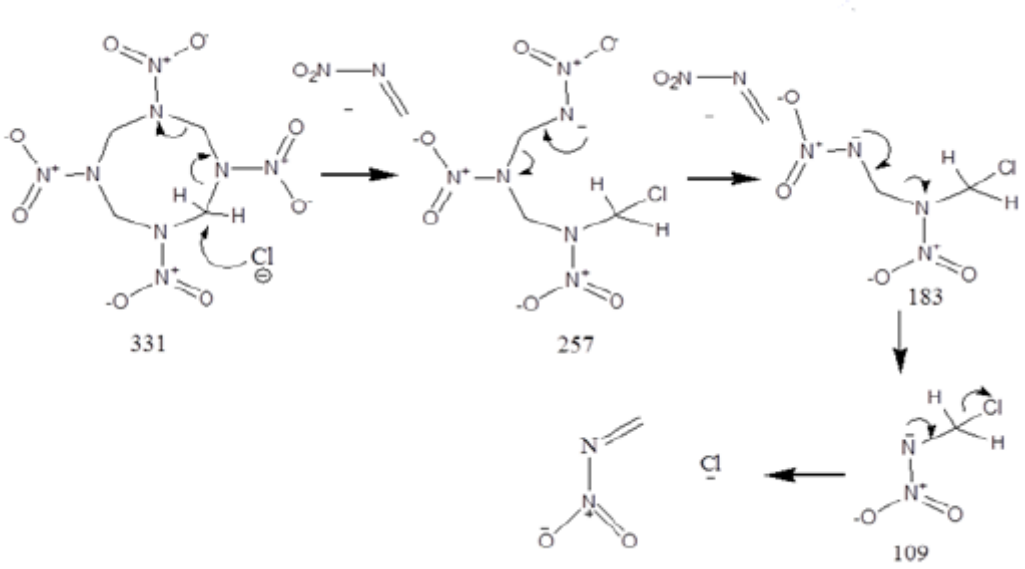



Figure 25 : mécanisme de fragmentation proposé pour $[HMX+Cl]^-$ (*m/z* 331)

Pour confirmer que l'anion chlorure est fortement lié à la molécule, une série d'expériences CID a été menée avec des valeurs d'énergie de collision croissantes pour fragmenter l'adduit à *m/z* 331. Nous avons ensuite observé les ions fragments pour déterminer la quantité d'énergie nécessaire pour observer le départ du chlorure et si les ions fragments contiennent du chlore. Les spectres obtenus avec une énergie de collision respectivement de a) 20 eV, b) 40 eV et c) 100 eV sont présentés sur la Figure 26. Le fragment à *m/z* 183 a toujours une intensité plus élevée que le fragment 257, ce qui signifie qu'une partie de ces ions se décompose immédiatement pour donner le second fragment à 183. La Figure 27 montre les expériences permettant d'identifier les ions parents du chlorure à 3 tensions de cône différentes a) 30V, b) 20V, c) 10V. Dans cette expérience, nous utilisons une propriété particulièrement intéressante du triple quadripôle, un mode d'analyse appelé produit constant, spectre d'ion parent ou mode ascendant. Dans cette configuration, le premier analyseur balaie une gamme de masse tandis que le deuxième est focalisé sur un seul rapport *m/z*. Tous les ions générés en source et capables de donner un fragment de ce même rapport *m/z* seront donc ainsi détectés. Nous avons utilisé ce mode de balayage pour chercher à déterminer quels précurseurs sont capables de conduire à l'obtention de l'ion chlorure libre $Cl^-$ à *m/z* 35. Nous observons que l'ion chlorure est obtenu principalement à partir du produit d'addition chloré initial (*m/z* 331) et du dernier fragment (*m/z* 109) mais que cet anion n'est jamais libéré à partir du premier fragment à *m/z* 257. Cette observation est une preuve que la liaison impliquant le chlorure est assez forte. Ceci semble aller dans le sens de l'hypothèse formulée

selon laquelle le chlorure est lié fortement au HMX, comme on l'attend d'une liaison covalente du type C-Cl.

À titre de comparaison, la Figure 28 présente les spectres obtenus dans les expériences CID conduites sur l'adduit chloré du RDX aux énergies de collision 20, 50 et 100 eV. Sur ces spectres, on n'observe que l'ion chlorure à *m/z* 35 et $NO_2^-$ à *m/z* 46, quelle que soit l'énergie de collision mise en jeu. Les ions à m/z 183 et 109 contenant du chlore observés pour la molécule analogue HMX ne sont pas observés. Ceci indique que le chlorure est moins fortement lié au RDX que dans le cas du HMX.Nous allons donc par la suite tenter de comprendre la nature de la liaison du chlorure avec le HMX afin d'expliquer la stabilité de cette liaison.

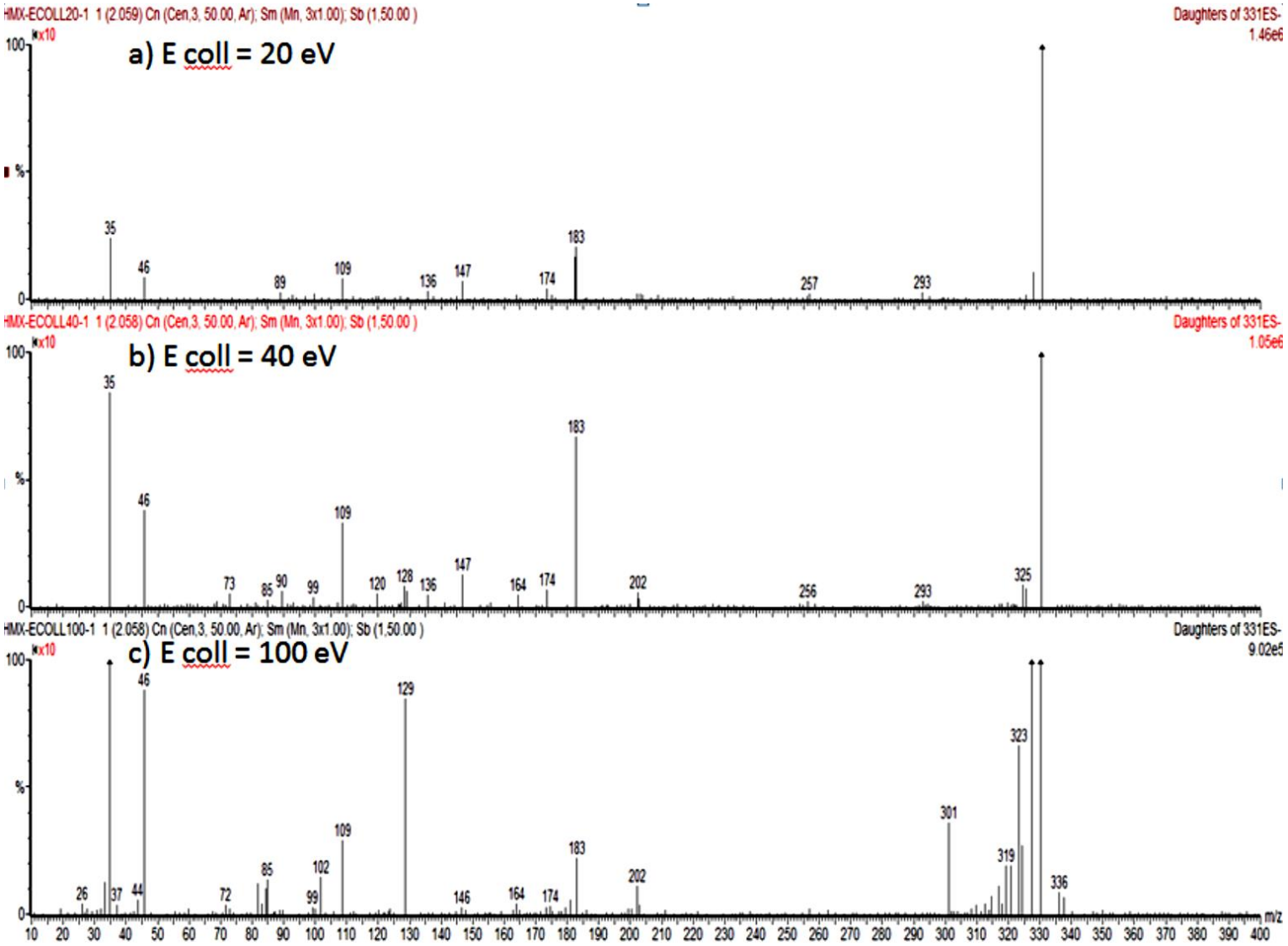



Figure 26 : expériences CID sur l'adduit chloré du HMX aux énergies de collision 20, 40 et 100 eV réalisées avec un triple quadripôle

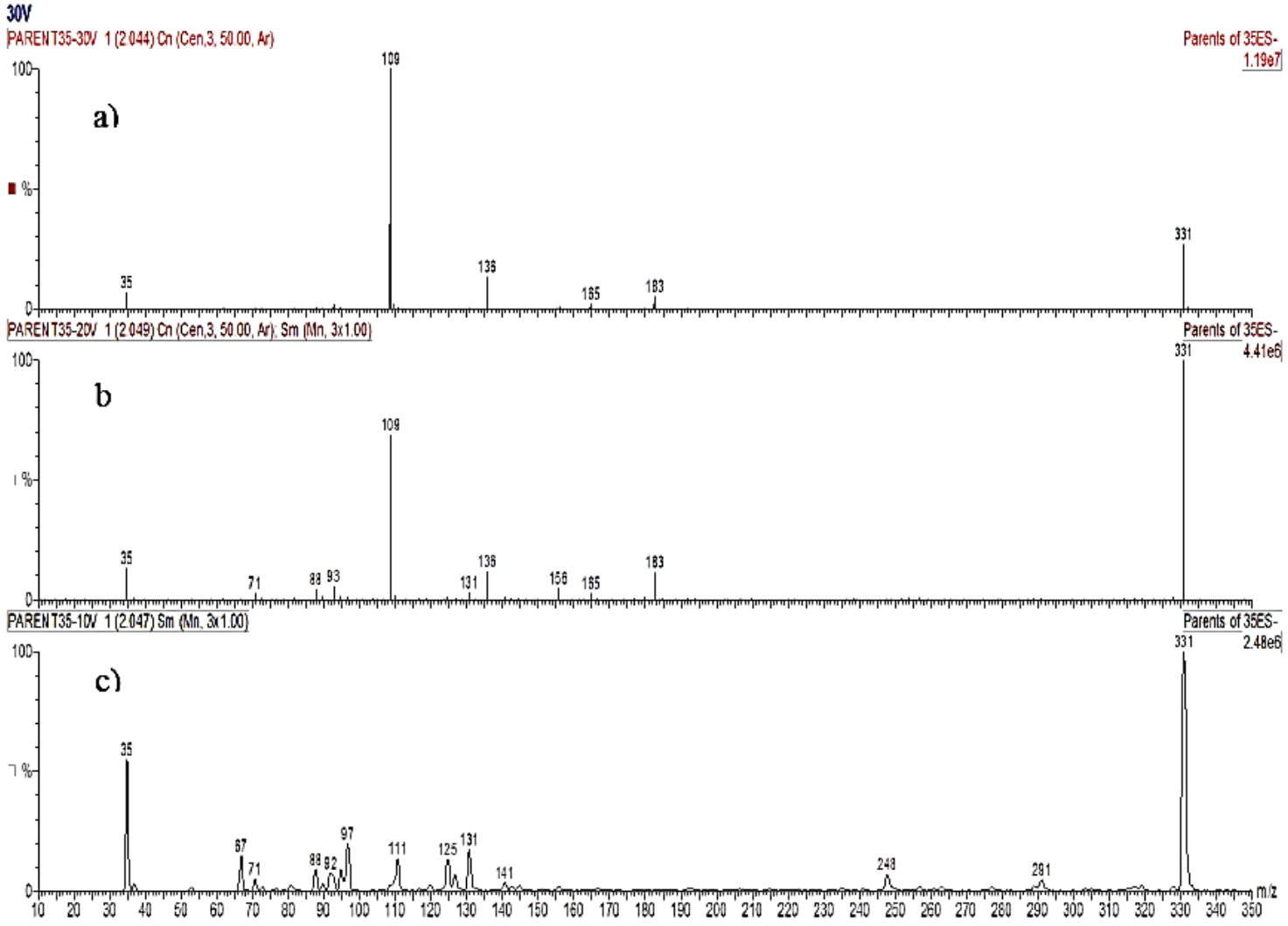



Figure 27 : expériences du produit constant $^{35}Cl$ avec un triple quadripôle à différentes tensions de cône a) 30V, b) 20V, c) 10V.

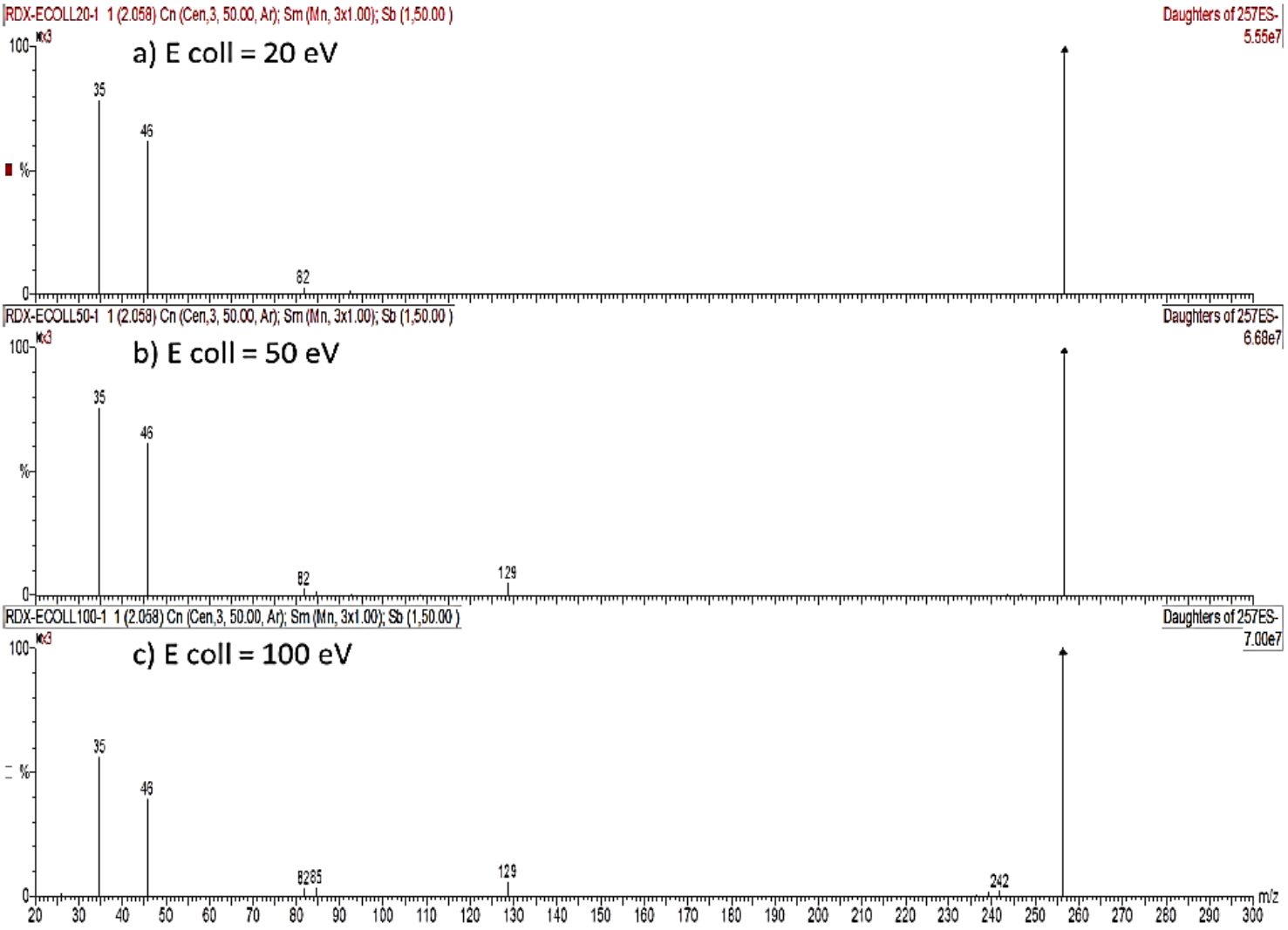



Figure 28 : expérience CID sur l'adduit chloré du RDX aux énergies de collision a) 20, b) 50 et c) 100eV obtenu avec un triple quadripôle

### II.3.3 Investigations sur la nature de la liaison du chlorure par IRMPD

**Introduction**

Afin de tester l'hypothèse de la présence ou non d'une liaison de type covalente entre le HMX et le chlorure, nous nous sommes ensuite tournés vers la technique de la dissociation multi-photon infrarouge (Infrared multiple photon dissociation, IRMPD) inventée par Beauchamp et ses collègues en 1978 [115]. Le système que nous avons utilisé est équipé d'un laser à électrons libres. Dans ce système, des électrons sont accélérés à une vitesse proche de celle de la lumière. Le faisceau d'électrons traverse un agencement périodique d'aimants avec des pôles alternants sur le trajet du faisceau, ce qui crée un champ magnétique d'un côté à l'autre. La direction du faisceau est appelée direction longitudinale, tandis que la direction transversale du trajet du faisceau est appelée transversale. Ce réseau d'aimants est appelé onduleur. Du fait de la force de Lorentz du champ, il force les électrons du faisceau à adopter un trajet sinusoïdal autour de l'axe de l'onduleur. L'accélération transversale des électrons sur ce trajet entraîne la libération de photons (rayonnement synchrotron). Ces photons sont monochromes mais incohérents, car les ondes électromagnétiques émises par des électrons répartis de manière aléatoire interfèrent de façon à la fois constructive et destructive dans le temps. La puissance de rayonnement résultante varie linéairement avec le nombre d'électrons. Des miroirs à chaque extrémité de l'onduleur créent une cavité optique, ce qui entraîne la formation d'ondes stationnaires. Un laser à excitation externe peut également être utilisé.

Cette modulation d'énergie se transforme en modulations de densité électronique (c'est-à-dire de courant) avec une période d'une longueur d'onde optique. Les électrons sont ainsi regroupés longitudinalement en micro-couches, séparées par une longueur d'onde optique le long de l'axe. Alors qu'un ondulateur seul ferait irradier les électrons de manière indépendante (de manière incohérente), le rayonnement émis par les électrons groupés est en phase et les champs s'additionnent de manière cohérente. L'intensité du rayonnement augmente, ce qui provoque un regroupement supplémentaire des électrons, qui continuent à rayonner en phase les uns avec les autres.[116] Ce processus se poursuit jusqu'à ce que les électrons soient complètement regroupés et que le rayonnement atteigne une puissance saturée de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du rayonnement de l'onduleur. La longueur d'onde du rayonnement émis peut être réglée en ajustant l'énergie du faisceau d'électrons ou

l'intensité du champ magnétique des onduleurs. Ces photons sont ensuite dirigés vers le faisceau des ions introduits dans le spectromètre de masse (ici grâce à une source électrospray). Un ion donné peut absorber ces photons infrarouges On suit alors l'absorbance de la molécule qui dépend des liaisons qui la constituent. En effet, les fréquences de vibration des liaisons dépendent de la nature des éléments qui la composent et du mode de vibration. Une molécule complexe ayant beaucoup de liaisons, les vibrations peuvent être modifiées par leur environnement chimique, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques qui peuvent être liées à des groupes chimiques. C'est un moyen d'investiguer par exemple la structure secondaire de protéines.[117] Différents modes de vibration existent : on peut ainsi citer les étirements (*stretching*) symétriques et antisymétriques, le cisaillement (*scissoring*), la bascule (*rocking*), l'agitation hors du plan (*wagging*) et la torsion (*twisting*). Il est possible d'utiliser l'absorption du rayonnement IR comme technique d'activation : l'énergie absorbée par une liaison provoque l'excitation de la molécule qui se désexcite ensuite en redistribuant cette énergie de façon intramoléculaire dans d'autres modes de vibration. Si plusieurs photons sont absorbés, l'énergie se redistribue dans l'ion en augmentant ainsi son énergie interne, jusqu'à rupture d'une (des) liaison(s) résultant en des fragments qui dépendent de la longueur d'onde utilisée.[118–121] Leurs valeurs sont connues et tabulées dans le cas de groupements courants. Lorsque l'on est dans le cas d'une molécule plus complexe, les fréquences de vibration des différentes liaisons sont modifiées par leur environnement (conjugaison, tension de cycle …). Afin de vérifier l'attribution des bandes de vibration du spectre à un groupement fonctionnel, la modélisation moléculaire peut également être d'un grand secours. Dans notre cas, il va s'agir de chercher à observer l'évolution des spectres IR entre la molécule de HMX déprotonée et celle qui contient un atome de chlore, y compris une faible différence potentielle entre des fragments de la molécule contenant les isotopes $^{35}Cl$ et $^{37}Cl$.

**Matériel et méthodes**

La solution de HMX étudiée a été obtenue auprès d'AccuStandard (New Haven, Connecticut) à une concentration de 1000 µg/mL dans $CH_3OH$:$CH_3CN$ (1:1). Une solution mère a été préparée à une concentration de 100 µg/mL (environ $5.10^{-4}$ M) et a été utilisée pour acquérir le spectre de masse du produit pur. Une solution permettant de former l'adduit chloré a été obtenue en mélangeant 0,05 mL de cette solution diluée au 1/10 avec 0,05 mL de solution contenant $Cl^-$ à $5.10^{-3}$M. Les spectres ont été acquis sur un spectromètre de masse FT-

ICR Hybrid Bruker Apex IV. La gamme de nombres d'onde étudiée se situe entre 500 et 1000 $cm^{-1}$ car c'est dans cette région du moyen infrarouge que l'on peut observer les vibrations fondamentales associées à une liaison de type C-Cl. Un spectre de référence a également été acquis sur un spectrophotomètre FT-IR Bruker Vertex 70 pour le HMX seul.

**Résultats et discussion**

Dans un premier temps, nous avons cherché à obtenir le spectre IRMPD de l'ion à m/z 331 en faisant varier le nombre d'onde entre 1 000 et 500 $cm^{-1}$. La Figure 29 présente le spectre IRMPD obtenu à partir des espèces chlorés $[HMX+^{35}Cl]^-$ (courbe verte foncée) et $[HMX+^{37}Cl]^-$ (courbe verte claire) à m/z 331 et 333, puis les fragments de 2$^e$ génération obtenus à partir des m/z 257 et 259 (ions à *m/z* 183 et 185 respectivement) ont été isolés. Cela correspond donc à l'efficacité de fragmentation des ions à m/z 331 et 333. À l'aide du Tableau 2, on peut identifier les différentes bandes qui apparaissent sur le spectre. Ce tableau présente dans la première colonne les groupements fonctionnels présents sur la molécule de HMX, leur mode de déformation, des valeurs de références obtenues dans l'argon ou le diazote[11,122], la valeur expérimentale de bandes d'intérêt sur notre spectre et une valeur théorique calculée après optimisation de la structure par la méthode B3LYP/6-311+G$^{**}$. Cette méthode cherche à décrire la structure électronique d'une molécule en résolvant l'équation de Schrödinger. Cette équation étant complexe, des méthodes de résolution utilisant des fonctions d'ondes plus ou moins détaillées ont été proposées. B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. « 6 » indique le nombre de Gaussiennes primitives comprenant chaque fonction de base orbitale atomique. « 311 » indique le degré de précision dans la description des orbitales de valence. Cette méthode a été choisie car elle décrit de façon précise le système, tout en conservant un temps de calcul raisonnable.Les bandes surlignées en jaune dans le tableau correspondent à des fragments de la structure du HMX dans l'hypothèse où une liaison carbone-chlore serait établie, ainsi que les vibrations des groupements $H_2NNO_2$ qui entourent la liaison C-Cl dont on cherche à prouver la présence ou l'absence. La Figure 30 établit une comparaison entre le spectre IRMPD expérimental obtenu pour le 1$^{er}$ fragment de l'adduit de HMX chloré (en haut), le spectre théorique calculé pour un fragment chloré de cette molécule (courbe bleue foncée) et le spectre théorique de la molécule entière (courbe rouge)[11,122]. Il aurait été plus intéressant de comparer ce spectre théorique et

les ions à m/z 183 et 109 mais l'intensité de ces ion,, issus respectivement de 2 et 3 fragmentations successives, était trop faible pour nous permettre d'enregistrer un spectre. La Figure 31 présente l'intensité du parent $[HMX-H]^-$ (spectre supérieur) et l'efficacité de fragmentation (spectre inférieur), c'est-à-dire l'apparition des fragments aux masses 221, 147 et 73, en fonction du nombre d'onde. On a bien une concordance entre ces deux évènements, les fragments sont formés lorsque l'ion précurseur subit une fragmentation, avec une diminution maximale de l'intensité du signal pour le précurseur autour de 950 $cm^{-1}$ correspondant à l'étirement de la liaison N-N. Ce spectre IRMPD est cohérent avec le spectre IR calculé pour la molécule entière présenté sur la Figure 32 et qui permet d'identifier les groupements responsables des différentes bandes d'absorption. On observe sur la Figure 29 que la différence entre les molécules contenant l'isotope $^{35}Cl$ et $^{37}Cl$ n'est pas très marquée. L'observation de cette différence potentielle entre les deux courbes n'est pas facilitée par la présence de la forte bande d'absorption due au stretch de la liaison N-N du groupement $H_2NNO_2$ autour de 950 $cm^{-1}$. Or c'est dans cette zone (965 $cm^{-1}$) que l'on devrait observer l'élongation de la liaison N-N en présence de chlore. De plus, si cette liaison existe, on devrait observer un léger décalage entre les deux courbes car les vibrations d'une liaison C-$^{35}Cl$ et C-$^{37}Cl$ n'ont pas lieu à la même fréquence. L'observation dans l'autre zone d'intérêt comprise entre 600 et 700 $cm^{-1}$ des bandes d'absorption des liaisons en présence de chlore, à savoir l'étirement d'une liaison C-Cl (619 cm-1) ou la flexion de la liaison théorique $CH_2$-N en présence de Cl (655 $cm^{-1}$) est également rendue malaisée par la présence des vibrations de la bande correspondant à l'étirement de la liaison C-N, de la flexion de $NO_2$ à 680 $cm^{-1}$ et de l'agitation hors du plan de $H_2NNO_2$ (616 $cm^{-1}$).

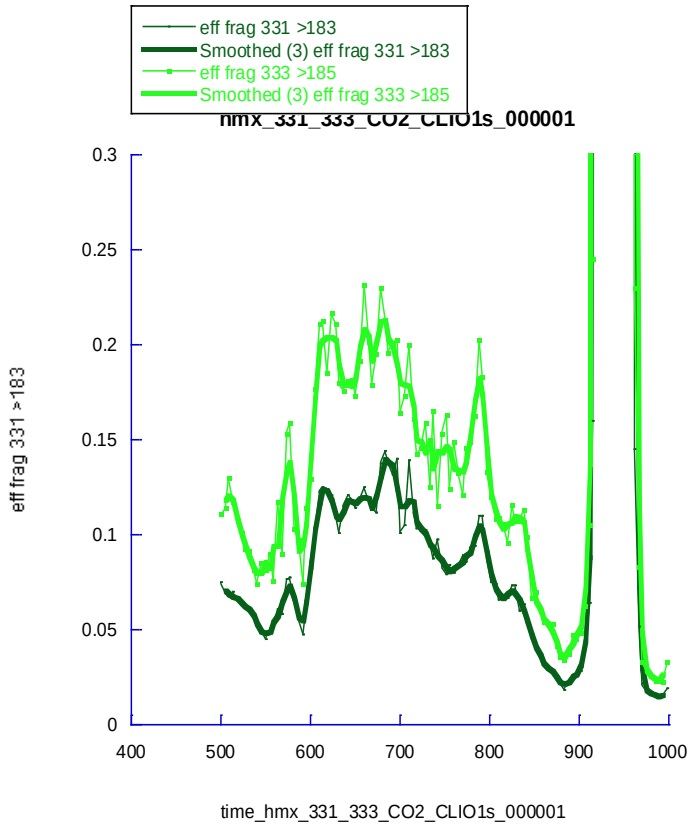



Figure 29 : spectres IRMPD montrant l'efficacité de fragmentation des espèces chlorés $[HMX+^{35}Cl]^-$ (courbe verte foncée) et $[HMX+^{37}Cl]^-$ (courbe verte claire)

Tableau 2 : nombres d'onde d'absorption des différentes liaisons présentes et potentiellement présentes dans la molécule HMX à partir d'un modèle

| | | Exp | | 257 | Calcul B3LYP / 6-311+G** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ar | N2 | IRMPD | Calc | Raw Freq. | Inten. |
| $H_2NNO_2$ | Torsion | 402 | 434 | | 419 (24) | 419 | 24 |
| $(ClCH_2)(CH_3)NNO_2$ | CNCCl Died | | | | 421 (4) | 421 | 4 |
| $H_2NNO_2$ | $NO_2$ rock | 484 | | | 572 (1) | 572 | 1 |
| $(ClCH_2)(CH_3)NNO_2$ | NO2 rock | | | | 593 (17) | 593 | 17 |
| $(CH_3)_2NNO_2$ | NO2 NH2 rock | | | | 614 (11) | 614 | 11 |
| $H_2NNO_2$ | $NH_2$ wag | 628 | 587 | | 616 (148) | 616 | 148 |
| $CH_3NO_2$ | NO2 wag | | | | 616 (5) | 616 | 5 |
| $(CH_3)_2NNO_2$ | NO2 NC bend | | | | 619 (1) | 619 | 1 |
| $(ClCH_2)(CH_3)NNO_2$ | C-Cl st | | | 630 | 619 (103) | 619 | 103 |
| $(ClCH_2)(CH_3)NNO_2$ | Cl-CH2-N bend | | | 650 | 655 (28) | 655 | 28 |
| $CH_3NO_2$ | C-N st + NO2 bend | | | 680 | 662 (17) | 662 | 17 |
| $CH_3Cl$ | C-Cl st | | | | 707 (28) | 707 | 28 |
| $H_2NNO_2$ | $NO_2$ bend | 692 | 714 | 700 | 723 (92) | 723 | 92 |
| $(ClCH_2)(CH_3)NNO_2$ | NO2 wag | | | | 780 (14) | 780 | 14 |
| $(CH_3)_2NNO_2$ | NO2 wag | | | | 786 (14) | 786 | 14 |
| $H_2NNO_2$ | $NO_2$ wag | 798 | 776 | 812 | 803 (79) | 803 | 79 |
| $(CH_3)_2NNO_2$ | NO2 bend | | | 855 | 853 (7) | 853 | 7 |
| $(ClCH_2)(CH_3)NNO_2$ | NO2 scis | | | 875 | 863 (6) | 863 | 6 |
| $(ClCH_2)(CH_3)NNO_2$ | CH2 rock | | | | 916 (57) | 916 | 57 |
| $CH_3NO_2$ | C-N st + NO2 bend | | | | 925 (10) | 925 | 10 |
| $(ClCH_2)(CH_3)NNO_2$ | N-N st | | | 965 | 1004 (145) | 1004 | 145 |
| $(CH_3)_2NNO_2$ | N-N st | | | | 1005 (70) | 1005 | 70 |
| $H_2NNO_2$ | NN stretch | 951 | | | 1014 (20) | 1014 | 20 |

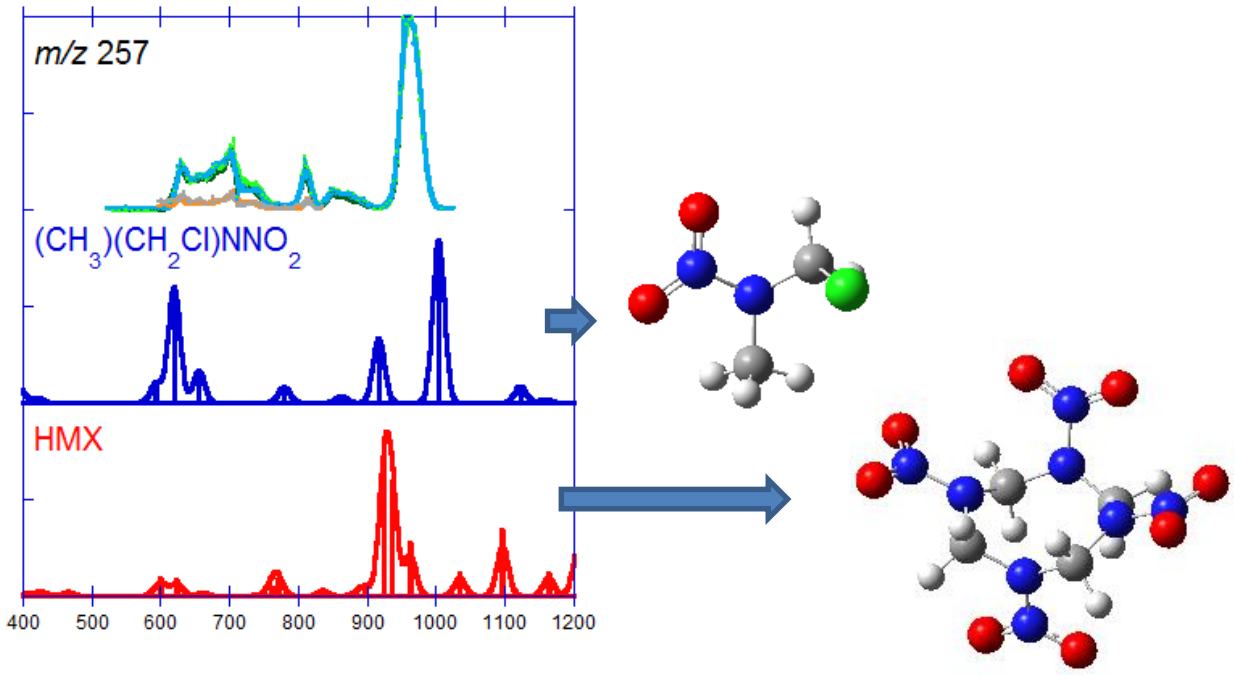



Figure 30 : spectre IRMPD expérimental obtenu pour le 1er fragment de l'adduit de HMX chloré (en haut), spectre théorique calculé pour un fragment chloré de cette molécule (courbe bleue foncée) et spectre de la molécule entière (courbe rouge).

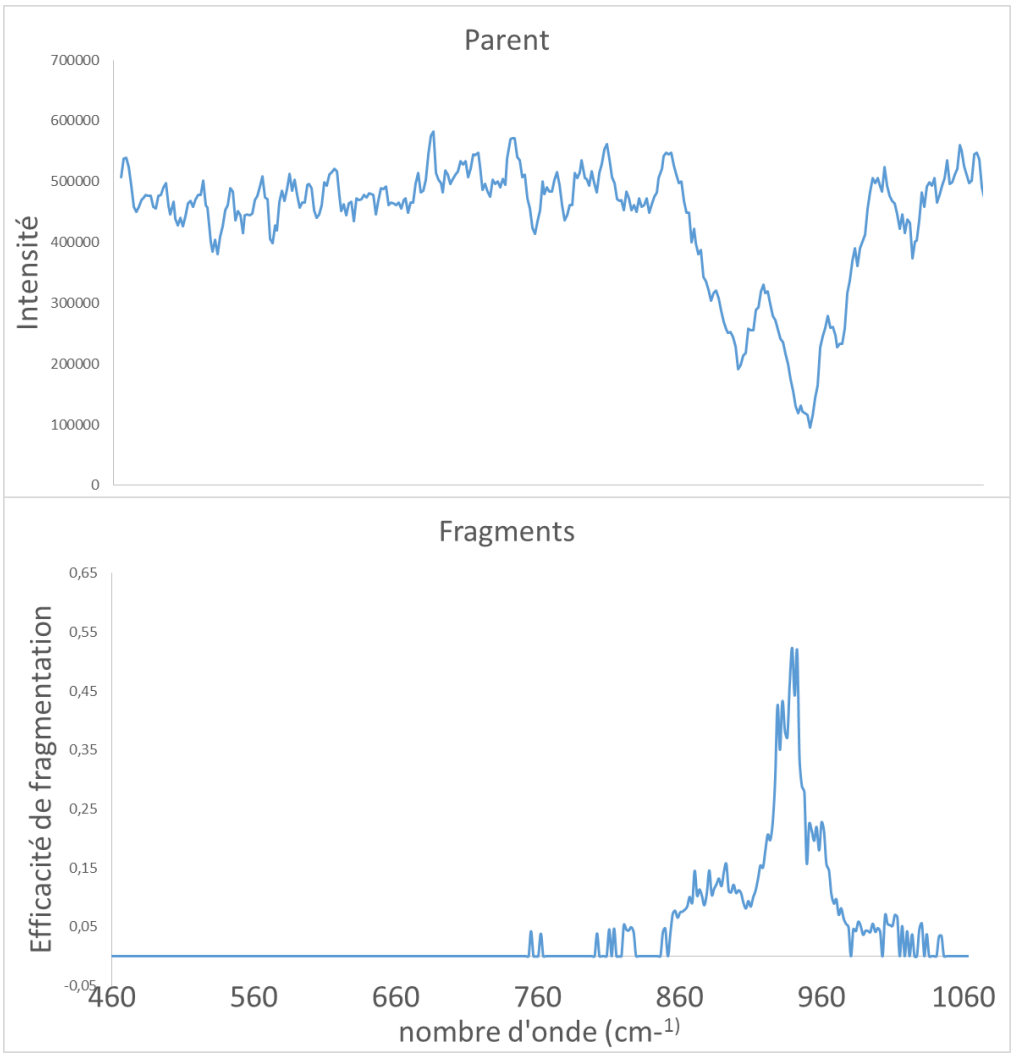



Figure 31 : intensité du parent $[HMX-H]^-$ (spectre supérieur) et efficacité de fragmentation (spectre inférieur) en fonction du nombre d'onde.

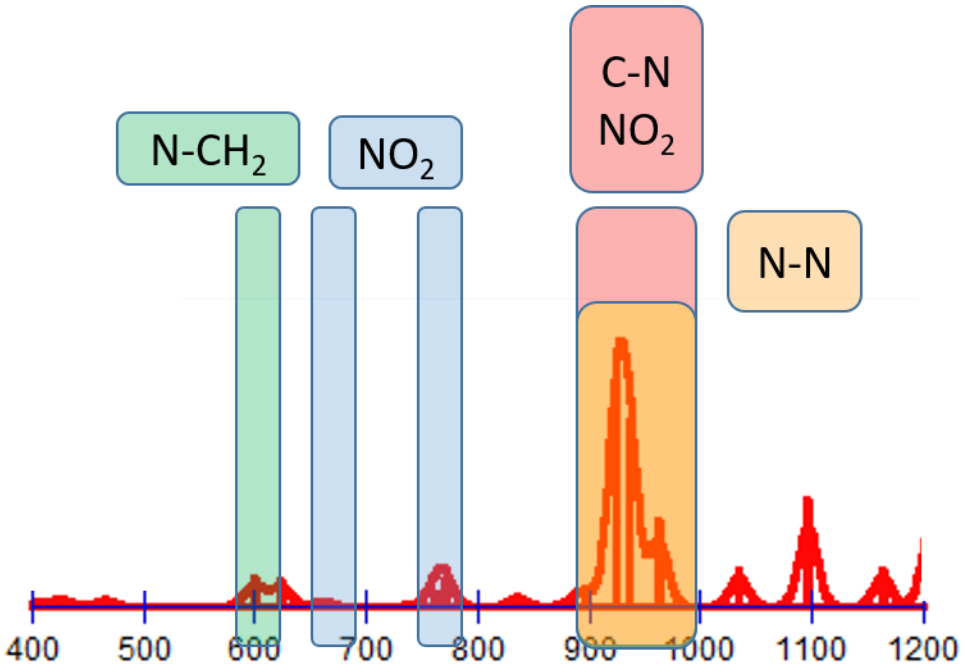



Figure 32 : spectre IR de la molécule HMX entière et identification des bandes d'absorption de groupements d'intérêts

**Conclusion**

Au vu des résultats obtenus lors de ces expériences, il est difficile de conclure avec certitude sur la présence ou non d'une liaison carbone-chlore. Certaines bandes d'absorption observées lors de la décomposition de l'adduit chloré du HMX pourraient correspondre aux modes de vibration de liaisons impliquant la présence de chlore au voisinage desdites liaisons mais les liaisons carbone-azote, azote-azote et les groupements nitro présents en grand nombre sur cette molécule cyclique créent des interférences dans les zones de nombre d'ondes considérés dans l'infrarouge. S'il y avait un décalage en fréquence en suivant les fragmentations des ions contenant les deux isotopes du chlore attribuables à une liaison carbone-chlore, ce décalage a été trop subtil pour être observé. Il faut donc rester mesuré dans la conclusion qu'il existe une liaison C-Cl, et cette incertitude est compliquée par la possibilité que le signal soit masqué par les signaux correspondant aux vibrations et déformations des autres groupements de la molécule. Une perspective à envisager pourrait être d'étudier des composés dont la structure est proche de celle du HMX et qui auraient le même comportement vis-à-vis du chlore mais de tels composés ne sont pas disponibles facilement. La molécule servant de précurseur dans la synthèse du HMX et du RDX[123],

l'hexamine (Figure 32), ne forme pas d'adduit chloré. Une possibilité pourrait être de réaliser la nitration de ce composé en bloquant la réaction à différents stades afin d'obtenir des espèces cycliques contenant un nombre variable de groupements nitro, tenter de former les adduits chlorés correspondants, puis chercher à réaliser les mêmes expériences de fragmentation en IRMPD. Le processus de fragmentation IRMPD requiert plusieurs photons car ceux-ci ont une énergie faible. La photodissociation ultraviolet (UVPD) implique des photons de plus grande énergie, de sorte qu'un seul photon peut suffire à induire une fragmentation.[124] De plus l'ultraviolet est la zone du spectre dans laquelle ont lieu les transitions électroniques. Ceci pourrait être une nouvelle piste permettant de mettre en évidence la présence ou l'absence d'une liaison C-Cl.

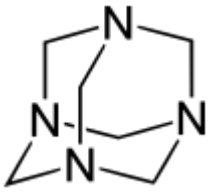



Figure 32 : structure de l'hexamine

# Partie III – Détection et caractérisation de formulations énergétiques par spectrométrie de masse

## Chapitre 1 : Analyse de polymères par spectrométrie de masse

### III.1.1. Introduction

L'une des principales difficultés rencontrées lors de la caractérisation globale d'échantillons collectés réside dans la grande variété des composés recherchés : les charges explosives, des substances organiques telles que le trinitrotoluène (TNT), la nitroglycérine (NG), la pentrite (PETN), le RDX ou encore le HMX, sont souvent noyés dans une matrice de liants polymériques et de composés plastiques ayant des propriétés à la fois stabilisatrices de la charge explosive et modifiant également les propriétés mécaniques afin de les rendre plus malléables par exemple. La Figure 34 présente la composition de la matrice polymérique d'une formulation énergétique et illustre la complexité que peut atteindre celle-ci.

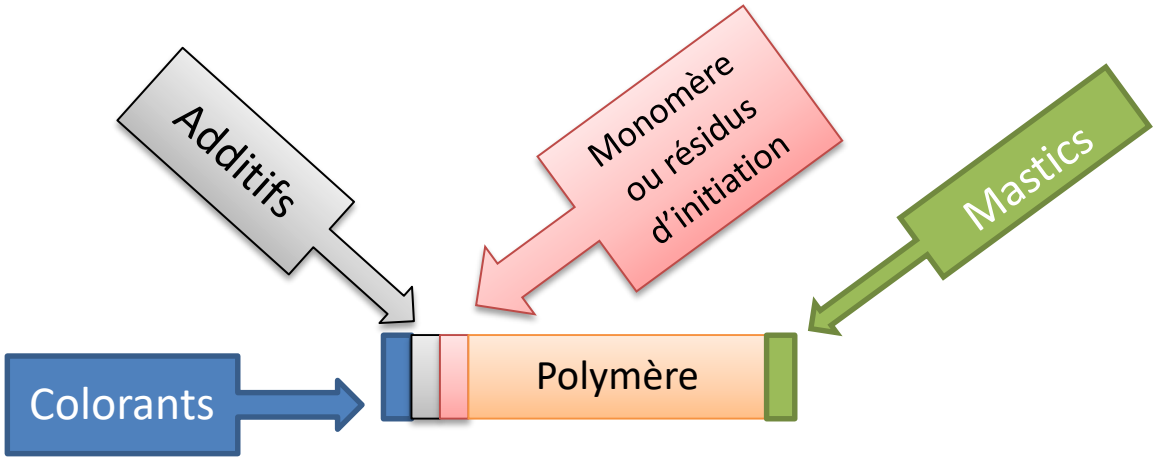



Figure 33 : composition schématique de la matrice polymérique d'une formulation énergétique

On trouve ainsi, en plus du polymère constituant la majeure partie de la matrice, des colorants, des additifs, une part plus ou moins grande de monomères n'ayant pas polymérisé et de résidus d'initiation et des mastics, ajoutés pour des considération de poids ou de consistance. L'explosif plastique C4 par exemple, un explosif plastique fort prisé par les terroristes et, notamment utilisé dans de nombreux engins explosifs improvisés lors d'attentats est typiquement constitué de HMX, RDX ou TNT encapsulés dans une matrice de liants

polymériques de type polyisobutylene (PIB) et de composés plastiques de type di-capryl adipate (DCA, $C_{22}H_{42}O_4$) ou di-isooctyl sebacate (DOS, $C_{26}H_{50}O_4$).

Dans ce contexte, l'identification de toutes les substances présentes sur les échantillons collectés sur le terrain peut se révéler à la fois riche en informations sur la nature et l'origine des explosifs utilisés, mais difficile du point de vue analytique. Par exemple, les éléments permettant d'identifier la charge explosive et les additifs utilisés (liants, plastiques ou autres substances connexes) sont la plupart du temps présents à l'état de traces dans des matrices variées et difficiles à traiter. Il est donc nécessaire de disposer en laboratoire de procédures d'analyses de l'échantillon dans sa globalité. La qualité du résultat et les informations qui en résultent vont en effet dépendre en grande partie des performances des méthodes d'analyse disponibles au laboratoire.

Les polymères sont des macromolécules constitués d'un enchaînement de motifs de répétition liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Ces liaisons composant le squelette de la molécule sont le plus souvent des liaisons carbone-carbone comme c'est le cas pour le polyéthylène par exemple, mais il est possible de trouver des hétéroatomes tels que l'oxygène ou l'azote (polyéther, polyesters, polyamides par exemple). On trouve enfin des polymères pour lesquels l'enchaînement de molécules ne comporte pas de liaisons assurées par des carbones. C'est le cas de polysiloxanes dans lesquels on observe un enchaînement d'atomes de silicium et d'oxygène. Pour les polymères les plus simples, la structure des enchaînements de motifs répétitifs est linéaire. Il est possible de rencontrer des chaînes latérales, elles-mêmes plus ou moins ramifiées, sur ce squelette. Si la macromolécule n'est constituée que d'un seul type de motifs de répétition, on parle d'homopolymère. Si elle est composée d'au moins deux motifs différents, il s'agit d'un copolymère. Dans le cas des copolymères on distingue enfin plusieurs types d'organisation : les copolymères alternés sont constitués d'un enchaînement régulier et alternatif des motifs de répétition. Il est également possible d'avoir une partie du polymère dans laquelle on ne trouve qu'un type de motif, puis toute une partie ne contenant qu'un autre motif. On parle alors de copolymère séquencé ou à bloc. Ces types d'enchaînement définissent les propriétés physiques et chimiques du matériau. Le type d'enchaînement, le degré de polymérisation, c'est à dire la longueur de la macromolécule, et le degré de ramification dépendent des conditions de synthèse. Il est rare qu'un polymère synthétique ne soit constitué que d'une seule longueur de chaine. En général

il s'agit d'un mélange de plusieurs molécules ayant des degrés de polymérisation divers. On définit alors un degré de polymérisation moyen égal au rapport de la masse molaire moyenne en nombre du polymère sur la masse molaire de l'unité monomère.

Que ce soit pour une question de contrôle de la qualité du matériau synthétisé afin d'être certain de ses propriétés ou pour identifier un composé inconnu, il est nécessaire de pouvoir identifier et caractériser les polymères. La technique la plus couramment employée est la chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (Size exclusion Chromatography),[125–127] couplée à la mesure d'indice de réfraction ou un détecteur UV/visible. Cette technique ne donne cependant qu'une information limitée, la taille de la chaîne du polymère enroulé sur lui-même en solution. Le degré de fonctionnalisation ou la nature chimique des monomères constituants le polymère ne sont pas des données fournies par la chromatographie d'exclusion stérique. La spectrométrie de masse en revanche, surtout depuis le développement de sources d'ionisation douces n'induisant pas de fragmentation du polymère, est à même de fournir ces informations.[128] Les techniques de spectrométrie de masse de type MALDI et ESI notamment répondent parfaitement à cette problématique.

### III.1.2. MALDI

L'ionisation de type MALDI (pour Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, désorption ionisation laser assistée par matrice) consiste à dissoudre et disperser le polymère dans une matrice cristalline absorbant dans l'UV. Cette matrice va absorber l'énergie du laser, être désorbée et ionisée, puis transmettre son énergie et ioniser l'analyte considéré. Cette technique est dite « douce » car le polymère n'absorbe pas directement l'énergie fournie par le laser. Ceci évite sa fragmentation et permet d'obtenir des ions moléculaires.[129] De plus, la grande variété de substances utilisables comme matrice permet d'analyser un large spectre de composés en termes de polarité et de masses moléculaires. Karas et Hillenkampf ou encore Tanaka et al. ont ainsi pu désorber et ioniser des protéines dont les masses moléculaires dépassent 10 kDa.[130,131] Un autre atout est la possibilité d'obtenir des espèces monochargées, même si dans le cas de macromolécules plusieurs charges peuvent être portées par les ions. L'analyse de polymères synthétiques revêt une grande importance car de leur polydispersité dépend leurs propriétés mécaniques et chimiques.[132] De nombreuses équipes se sont donc intéressées à la caractérisation de telles molécules. Nielen et al. se sont confrontés à l'analyse de polymères synthétiques dont les indices de polydispersité étaient compris entre 1,7 et 3, c'est-à-dire relativement hétérogènes. Les analyses étaient également faites par

chromatographie d'exclusion stérique, l'autre méthode de référence en matière de polymères. Ces polymères incluaient le polystyrene (15 kDa and 48 kDa), le polybutylacrylate (62 kDa), le polycarbonate (28 kDa), une résine de polyester aromatique (8 kDa) et un copolymère methyl methacrylate–acide méthacrylique (34 kDa). Le MALDI a également été employé avec succès pour l'analyse de polystyrène[133], poly(methyl-methacrylate)[134] ou encore pour étudier la dégradation du poly(neopentyl iso-phthalate), un polymère employé pour des revêtements.[135] Ces polymères sont susceptibles d'être trouvés dans des formulations énergétiques, il est donc important d'être capables de les identifier. L'industrie bénéficie donc des avantages offerts par cette technique.[136] La grande variété de matrices évoquées peut cependant aussi se révéler un obstacle à l'utilisation du MALDI pour la caractérisation de polymères. En effet, il est nécessaire de trouver dans un premier temps la matrice appropriée pour l'analyte considéré, tout en sachant que ce choix reste généralement fait de façon empirique, même si des tendances ont été dégagées quant aux types de matrices à utiliser en fonction des analytes. Ces matrices sont généralement acides et sont donc utilisées comme de sources de protons pour favoriser l'ionisation des composés. Le choix est donc guidé par l'affinité protonique de l'analyte. Dans les cas où la matrice seule ne suffit pas à protoner ou déprotoner l'analyte, il est possible d'apporter cette charge en ajoutant un ion métallique lors de la préparation de l'échantillon.[137] Il est d'ailleurs fréquent d'observer des adduits sodium ou potassium lors d'analyses en MALDI.[138] Il faut ensuite déterminer le ratio matrice/analyte adéquat ainsi que les solvants permettant une bonne dissolution des produits. Tout ceci est chronophage et peut s'avérer un frein à l'utilisation du MALDI. De plus, il est ardu de coupler une technique de séparation en ligne avec le MALDI, ce qui peut être problématique dans le cas d'échantillon complexes.

### III.1.3. Electrospray

L'ionisation de type electrospray en revanche peut être couplée à des techniques séparatives. Avec ou sans séparation préalable, elle peut être utilisée pour l'analyse de polymères par spectrométrie de masse car cette technique est dite « douce », c'est-à-dire qu'elle n'entraîne pas ou peu de fragmentation. Cette condition est primordiale pour l'observation de polymères intacts car elle autorise l'accès aux groupements fonctionnels terminaux et aux motifs de répétition constitutifs du polymère. Un autre intérêt de l'ESI est sa capacité à produire des ions multichargés. En effet, augmenter la charge des espèces détectées permet d'obtenir des rapports *m/z* plus petits, et donc de se ramener à une gamme de m/z plus

abordable que l'ordre de grandeur du kilodalton.[40] L'ESI a donc pu être employée pour l'analyse de polymères synthétiques et de leur structure, notamment dans le cas du couplage de cette technique avec des techniques séparatives.[139–141] La simple protonation d'une espèce n'est parfois pas suffisante, et l'emploi de métaux pour cationiser une molécule peut se révéler indispensable. C'est la méthode qu'ont employée D'Alexandri et ses collègues pour ioniser des alcools de polyisoprènes en ajoutant des ions $Li^+$.[142] L'un des premiers échantillons utilisé pour illustrer le pouvoir de l'ESI pour l'analyse en haute masse de polymères est le polyéthylène.[39] Ce polymère peut former des ions multichargés grâce à l'ajout de sodium ou de potassium, formant ainsi des ions stables en phase gazeuse. Un grand nombre de polymères synthétiques, parmi lesquels les polymères fluorés, ne forme cependant pas facilement d'espèces multichargées. L'ajout de sels métalliques est une opération qui peut se révéler délicate et que l'on se doit de réaliser avec précautions afin d'éviter des phénomènes de suppression du signal si les sels ne sont pas volatils.[143,144]

Une autre contrainte réside dans le fait que les polymères analysés doivent être solubles dans des solvants compatibles avec l'electrospray. Que ce soit en ionisation MALDI ou en electrospray, une préparation d'échantillon, même minime, est nécessaire. En MALDI il est de plus vital que l'analyte puisse être mis en solution afin d'être déposé sur la plaque d'analyse en cocristallisé avec la matrice. Dans le cas des polymères fluorés que nous avons étudié, cette mise en solution s'est avérée difficile dans la plupart des solvants considérés, ce qui a éliminé la possibilité d'une analyse en ESI. Pour nous affranchir de cette étape, nous nous sommes donc tournés vers l'ionisation à pression ambiante.

# Chapitre 2 : Analyse de polymères par spectrométrie de masse à pression atmosphérique

## III.2.1. Polymères fluorés

### Introduction

Un engin explosif contient une charge explosive incorporée dans une matrice complexe de liants et de plastifiants.[145] Depuis la découverte de la nitrocellulose dans les années 1850, diverses classes de polymères ont été utilisées comme liants et plastifiants dans

la fabrication de propergols et d'explosifs. Des polymères tels que des fluoropolymères, qui sont chimiquement inertes et qui présentent une bonne stabilité thermique, peuvent être utilisés pour améliorer des caractéristiques comme la malléabilité ou l'insensibilité. Le fluorure de polyvinylidène, le chlorotrifluoroéthylène et l'hexafluoropropylène sont des exemples de fluoropolymères qui sont utilisés comme liants énergétiques. Chaque classe de polymère apporte un avantage particulier en termes de propriétés mécaniques, de poids ou d'hydrophobie. [146–148] De plus, des copolymères peuvent être synthétisés et incorporés dans une formulation combinant ainsi les propriétés de leurs constituants. La caractérisation globale d'un échantillon explosif, comprenant à la fois la charge et la matrice polymérique, peut fournir des indices majeurs pour l'identification de sa source (origine géographique, processus de fabrication ou même numéro de lot).[149] Si l'échantillon est analysé de façon globale, il peut fournir des informations précieuses sur le mode opératoire de l'organisation qui a produit l'explosif. La spectrométrie de masse est une technique puissante pour la caractérisation moléculaire d'échantillons de polymères, en raison de sa capacité à générer des informations sur les motifs de répétition et les groupements terminaux.[150–153] De plus, la spectrométrie de masse à haute résolution (SMHR) offre la possibilité de différencier des composés isobares, ce qui s'avère particulièrement intéressant quand ils sont présents dans des mélanges complexes tels que ceux trouvés dans les mélanges de polymères, de composés naturels ou d'huiles.[154,155] Cependant, deux problèmes se posent toujours à l'heure actuelle : (i) une résolution croissante est nécessaire pour distinguer les composés isobares lorsque les valeurs de *m/z* augmentent, et (ii), pour des valeurs de *m/z* plus élevées, le nombre de propositions raisonnables pour la formule moléculaire correspondante augmente également. Pour pallier ces problèmes, des méthodes de traitement des données reposant sur l'identification de familles chimiques peuvent être mises en œuvre, telles que l'utilisation des cartes de Kendrick.[155,156]

L'ionisation par désorption laser assistée par matrice (MALDI) et l'ionisation par electrospray (ESI) ont aussi été largement utilisées dans le domaine de l'analyse des polymères. Ces dernières années, les techniques de spectrométrie de masse ambiante comme la désorption-électronébulisation-ionisation (DESI), sont apparues comme des outils potentiellement utiles pour la caractérisation des polymères, car elles nécessitent peu ou pas de préparation d'échantillon, permettent l'analyse directement en phase condensée, et sont à même de permettre l'observation d'ions quasi-moléculaires, puis de déterminer la structure de celui-ci grâce à la spectrométrie de masse en tandem, y compris pour des échantillons à l'état

de traces.[157,158] En ASAP, l'échantillon est placé directement dans la région d'ionisation sur un capillaire en verre, ce qui permet d'effectuer des analyses sur des quantités à l'état de traces d'analytes. Une décharge Corona initie l'ionisation des gaz ambiants, tels que $N_2$, ionisants à leur tour les molécules d'eau environnantes qui, par transfert de protons à partir d'$H_3O^+$, protonent l'analyte vaporisé dans un flux d'azote chaud.[41] Bien que les mécanismes d'ionisation précis soient encore débattus [159–161], l'ASAP suscite un intérêt croissant en raison de sa rapidité et de son fonctionnement sans solvant (ce qui élimine les problèmes potentiels de solubilité limitée et d'optimisation du débit). L'analyse ASAP a montré des résultats prometteurs pour l'analyse des polymères par exemple, pour la détection d'additifs dans les produits alimentaires et d'emballage alimentaire.[44,162,163] Cette technique possède également l'avantage de pouvoir être couplée avec des techniques séparatives comme la mobilité ionique comme l'ont démontré Afonso et al.[164] L'analyse en ASAP possède un autre avantage supplémentaire par rapport aux techniques DESI et ESI. Seules des espèces monochargées sont formées au cours de l'ionisation, conduisant à l'obtention d'un spectre plus simple par rapport aux cas de distributions superposées d'espèces multichargées. Les domaines de la criminalistique [165,166] et l'industrie pharmaceutique [48,167] ont tous deux bénéficié du développement de la SM à ionisation ambiante. Nous explorons ici une nouvelle méthode, basée sur la combinaison entre le couplage ASAP-spectrométrie de masse à haute résolution et l'analyse des défauts de masse de Kendrick pour caractériser des polymères fluorés utilisés comme liants dans les formulations explosives.

**Matériel et méthodes**

Les polymères analysés ont été fournis par le CEA : fluorure de polyvinylidène (PVDF, M = 64 g/mol, Figure 36 a), KEL-F 800 (copolymère de chlorotrifluoroéthylène M = 116 et de fluorure de vinylidène, Figure 36 b), Viton A et Tecnoflon (tous deux copolymères de fluorure de vinylidène et hexafluoropropylène M = 150, Figure 36 c).

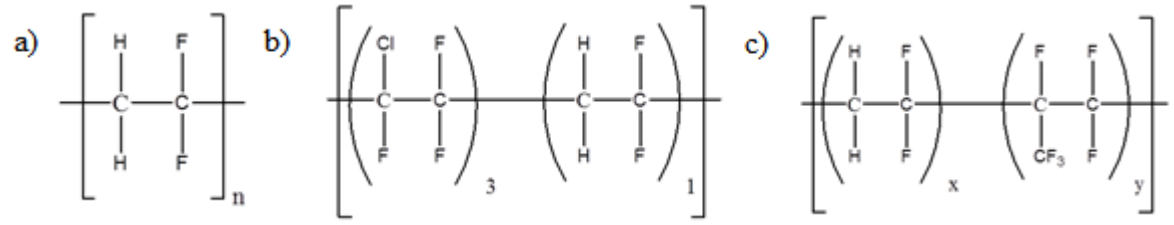



Figure 34 : structure des polymères fluorés étudiés : PVDF a), KEL-F 800 b), Tecnoflon and Viton A c)

Un capillaire en verre a été utilisé pour tenir des morceaux d'environ 50 mg des échantillons solides qui ont ensuite été placés sur le porte-sonde et insérés dans la source ASAP sans autre préparation d'échantillon supplémentaire.

Une source d'ions ASAP (M & M Mass Spec, Harbeson, DE) associée à un spectromètre de masse LTQ-Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) a été utilisée pour acquérir tous les spectres de masse. Les réglages ASAP étaient les suivants: le gaz auxiliaire $N_2$ était chauffé à 400°C, la tension d'électrode de grille était de 200 V, le capillaire de transfert était porté à 275 °C et la tension d'aiguille de décharge était comprise entre 0,5 et 4 kV.

Les expériences de spectrométrie de masse à haute résolution ont été réalisées sur un spectromètre de masse LTQ-Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA). Les réglages du spectromètre étaient les suivants: la tension du capillaire était de 30 V, la tension du tube-lens était de 100 V et la température du capillaire était de 275 °C. Les réglages des optiques ioniques étaient les suivantes : la tension d'offset pour le multipôle 1 était de -4,5 V, la tension d'offset pour le multipôle 2 était de -8,0 V, la tension de la lentille 1 était de -4,2 V, la tension de la lentille 2 était de 15,0 V et la tension de la lentille avant était de -5,25 V. La gamme de masse généralement acquise était de *m/z* 150-2000. Les valeurs de *m/z* de l'instrument ont été étalonnées en utilisant le mélange de calibrant du fabricant composé de caféine, MRFA et Ultramark 1621 pour le mode positif et SDS, le taurocholate de sodium, et Ultramark 1621 pour le mode négatif. résonanteLa fragmentation des ions a été réalisée en utilisant la dissociation induite par collision (CID). Le LTQ a été configuré pour sommer trois microscans avec un temps d'activation de 30 ms. Les énergies de collision normalisées (NCE) ont été fixées entre 5 et 30%, et la fenêtre d'isolation des ions précurseurs a été fixée à une unité de masse pour tous les composés étudiés. La cellule de collision du piège ionique a été

alimentée avec de l'hélium à haute pureté (99,999%). L'analyse des données a été réalisée à l'aide du logiciel Thermo Xcalibur. Des mesures de masse précises ont été effectuées à haute résolution (puissance de résolution de 60000 FWMH à *m/z* 400).

## Résultats et discussion

### Analyse ASAP SMHR du PVDF

Afin d'obtenir des empreintes spectrales caractéristiques, les polymères fluorés PVDF, Tecnoflon, Viton A et KEL-F 800 ont d'abord été analysés individuellement en utilisant la source d'ions ASAP. Ceci a permis l'observation de signatures spectrales pour chacun de ces polymères fluorés. L'acquisition de chaque spectre de masse a duré environ 5 minutes après l'introduction du capillaire en verre dans la source d'ions ASAP. Le spectre de masse ASAP obtenu à partir du PVDF est représenté sur la Figure 35**.**

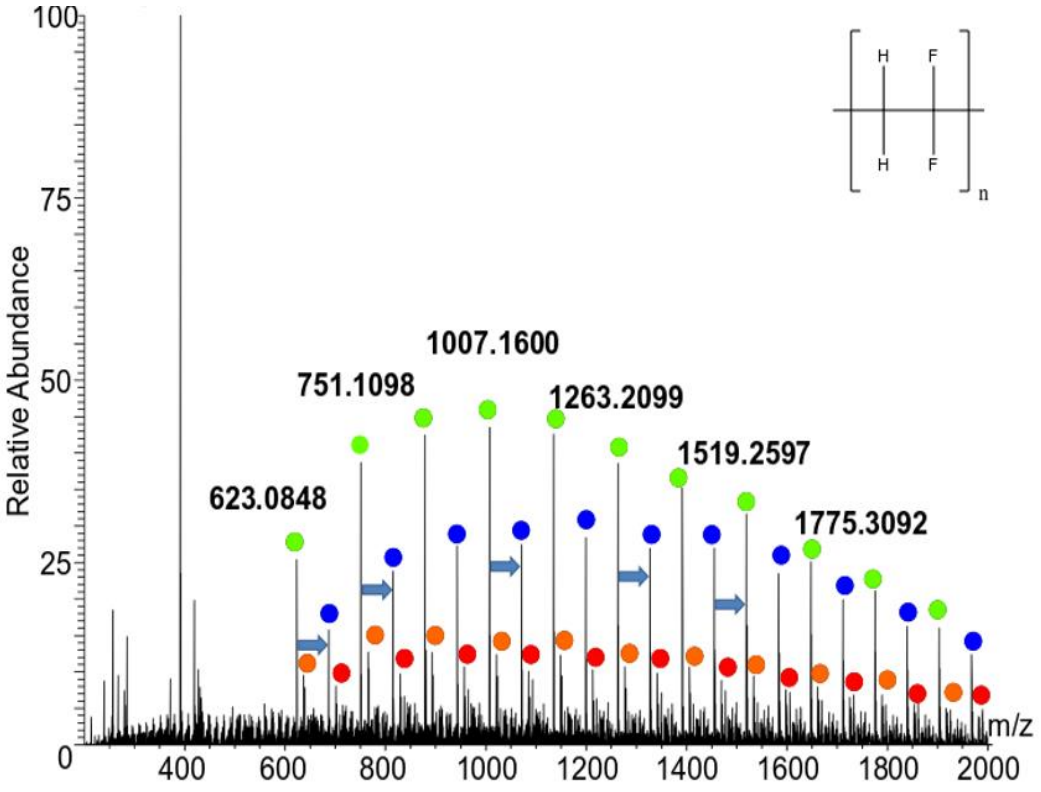



Figure 35 : spectres de masse ASAP-Orbitrap en mode positif du PVDF

La plupart des ions observés correspondent à des molécules protonées monochargées, on observe aussi quelques ions radicalaires. Le spectre est caractérisé par au moins deux distributions entrelacées centrées sur un *m/z* moyen d'environ 1200. Deux ions consécutifs dans une distribution sont séparés par une différence de masse de 128,0249 Da correspondant à deux unités VDF ($C_4H_4F_4$). Une distribution indiquée avec des points verts sur la Figure 37 est centrée sur *m/z* 1007.1600, tandis que l'autre, moins intense, indiquée avec des points bleus est centrée sur *m/z* 1071,1724. Cet écart de masse de 64,0125 Da correspond à un monomère [$C_2H_2F_2$]. Il convient de noter que, bien que 64 soit l'écart en masse le plus fréquemment observé entre deux pics, d'autres différences de masse correspondant à d'autres séries sont observées et sont séparées des pics les plus intenses par 14,0157 ($CH_2$), 44,0062 ($C_2HF$), 49,9968 ($CF_2$) et 149,9904 ($C_3F_6$) Da. Le logiciel Xcalibur a été utilisé pour prédire les formules chimiques les plus probables des ions les plus intenses dans le spectre de masse ASAP Orbitrap. Un filtre a été appliqué à partir de l'hypothèse selon laquelle les unités de répétition potentielles sont celles citées précédemment, ce qui limite le nombre maximal d'atomes de chaque espèce et en supposant que les molécules ne contenaient pas beaucoup d'éléments inattendus. Ainsi, les critères de recherche de formule étaient les suivants : $C_{0\text{-}50}$, $H_{0\text{-}100}$, $F_{0\text{-}100}$ et $O_{0\text{-}50}$. L'oxygène a été inclus dans la liste des atomes car même si aucun des polymères étudiés ne contient cet élément dans les monomères qui le compose, aucune information n'est donnée à propos des groupements terminaux. L'équivalence en cycle et en double liaison (DBE) a été fixée entre -0,5 et 5. La limite supérieure du degré d'insaturation a été fixée à une valeur faible sur la base de l'information fournie indiquant que les motifs de répétition identifiés étaient saturés. La formule chimique la plus probable de l'ion de *m/z* 1007,1600 est $C_{31}H_{27}F_{32}^+$ avec une erreur de 0,397 ppm. Bien que le PVDF soit censé être saturé, cette espèce a une équivalence de 2,5 doubles liaisons, comme le prouvent les mesures de masse précises (tableau S-1 en annexe). Des études antérieures sur le PVDF ont montré que l'élimination du fluorure d'hydrogène se produit facilement lors de la dégradation thermique avec clivage des chaînes, d'où la prédominance d'espèces insaturées.[168,169] Outre l'élimination d'HF, la prédominance d'espèces insaturées peut également être le résultat de l'efficacité de l'ionisation favorisant grandement les espèces insaturées, car les doubles liaisons sont plus susceptibles de capturer des protons.

Pour obtenir des informations complémentaires, des expériences MS/MS ont été réalisées pour les oligomères protonés. Des expériences MS/MS CID sont présentées avec la fragmentation des pics à *m/z* 1007,1610 (**figure S-1 a)**, 1021,1772 (**figure S-1 b)** et

1157,1907 (**figure S-1 c)**. Les spectres CID MS/MS de ces trois espèces montrent une série de pertes neutres de 20 Da à partir des ions précurseurs, correspondant à des éliminations consécutives de HF. Lors de la fragmentation des ions 1007 et 1021 (séparés par un motif $CH_2$), une perte de 182 Da est également observée, produisant des ions à respectivement *m/z* 825,1641 et *m/z* 839,1799. Ce neutre s'est vu attribuer la formule $C_4HF_7$, formule confirmée par les mesures de masse précises (les valeurs de masse précises pour les ions fragments en CID sont listées dans le **Tableau S-2**). L'hypothèse selon laquelle cette perte de $C_4HF_7$ pourrait résulter d'une perte de HF suivie d'une perte de $C_4F_6$ a été testée en effectuant une $MS^3$ sur les ions à *m/z* 1007 et 987 successivement. Le spectre $MS^3$ résultant est affiché sur la **Figure S-2d**, et l'absence de pic à *m/z* 825 discrédite l'hypothèse. Cette perte de 182 Da neutre n'est en effet pas observée pendant la fragmentation du *m/z* 1157 (séparée de l'ion à *m/z* 1007 par $C_6H_5F_3O$). En prenant en compte les expériences CID MS/MS et le fait que l'énergie de dissociation de $CF_2$-$CF_2$ est plus élevée que celles de $CH_2$-$CF_2$ et $CH_2$-$CH_2$ [170], nous sommes en mesure de proposer une structure pour l'ion à *m/z* 1007 et un mécanisme de fragmentation sur la Figure 38. Cette hypothèse est basée sur la perte de $C_4HF_7$ observée et sur la nécessité de la présence d'un fragment $CH_2$ adjacent pour que la fragmentation soit favorisée énergétiquement. Le fait que cette perte neutre n'ait pas été observée à partir de la dégradation de l'ion précurseur à *m/z* 1157 (**Figure S-1 c**) conduit à penser que le groupe $C_3F_6$ additionnel pour l'ion à *m/z* 1157 est adjacent au groupe partant potentiel, $C_4HF_7$ ; ceci rend impossible la fragmentation en suivant la même voie que celle pour *m/z* 1007, en raison de l'énergie de dissociation de liaison élevée requise pour rompre une liaison $CF_2$-$CF_2$. Il est intéressant de noter que la structure de cet ion est différente de l'enchaînement de motifs [$CH_2CF_2$] que l'on attendait. Ceci peut venir des conditions de synthèse (sur lesquelles nous n'avons pas d'informations) qui ont entraîné une polymérisation non régulière.

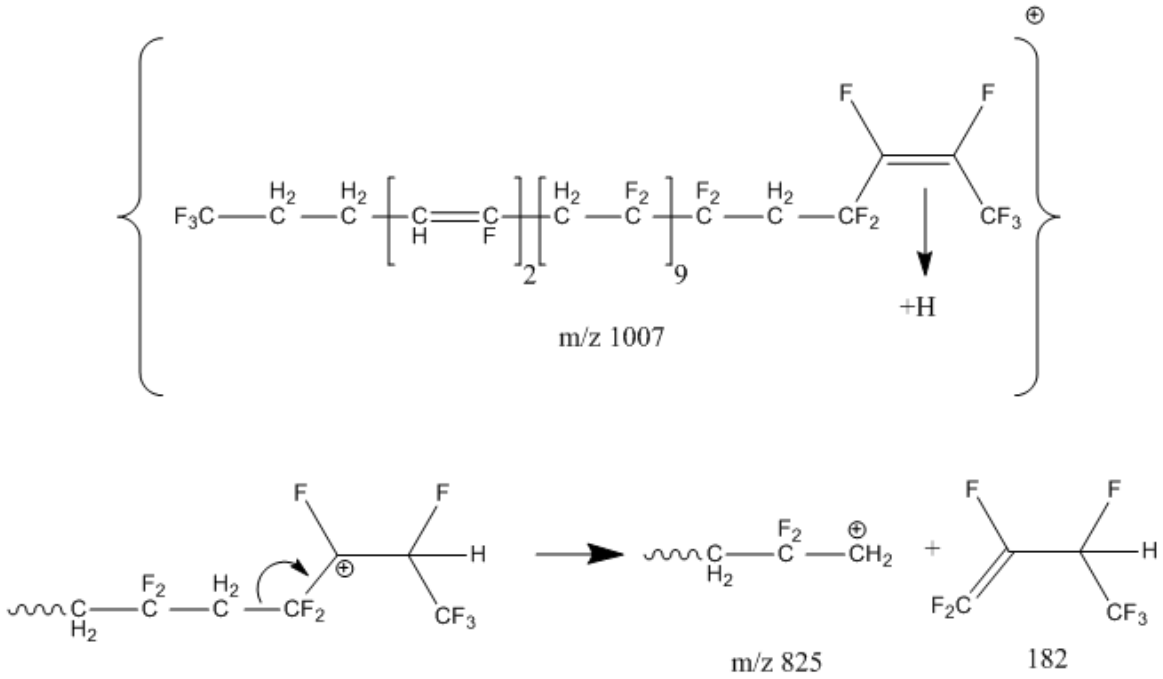



Figure 36 : structure proposée pour l'ion observé à *m/z* 1007 mécanisme de fragmentation montrant une perte neutre de 182 unités de masse.

**Analyse des défauts de masse de Kendrick**

L'utilisation de la spectrométrie de masse à haute résolution augmente considérablement la taille des fichiers de données générés. De plus les spectres obtenus de manière routinière peuvent parfois contenir des milliers de pics. Afin de simplifier le traitement et l'interprétation des données provenant de mélanges complexes analysés par spectrométrie de masse à haute résolution, le tracé des défauts de masse de Kendrick (KMD) se sont révélés utiles pour permettre une meilleure visualisation des caractéristiques structurales. En particulier, pour les polymères complexes, les cartes de KMD reposent sur l'utilisation de l'unité répétitive du polymère comme unité de base pour permettre une visualisation améliorée des tendances structurelles et des variations subtiles entre les oligomères structurellement apparentés.[166,171,172] Cette méthode a été utilisée avec succès pour représenter des données complexes telles que celles obtenues lors d'analyse en pétroléomique ou dans des études sur les polymères ou l'environnement.[156,173–175] Une carte de Kendrick constitue un outil pratique pour le traitement et la visualisation des données pour faciliter

l'interprétation de spectres de masse de divers échantillons. Les polymères présentés ici ne font pas exception à cette règle. Il est ainsi possible de déterminer la composition d'un homopolymère ou d'un copolymère à partir de ces cartes.[172,173,176] L'analyse par défauts de masse de Kendrick [177] convertit les valeurs des *m/z* mesurés en valeurs de masse de Kendrick en multipliant la valeur *m/z* par le rapport de la masse nominale (14,00000) sur la masse exacte IUPAC d'un groupement $CH_2$ de référence (14,01565 uma). Le KMD est ensuite obtenu en soustrayant la masse de Kendrick KM de la masse nominale de Kendrick (NKM). Le calcul de la masse de Kendrick n'est cependant pas limité à la base $CH_2$. En fait, n'importe quelle autre unité répétitive dans l'ensemble de données peut être utilisée pour générer une carte de Kendrick. Un avantage de ce traitement des données réside dans le fait que les séquences d'oligomères avec les mêmes groupements terminaux se regrouperont toutes sur une seule ligne horizontale, tandis que les oligomères avec des groupements terminaux différents présenteront des valeurs de KMD différentes, facilitant ainsi une distinction visuelle des espèces portant différents groupements terminaux. Dans le cas de mélanges de polymères, les ions possédant une unité répétitive qui diffère de l'unité de base choisie s'écarteront également de l'horizontalité et s'aligneront selon une direction oblique. Dans le cas des copolymères, le tracé des KMD présente un diagramme de dispersion de forme elliptique, s'étendant à la fois dans le sens horizontal (montrant le comonomère utilisé comme unité de base) et dans le sens oblique (l'autre comonomère). Dans la mesure où le monomère VDF est présent dans tous les polymères analysés présentés ici, la masse de Kendrick (KM) a été définie ici comme le produit du *m/z* mesuré multiplié par le rapport de la masse nominale d'une unité VDF sur la masse exacte de cette unité VDF (équation 1).

$$\mathrm{KM(VDF)} = M_{\mathrm{experimental}} \times \frac{M_{\mathrm{nominal}}(\mathrm{VDF})}{M_{\mathrm{exact}}(\mathrm{VDF})}$$

Equation 1

Le défaut de masse de Kendrick est alors calculé comme la différence entre la masse nominale du *m/z* mesuré et son KM (équation 2).

$$\mathrm{KMD(VDF)} = \mathrm{NKM} - \mathrm{KM(VDF)}$$

Equation 2

La Figure 39 a) montre le tracé des défauts de masse de Kendrick du polymère PVDF en utilisant une unité de base VDF (64 uma).

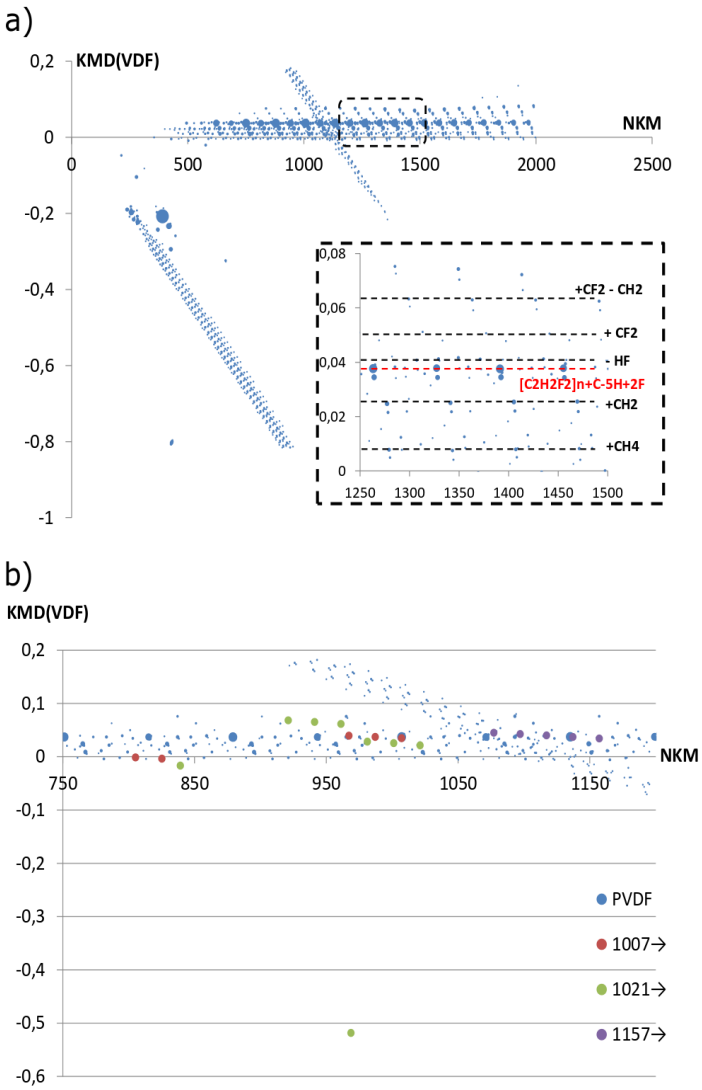



Figure 37 : carte de Kendrick du polymère PVDF calculée avec un motif VDF a) et ions fragments des précurseurs aux *m/z* 1007 (points rouges), 1021 (points verts) and 1157 (points violets) indiqués sur la carte de Kendrick du PVDF KMD(VDF ) b)

Chaque point correspond à un pic mesuré sur le spectre de masse de la Figure 37. Sur l'axe des x on trouve les masses nominales  et sur l'axe des y les défauts de masse correspondants KMD (VDF). Le diamètre d'un point est proportionnel à l'intensité relative du pic correspondant dans le spectre de masse. La Figure 39 a) révèle deux zones distinctes : la première est une ellipse oblique allant d'environ 200 à 1300 Da. Ces points qui s'écartent de l'horizontale, s'alignent tous le long d'une ligne droite dans la direction oblique ; ils correspondent à des espèces polymériques cationiques dont les unités répétitives

oligomériques diffèrent de l'unité de base VDF utilisée pour calculer le KMD (64 uma). Les points consécutifs sur cette ligne sont séparés par 14,0157 unités de masse (c'est-à-dire qu'il y a un ajout de -$CH_2$- dans la structure). La deuxième zone de la carte, dans la région de *m/z* 500 à 1800 est plus riche en informations. Ici, les points sont dispersés sur des lignes parallèles horizontales regroupées dans une ellipse horizontale. Le plus gros point (représentant l'apex de la première distribution) correspond au *m/z* 1007.1600. Les points le long de cette même ligne partagent tous un KMD de 0,037 unités, donc proche du 0, ce qui indique que ces ions ne sont constitués pratiquement que de répétitions du motif [$C_2H_2F_2$]. En effet, la composition des molécules partageant ce KMD a une formule générale de [$(C_2H_2F_2)_n$ + 1C - 5H + 2F]$^+$. Les autres lignes représentent des distributions mineures qui sont plutôt difficiles à discerner sur le spectre de masse mais sont clairement visibles sur la carte de Kendrick. Sur ces lignes sont représentés des oligomères différant uniquement des deux distributions principales par le nombre d'insaturations ou la nature des groupes fonctionnels présents. L'addition d'une double liaison va de pair avec la soustraction d'un groupe tel que $H_2$, $F_2$ ou HF. Il faut également noter que la contribution des atomes de$^{13}$Cconduit à un *m/z* différent et donc à un KMD différent de ceux du composé $^{12}$C correspondant. Ces points peuvent également être distingués sur le graphique car ils se retrouvent sur des lignes parallèles juxtaposées. Cette méthode de représentation graphique permet de distinguer plus facilement des points appartenant à des distributions précédemment superposées sur le spectre, ainsi que de visualiser plus facilement des points caractéristiques présentant de faibles intensités. La zone des masses comprises entre 1250-1500 est agrandie dans l'encadré en pointillé de la Figure 37 a) et montre de façon détaillée les différents groupements terminaux et les éliminations et substitutions qui permettent de passer d'une série à une autre.

Les spectres de masse en tandem CID des ions polymères peuvent fournir des informations sur le nombre d'unités répétitives et sur la nature des groupements terminaux. Calculer le KMD à partir des valeurs de *m/z* mesurées avec précision pour des ions fragments obtenus par CID [178–180] devrait donc permettre d'identifier des points sur la carte de Kendrick globale. La Figure 37 b) montre les résultats des expériences CID présentés sur la **Figure S-1 a-c** en Annexe tracés sur la carte précédente de Kendrick fragmentation des précurseurs sélectionnés à *m/z* 1007 (rouge), 1021 (vert) et 1157 (violet). Comme indiqué précédemment, les points correspondant aux ions produits des trois précurseurs sont positionnés sur des lignes horizontales correspondant à des pics déjà observés en MS, ce qui signifie qu'ils ne diffèrent de ces pics que par le nombre d'unités répétitives de [$C_2H_2F_2$]. Par conséquent, les

compositions élémentaires peuvent être attribuées de manière non ambiguë d'un point à un autre point sur la même ligne. En effet, en plus d'être un outil de visualisation, les KMD peuvent également être utilisés pour faciliter l'attribution des formules moléculaires en établissant des séries homologues qui peuvent s'étaler des faibles masses aux hautes masses. Dans une analyse par spectrométrie de masse à haute résolution, les pics à faible *m/z* peuvent se voir plus facilement attribuer une formule moléculaire car il existe moins de formules satisfaisant aux conditions dans la limite d'erreur sélectionnée (habituellement 0,5 ppm). Souvent il existe une seule formule moléculaire dans cette limite d'erreur pour les pics inférieurs au *m/z* 500. Lorsque les valeurs de *m/z* augmentent, le nombre de formules raisonnables augmente exponentiellement. Cependant, si l'on peut attribuer sans ambiguïté des formules moléculaires à des pics de faible *m/z* en utilisant les cartes de Kendrick, les pics à *m/z* plus élevés peuvent être directement reliés aux formules attribuées à des masses plus faibles. Si un pic de valeur *m/z* élevé peut être attribué à une série homologue, il est très probable qu'il représente la formule correcte. Cette approche de l'attribution de formule peut être exécutée manuellement ou à l'aide d'un logiciel conçu pour faciliter l'attribution de formule.[181,182] Bien que $CH_2$ soit le motif le plus couramment utilisé, d'autres groupes fonctionnels peuvent être utilisés. COO, O, $H_2O$, $H_2$, ...) en fonction de la composition de l'échantillon.[183]

**ASAP HRMS du KEL-F 800 et analyse des défauts de masse de Kendrick**

La Figure 40 présente le spectre de masse généré pour le polymère KEL-F 800.

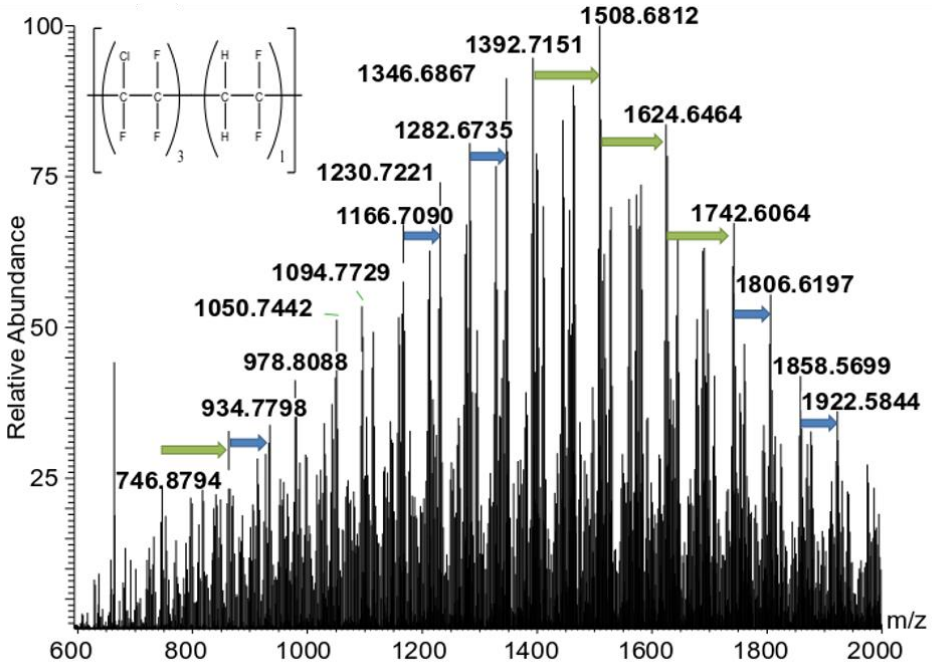



Figure 38 : spectres de masse ASAP-Orbitrap en mode positif du KEL-F 800

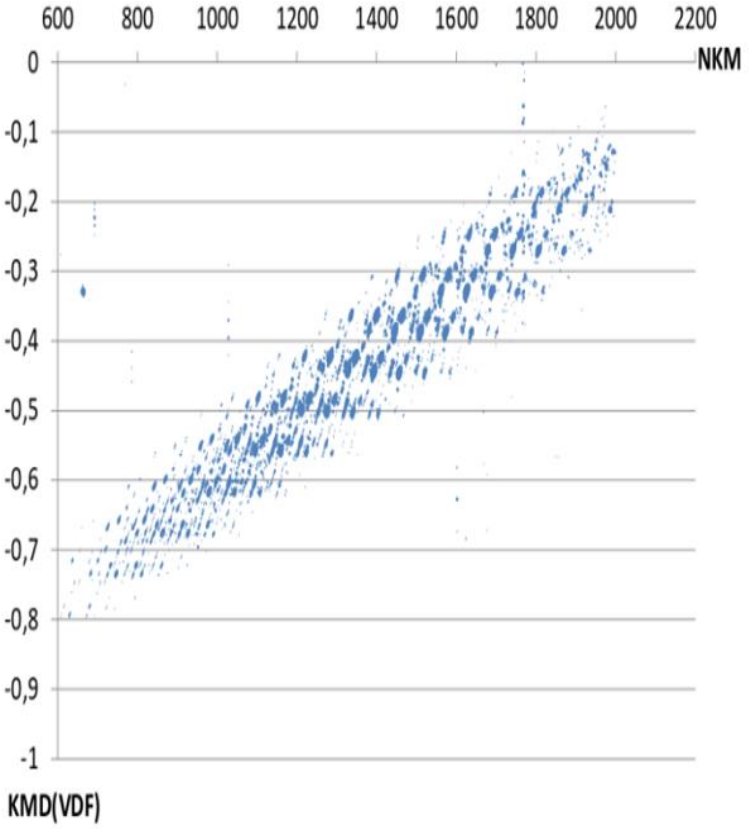



Figure 39 : carte de Kendrick du polymère KEL-F 800 calculée avec une base VDF

Le spectre est ici plus complexe que le précédent. En effet, les distributions correspondant aux monomères VDF [$C_2H_2F_2$] (M = 64,01245) et CTFE [$C_2ClF_3$] (M = 115,9641) sont centrées sur l'ion à m/z 1392 et s'étendent d'environ 600 à 2000 Da. La présence d'un pic supplémentaire à [M + 2] en raison de la contribution de l'isotope $^{37}Cl$ apporte un niveau de complexité supplémentaire au spectre. Ceci rend l'analyse détaillée de ce spectre encore plus difficile. Les pics les plus intenses de la distribution ne correspondent pas au premier, mais plutôt au troisième pic du massif isotopique. Le pic à *m/z* 744,8822 s'est vu attribuer la composition $C_{20}H_{16}O^{35}Cl_7F_{12}^+$ (DBE = 3,5) avec une erreur de 0,3 ppm. À partir de cette composition, une formule peut être proposée pour les autres pics en ajoutant soit des monomères [$C_2H_2F_2$] soit [$C_2ClF_3$]. Ces écarts entre deux pics sont représentés avec une flèche bleue dans le cas du monomère VDF et une flèche verte pour le CTFE. Comme pour le PVDF, d'autres différences de masse sont également observés, tels que 14,01 ($CH_2$), 44,01 ($C_2HF$), 49,99 ($CF_2$) et 149,99 ($C_3F_6$). Des expériences de CID en MS/MS ont été tentées pour observer la fragmentation d'ions précurseurs sélectionnés, mais le nombre élevé d'espèces observées dans une fenêtre de 1 Da a rendu impossible l'isolement précis d'un précurseur unique. La Figure 40 présente la carte de Kendrick du polymère KEL-F 800 avec la même unité de base VDF que celle utilisée précédemment pour le polymère PVDF. En raison du massif isotopique observé sur le spectre pour chaque espèce, les points sont regroupés en agrégats sur la carte de Kendrick. Ces agrégats forment des segments parallèles horizontaux qui ensemble forment une ellipse avec une pente positive. La pente a pu être calculée et s'est logiquement révélée correspondre au monomère CTFE. Dans un but illustratif une carte de Kendrick à deux bases a été dessinée en calculant le défaut de masse Kendrick des espèces en utilisant à la fois une unité de base VDF et CTFE puis en traçant le défaut de masse CTFE en fonction du défaut de masse VDF ; le résultat est présenté sur la Figure 42.

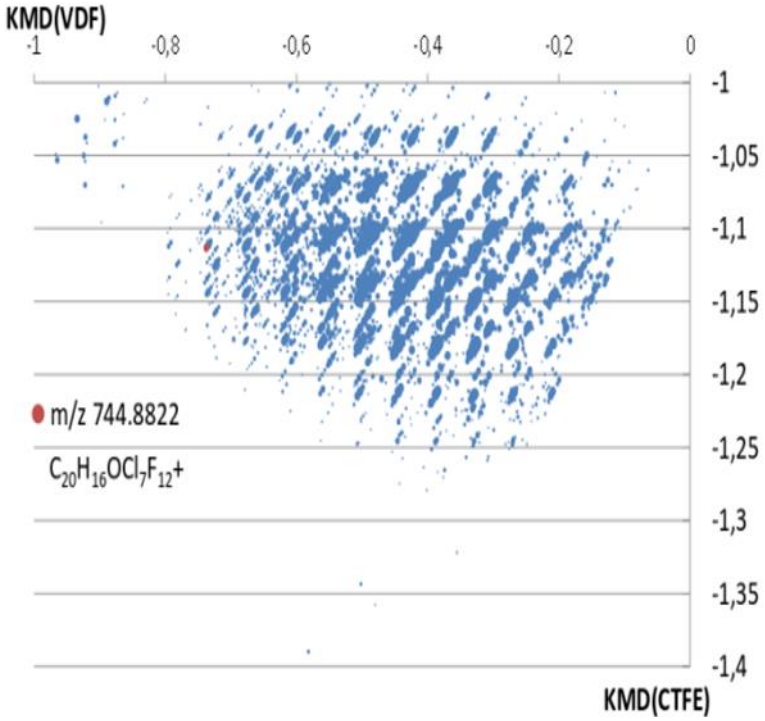



Figure 40 : carte de Kendrick du polymère KEL-F 800 avec une base VDF (axe x) et une base CTFE (axe y) d)

Sur cette figure, chaque groupe de points représentant un massif isotopique sur le spectre de masse est séparé d'un un agrégat possédant un motif VDF de plus ou de moins (suivant l'axe vertical) et un agrégat séparé d'un motif CTFE (suivant l'axe horizontal). Sur cette carte, l'ion mentionné précédemment à *m/z* 744.8822 est repéré selon ses coordonnées bidimensionnelles comme un point rouge. En utilisant sa composition de $C_{20}H_{16}O^{35}Cl_7F_{12}^+$ comme point de référence, une formule moléculaire peut être attribuée à tous les autres points de la carte en suivant les principes suivants : augmenter le KMD (VDF) (c'est à dire se déplacer vers la droite sur une ligne horizontale) jusqu'au groupe de points suivant correspond à l'addition d'un monomère CTFE et que diminuer le KMD (CTFE) (c'est-à-dire descendre sur une ligne verticale) pour atteindre le groupe de points suivant correspond à l'addition d'un monomère VDF. Les points mineurs restants sont attribués à des espèces dérivées de l'addition de petits groupes fonctionnels tels que $-CF_2-$, $-CH_2-$ ou HF.

**Analyse ASAP du Tecnoflon et du Viton A et analyse des défauts de masse de Kendrick**

La Figure 43 montre le spectre enregistré à partir du copolymère Tecnoflon, qui est composé des monomères $[C_2H_2F_2]$ et $[C_3F_6]$ (M = 149,9904). Deux distributions peuvent être

observées : l'une a un maximum à *m/z* 743 (attribué à $C_{24}H_{24}F_{21}O_2^+$) et présente des écarts en masse de 64,0125 unités de masse (flèches bleues). L'autre distribution est centrée à *m/z* 961 et ses pics sont séparés par 64,0125 (flèche bleue) ou 149,9904 unités de masse (flèche rouge).

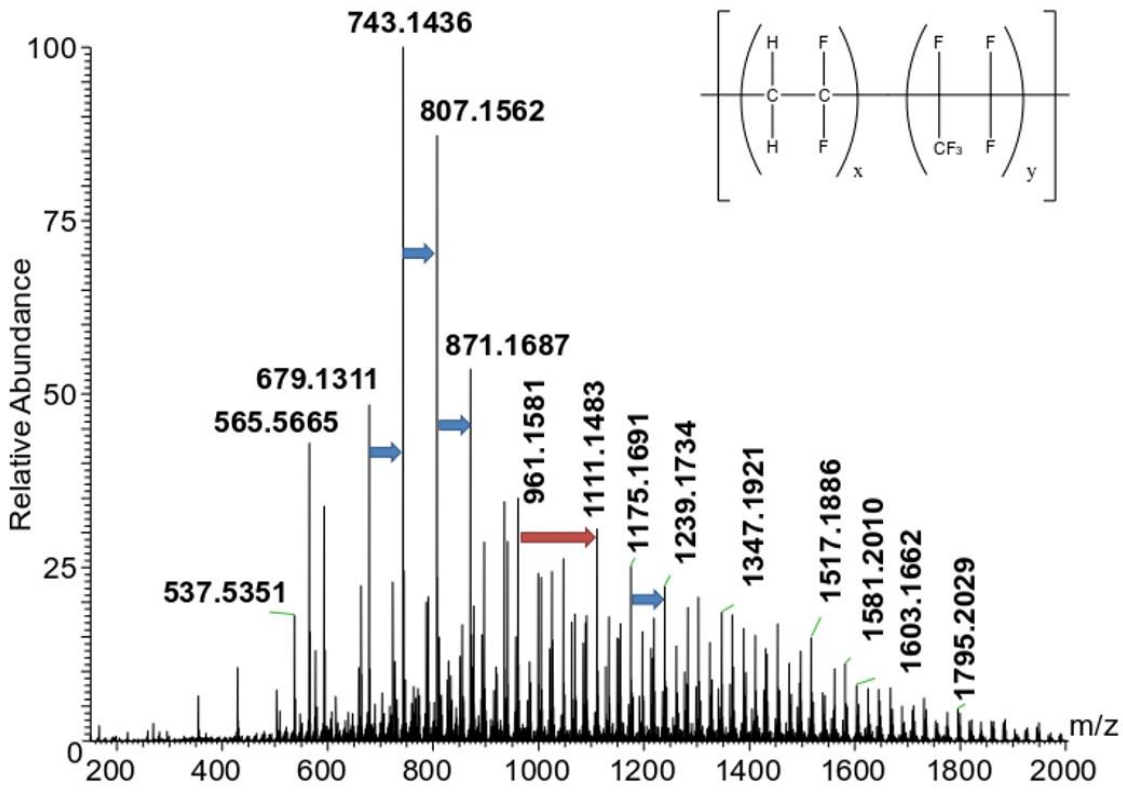



Figure 41 : spectres de masse ASAP-Orbitrap en mode positif du Tecnoflon

Des expériences de CID MS/MS ont été menées pour observer la fragmentation de deux ions précurseurs choisis parmi les pics d'intensité inférieure, à savoir, *m/z* 923,1065 (**Figure S-2 a**) et 557,0772 (**Figure S-2 b**). Les résultats de ces expériences CID MS/MS sont résumés dans le tableau S-2. Le précurseur à *m/z* 923,1065 subit cinq pertes de HF consécutives, produisant l'ion à *m/z* 823,0751. Une autre transition peut être observée qui produit l'ion à *m/z* 895,0752 par la perte d'éthylène, suivie de la perte de HF pour obtenir *m/z* 875,0680. Enfin l'ion à *m/z* 821,0766 résulte d'une perte de $C_2H_5F_3O$. Le second précurseur choisi, *m/z* 557,0772, subit deux pertes de HF, résultant en l'ion produit à *m/z* 517,0647 (**figure S-2 b**). L'ion produit *m/z* 467.0489 provient d'une perte de $C_4H_4F_2$ (c'est-à-dire le monomère VDF plus $C_2H_2$). L'ion produit à *m/z* 437,0382 résulte d'une perte consécutive de

$CH_2O$ ; par la suite HF peut être perdu pour produire l'ion à *m/z* 417,0319. Dans une voie de fragmentation alternative, l'ion produit à *m/z* 403,0362 peut provenir de la perte d'un monomère VDF à partir du *m/z* 467,0489. Enfin, un pic est observé à *m/z* 189,0330 qui est attribué à $C_6H_6F_5O^+$. La carte de Kendrick KMD (VDF) correspondant au polymère Tecnoflon est présentée sur la Figure 44.

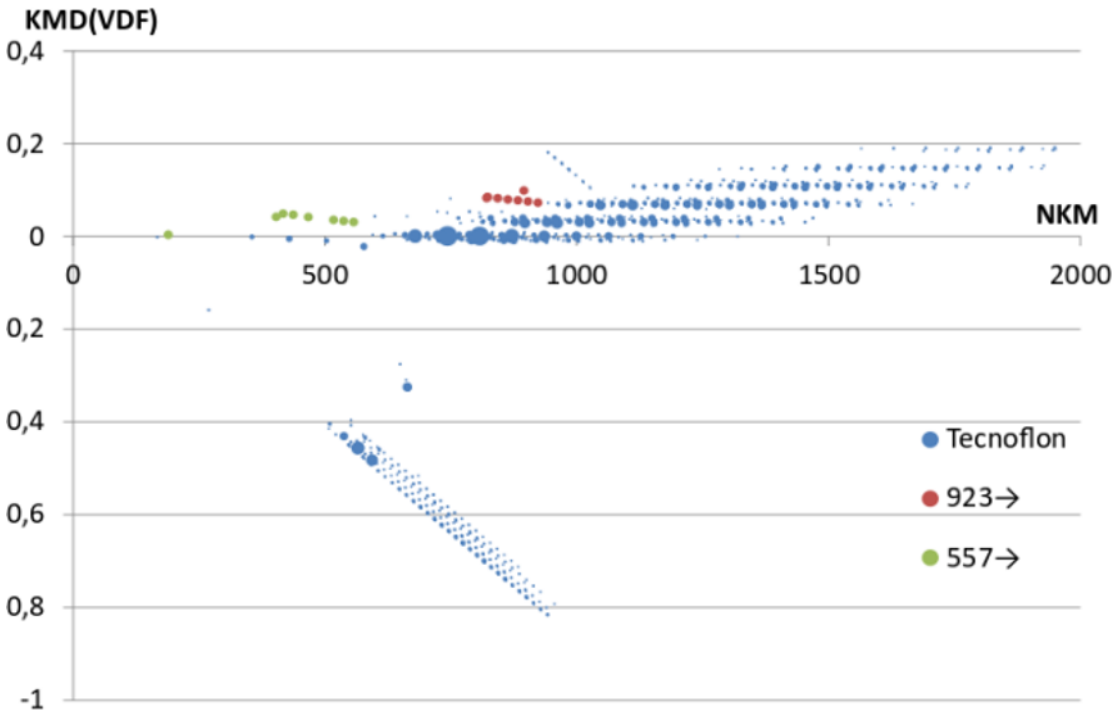



Figure 42 : carte de Kendrick du polymère Tecnoflon calculée avec une base VDF et identifications des ions fragments des précurseurs 923 (rouge) et 557 (vert) dans les expériences CID)

De façon similaire à ce qui a été observé pour le PVDF sur la Figure 39, deux zones peuvent être observées : la première est une ellipse diagonale avec une pente négative (similaire à celle de la Figure 39, allant de *m/z* 500 à 1000 et avec des valeurs de KMD allant de -0,4 à -0,8. Les points consécutifs sur cette ligne sont séparés par 14,0157 unités de masse, (c'est-à-dire un allongement de la chapine de $CH_2$). La seconde zone de la carte, allant de 650 à 1950 Da, présente des points dispersés sur des lignes parallèles horizontales regroupées en une ellipse oblique. Les plus gros points sont presque sur la ligne de 0 KMD (9 × 10-4 KMD (VDF)) pour le *m/z* 743,1436 (attribué à $C_{24}H_{24}F_{21}O_2^+$), et ils appartiennent à la première distribution observée dans le spectre de masse (Figure 35. La pente positive de cette ellipse est due à la présence d'hexafluoropropylène $C_3F_6$. Les KMD (VDF) des ions produit en CID MS/MS des précurseurs aux *m/z* 923 (en rouge) et 557 (en vert) sont superposés sur la carte

de Kendrick du Tecnoflon afin d'essayer d'identifier ces ions et les séries homologues à partir des valeurs de KMD(VDF) auxquels correspondent les fragmentations (Figure 44). Les points correspondant à ces expériences MS/MS ne se superposent pas aux points observés sur le spectre MS et sont regroupés, pour la plupart, sur deux lignes parallèles. La pente de ces lignes a été calculée et correspond aux pertes neutres de HF.

Le polymère fluoré Viton A contient les mêmes monomères que le polymère Tecnoflon mais avec des nombres de motifs de répétition différents pour chaque monomère. Son spectre de masse est présenté sur la Figure 45.

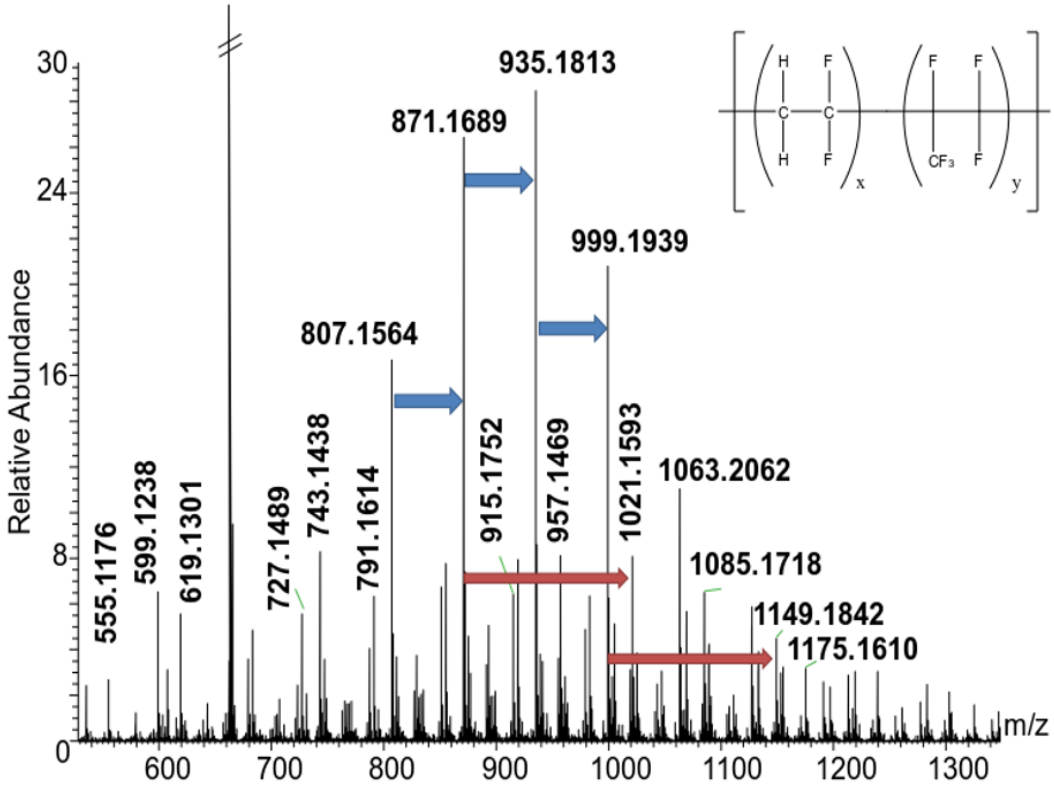



Figure 43 : spectres de masse ASAP-Orbitrap en mode positif du Viton A

Les principales caractéristiques des spectres de masse des deux composés Tecnoflon et Viton A sont similaires, mais certaines différences peuvent être observées. Les écarts d'unités de masse de 64,0125 (flèches bleues) et 149,9904 Da (flèches rouges) correspondant aux monomères VDF et HFP sont observés pour chaque polymère. Cependant, alors que les deux distributions de Tecnoflon sont centrées sur des valeurs de *m/z* différentes, les distributions du Viton A sont centrées sur un même pic à *m/z* 871.1689. Cet ion est commun

aux deux polymères et attribué à la formule $C_{28}H_{28}F_{25}O_2^+$. Des expériences CID MS/MS ont été menées pour fragmenter deux ions précurseurs n'appartenant pas aux mêmes distributions (écarts différents d'un nombre entier de motifs VDF ou HFP) que les ions fragmentés dans le cas du Tecnoflon, afin d'avoir une autre information structurale.Les précurseurs choisis ont donc été les ions à *m/z* 871,1680 et 555,1154 (**Figure S-3 a) et b)**). L'ion à *m/z* 871.1680 subit 7 pertes de HF consécutives pour produire l'ion à *m/z* 731,1254. Un autre pic est observé à *m/z* 658,1355 et correspond à une perte de $C_3F_3$ à partir du *m/z* 751,1306 (tableau S-2). Le précurseur à *m/z* 555.1154 subit trois pertes de HF consécutives pour produire le *m/z* 495,0975. Un autre produit est observé à *m/z* 395,0650 (résultant de la perte de $C_8H_7F_3$) ; un autre est observé à *m/z* 317 et résulte de la perte de $C_8H_9F_7$. Enfin, un pic est observé à *m/z* 189,0325et a été attribué à $C_6H_6F_5O^+$, similairement à ce qui a été observé pour la fragmentation du *m/z* 557,0772 du Tecnoflon. La différence de masse entre les ions à *m/z* 317,0570 et 189,0325 correspond exactement à la masse de deux monomères VDF. Les KMD (VDF) en fonction des masses nominales ont également été tracés pour le polymère Viton A. La carte de Kendrick correspondante est affichée sur la Figure 46.

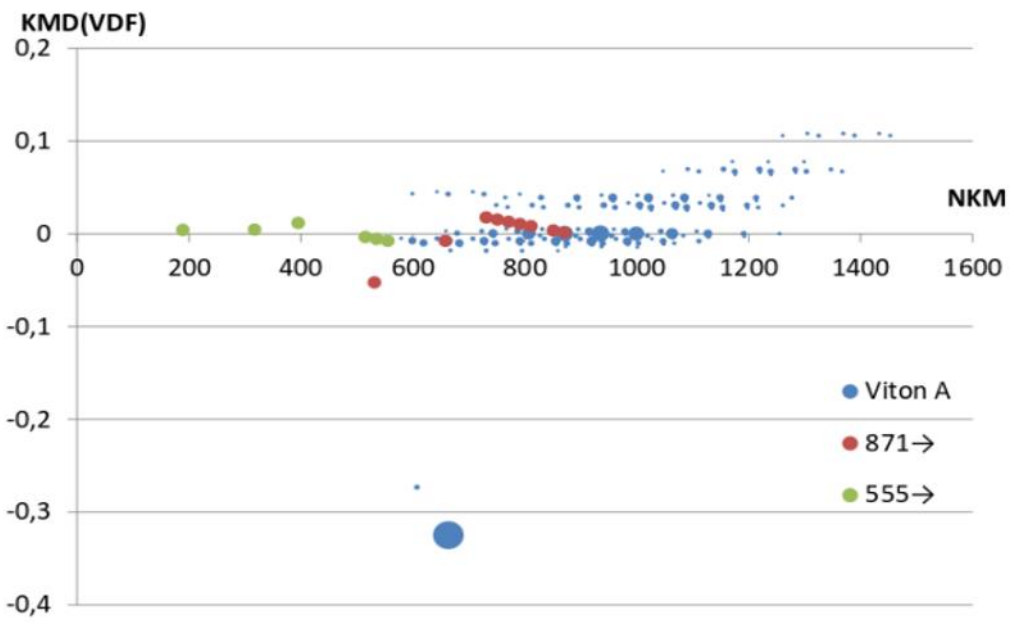



Figure 44 : carte de Kendrick du polymère Viton A calculée avec une base VDF et identifications des ions fragments des précurseurs 871 (rouge) et 555 (vert) dans les expériences CID)

Une zone s'étendant de *m/z* 550 à 1500 comporte des points dispersés sur des lignes parallèles horizontales rassemblées dans une ellipse oblique. Les plus gros points sont presque exactement sur la ligne de 0 KMD ($1 \times 10^{-3}$ KMD (VDF) pour le *m/z* 871). La pente positive de cette ellipse est due à la présence du motif hexafluoropropylène $C_3F_6$. Les données correspondant aux expériences de CID MS/MS sur les précurseurs aux *m/z* 871 et 555 apparaissent sous la forme de points rouges et verts respectivement. Similairement au cas du Tecnoflon, les points correspondant à ces expériences de MS/MS ne chevauchent pas les points du spectre MS et la plupart d'entre eux sont regroupés sur deux lignes parallèles. La pente de ces lignes a également été calculée et correspond aux pertes de HF successives.

**Analyse des défauts de masse de Kendrick d'un mélange de polymères fluorés**

Afin d'évaluer la capacité de cette méthode à discerner des données expérimentales MS provenant de chaque polymère, toutes les données obtenues ont été placées sur le même graphique (en omettant cette fois la proportionnalité entre le diamètre d'un point et l'intensité des pics sur le spectre initial), conduisant ainsi en l'obtention de la Figure 45. Quatre zones distinctes apparaissent sur la carte et sont repérées par A, B, C et D. La zone A est l'ellipse horizontale contenant les points du polymère PVDF. La zone B contient deux ellipses, les deux en diagonale avec la même pente. Ces ellipses contiennent des points provenant des polymères Tecnoflon et Viton A qui partagent les mêmes monomères constitutifs, [$C_2H_2F_2$] et [$C_3F_6$]. La présence de ce dernier monomère hexafluoropropylène provoque le basculement des axes majeurs des ellipses selon une direction oblique. Comme le monomère [$C_2H_2F_2$] est présent dans les structures de ces polymères, les ellipses de Tecnoflon et de Viton A ont également des composantes horizontales, d'où les lignes horizontales à l'intérieur de cette ellipse. La zone C contient des points appartenant exclusivement au fluoropolymère chloré KEL-F 800. Ces points ont des valeurs KMD strictement négatives et forment une ellipse diagonale. En effet, la présence du monomère chlorotrifluoroéthylène [$C_2ClF_3$] et surtout la présence des atomes de chlore influent sur le calcul de ces KMD et conduisent à l'obtention de valeurs très négatives. De façon similaire au Tecnoflon et au Viton A, des répétitions du monomère [$C_2H_2F_2$] sont également présentes, donnant à l'ellipse une légère dimension horizontale. La zone D rassemble des points séparés par des motifs $CH_2$ pour des ions des polymères PVDF et Tecnoflon. En traçant des lignes droites moyennes à travers chaque

ellipse, une structure moyenne peut être proposée pour chaque nuage de points. De cette façon, nous pouvons attribuer la formule moyenne $[(C_2H_2F_2)_n + C_3F_6]_x$ pour le polymère PVDF, $[(C_2ClF_3)_{3n} (C_2H_2F_2)_n]_x$ pour le KEL-F 800, $[(C_2H_2F_2)_{7n} (C_3F_6)_{2n}]_x$ pour Tecnoflon, et $(C_2H_2F_2 + C_3F_6)_x$ pour le polymère Viton A. Il est donc possible grâce à cette méthode d'analyse des défauts de masse de Kendrick de déterminer les formules moyennes des polymères et les ratios entre les monomères présents. Cette méthode se pose donc comme une alternative à la chromatographie d'exclusion stérique.

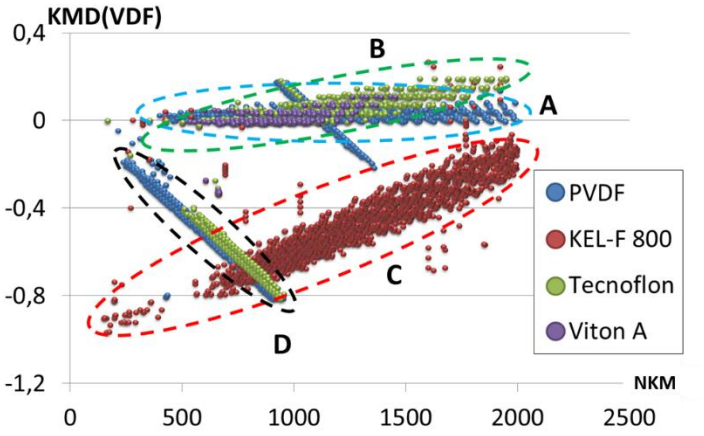



Figure 45 : carte de Kendrick des polymères PVDF (points bleus, ellipse A), KEL-F 800 (points rouges, ellipse C), Tecnoflon (points verts, ellipse B) and Viton A (points violets, ellipse B) calculée avec un motif de répétition VDF. L'ellipse D contient des points appartenant aux chaines types alcanes du PVDF et du Tecnoflon

## Conclusion

Nous avons utilisé le couplage de l'analyse par spectrométrie de masse à pression atmosphérique ASAP SMHR avec l'analyse des défauts de masse de Kendrick pour la caractérisation rapide des polymères fluorés PVDF, KEL-F 800, Tecnoflon, et Viton A. La spectrométrie de masse à ionisation ambiante s'est révélée être bien adaptée à l'analyse des polymères et copolymères de difluorure de vinylidène. Les spectres de masse acquis présentaient toutefois quelques milliers de pics, ce qui les rendait difficiles à interpréter et, a fortiori, compliquait la comparaison de l'empreinte spectrale d'un polymère avec celle d'un autre. En tant qu'unité répétitive commune, le VDF était présent dans tous les échantillons ; il

a donc été utilisé comme une unité de renormalisation pour l'établissement de cartes de Kendrick basées sur le défaut de masse selon ce motif. Les cartes de Kendrick renormalisées ont illustré la prédominance de familles de pics regroupant des composés homologues, ne différant que par le nombre d'insaturations ou de groupes fonctionnels. La connaissance de la composition d'un point de référence sur ces cartes peut facilement permettre l'attribution d'une composition élémentaire à tout autre point. En outre, la superposition des quatre cartes individuelles de Kendrick sur une carte basée sur le VDF a permis d'identifier quatre zones distinctes. Les zones séparées représentent un type d'empreinte spécifique pour chaque fluoropolymère, permettant ainsi la discrimination des composants dans le mélange. La combinaison des trois éléments, la source d'ionisation ambiante qui offre des acquisitions rapides sans exiger de préparation d'échantillons, la spectrométrie de masse à haute résolution et un traitement efficace des données par analyse de défauts de masse Kendrick, est très prometteuse pour la caractérisation de matériaux énergétiques dans une approche non ciblée.

### III.2.2. Analyse de formulations énergétiques

**Introduction**

La caractérisation globale d'un matériau composite énergétique, c'est-à-dire l'analyse simultanée de la charge, des liants et des plastifiants, peut donner des détails essentiels sur ses propriétés en termes de résistance, de stabilité et d'origine (fabricant, pays). On peut par exemple discerner un explosif commercial d'un explosif militaire.[149] En particulier, l'identification du polymère présent dans une formulation est cruciale pour le succès de la différentiation des formulations énergétiques. En effet, si une molécule explosive particulière comme le trinitrotoluène par exemple peut être partagée entre différentes formulations, l'association spécifique de ce composé avec un polymère spécifique et un plastifiant spécifique diminuera drastiquement le nombre de candidats plausibles pour l'identification d'une formulation énergétique. Un autre défi réside dans l'identification d'une formulation énergétique basée sur les résidus post-explosion collectés.

Afin de réaliser la détection et la caractérisation des formulations énergétiques, plusieurs techniques se sont révélées prometteuses comme la mobilité ionique,[22] la spectroscopie infrarouge,[10] la spectroscopie Raman,[15] l'électrophorèse capillaire,[26] la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse,[184] ou encore la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse.[185] Cependant, en ce qui concerne l'analyse des échantillons à l'état de trace, les techniques nécessitant peu ou pas de préparation d'échantillons sont plus susceptibles d'être favorisées. Les techniques de spectrométrie de masse à haute résolution reposant sur l'ionisation ambiante, comme la source ASAP et la source DART combinées à un analyseur de type Orbitrap ont le grand intérêt de combiner une facilité de manipulation des échantillons à la puissance d'identification structurale. Pour les polymères notamment, la capacité à générer des informations sur la fonctionnalisation et les groupements terminaux est particulièrement intéressante. Les sciences judiciaires et l'industrie ont bénéficié de la naissance et du développement de sources d'ionisation ambiante pour la spectrométrie de masse.

Un grand pouvoir de résolution implique de grandes responsabilités en matière de traitement des données. La capacité à discerner plus de pics grâce à la haute résolution

signifie que plus de composés doivent se voir attribuer une formule moléculaire. Même si des logiciels d'attribution de formules moléculaires ont été développés et sont de plus en plus puissants, nous nous sommes tournés ici vers une méthode basée sur les cartes de Kendrick pour identifier les familles chimiques. La carte de Kendrick, initialement développée pour la rationalisation du pétrole et des carburants, est en effet un outil puissant pour la compréhension des mélanges complexes et a été adaptée à un large éventail de formulations telles que les échantillons biologiques, les nuages et les polymères.[155,173,186] Parallèlement à cette méthode de représentation graphique, il est demandé aux techniques d'analyses statistiques multivariées de jouer un rôle dans un nombre croissant de cas en raison de leur capacité à discriminer les populations contenant un grand nombre d'échantillons. Les recherches médico-légales et biologiques font souvent partie dans cette catégorie d'étude de grande cohorte et profitent donc de cette approche.[187,188] Dans cette étude, nous combinons la vitesse de l'analyse en DART-MS avec le pouvoir de résolution de la SMHR, l'analyse des défauts de masse de Kendrick et l'analyse statistique multivariée pour caractériser et séparer des échantillons de formulations énergétiques pré- et post-explosion en fonction de leur contenu polymérique.

**Matériel et méthodes**

Les 83 échantillons analysés peuvent être triés en 3 catégories: échantillons pré-explosion, échantillons post-explosion et standard. Les échantillons pré-explosion étudiés dans ce travail sont les formulations énergétiques suivantes: PG2, Semtex H, Semtex 10, PLA NP et PEP 500, toutes fournies par le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP). Environ 2g de ces formulations énergétiques ont été pesées, la molécule explosive a été extraite dans un solvant (cyclohexane pour le PEP 500 et acétone pour les autres) sous micro-ondes, filtrée et évaporée à sec. Finalement, 3 ml d'acétone ont été ajoutés à l'extrait sec pour obtenir une pâte analysable. Nous disposions pour cette étude de 5 échantillons différents de PEP 500. EN raison de l'homogénéité de ces échantillons, ils ont été eux-mêmes divisés en plusieurs échantillons afin d'avoir la meilleure représentabilité possible pour ces formulations.

Les échantillons post-explosion ont été obtenus en utilisant la procédure suivante : 20 ou 25 g des formulations énergétiques ont été mises à feu à 20 cm d'une plaque métallique

rigide (Figure 46 gauche), puis un support en tissu TX306 Texwipe a été utilisé pour collecter les résidus d'explosions à l'état de traces sur la surface métallique (Figure 48 droite).




Figure 46 : plaque métallique et formulation énergétique pré-détonation (gauche) et résidus d'explosion collectés à la surface du support de prélèvement (droite)

Trois détonations ont été réalisées et la surface a été essuyée avec le même morceau de tissu pour augmenter la quantité de résidus recueillis pour les formulations énergétiques suivantes : PG2, PLA NP, et un type inconnu de Semtex. Le PEP 500 n'était pas disponible pendant la campagne de détonation. Plusieurs séries de 3 détonations ont été réalisées pour chaque formulation. Le morceau de tissu a été découpé en plusieurs morceaux au niveau des empreintes afin de disposer d'au moins 4 réplicas par support de collecte. Il est important de noter que les échantillons de formulations pré-détonation ne proviennent pas des mêmes lots que les formulations post-détonation. Il est également important d'être conscient que le site sur lequel ont été réalisées les campagnes de détonation est potentiellement contaminé par des résidus d'explosifs provenant de campagnes de détonation antérieures.

La catégorie standard est constituée de divers polymères choisis pour leur probabilité d'être présents dans les formulations énergétiques : poly(acrylonitrile-cobutadiène), poly(méthacrylate de méthyle) (MM 500 g/mol et 1000 g/mol), polypropylèneglycol (MM 1000 g/mol), un copolymère de polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polyéthylèneglycol,

du poly(acrylonitrile-butadiène) et une bougie chauffe-plat commerciale choisie pour sa teneur en hydrocarbures et en cires, simulant des composés de type cire susceptibles de se trouver dans les formulations énergétiques. Le poly(méthylméthacrylate) (PMMA) Mn ~1000 $g.mol^{-1}$ a été obtenu comme standard GPC chez Agilent (Les Ulis, France) et utilisé sans purification. Le polypropylèneglycol (PPG) Mn ~ 1000 g.mol-1, le polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polyéthylèneglycol (PEG-PPG-PEG) et le poly(acrylonitrile-cobutadiène) ont été achetés auprès de Sigma Aldrich (Saint Quentin-Fallavier, France).

Une source DART a été utilisée pour ces expériences en raison de la facilité d'introduction des échantillons. Les analyses post-détonation ont en effet été réalisées directement à partir du support de collecte des échantillons qui a été découpé et placé dans le flux d'hélium de la source. Les paramètres DART étaient les suivants: mode ions positifs ; pression d'azote/hélium : ~ 5 bar (80 psi) ; température du gaz: 350 °C ; tension d'électrode de décharge, +1,5 kV et la tension d'électrode de grille, 200 V. L'azote de haute pureté (99,998%) a été utilisé comme gaz standard en mode standby et le gaz a été automatiquement commuté en hélium de haute pureté (99,998%) lorsque l'on bascule en mode analyse. Un tuyau d'évacuation Vapur (Ion Sense) était située entre la source d'ions DART et le spectromètre de masse. Une petite pompe à membrane (Vacuubrand, Wertheim, Allemagne) a été utilisée pour créer un vide devant l'entrée du spectromètre. L'orientation de la source DART était telle que la sortie de la source DART était alignée avec le tube en céramique placé à l'entrée du spectromètre de masse. La source DART était équipée d'un rail linéaire motorisé (pour les expériences en transmission). Dans les expériences DART en transmission, les solutions de polymères liquides ont été déposées sur un grillage en acier inoxydable et le gaz ionisant chauffé entre 350 °C a traversé le support afin de permettre l'ionisation des molécules. Une vitesse constante de 1,0 mm/s était utilisée pour le rail linéaire motorisé. Les échantillons ont été présentés devant la source DART à l'aide d'un capillaire en verre pour les échantillons visqueux tel que le PEP 500 ou cristallins comme le Semtex et à l'aide d'une pince pour les échantillons solides, notamment ceu provenant des campagnes de détonation.

Toutes ces expériences ont été réalisées sur un spectromètre de masse LTQ-Orbitrap.

**Résultats et discussion**

L'analyse DART-HRMS des échantillons pré-explosion et des standards n'a posé aucun problème particulier: la quantité de matériel disponible, quelques grammes pour chaque échantillon, était plus que suffisante pour être recueillie sur un capillaire en verre ou maintenue avec une pince, et introduite dans le flux d'hélium de la source DART. Des spectres de masse à haute résolution ont été acquis pour chaque échantillon, ce qui a permis d'obtenir un nombre variable de pics. La méthode de traitement des données sera présentée à travers l'exemple du standard PPG 1000, un échantillon de polypropylèneglycol. Nous avons démontré l'intérêt d'utiliser l'analyse des défauts de masse de Kendrick pour identifier différents polymères dans un mélange, basé sur les différents copolymères constituants.[189] Nous avons adapté cette approche à l'identification de polymères inconnus. La Figure 49 a) montre le spectre de masse acquis en mode positif pour le PPG 1000.

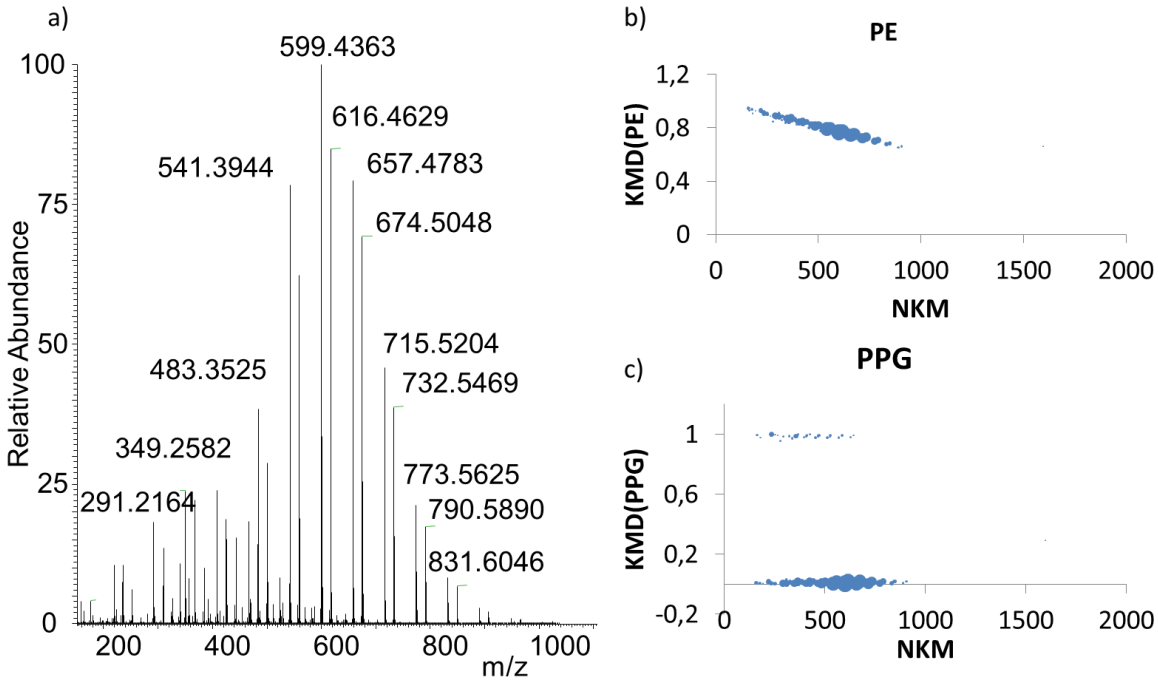



Figure 47 : spectre de masse en mode positif DART-SMHR du PPG a), carte de Kendrick du PPG calculée avec une base de polyéthylène b) et carte de Kendrick du PPG calculée avec une base de propylèneglycol c)

Deux distributions majeures peuvent être observées, avec des pics dans une distribution séparés par 58.0419 unités de masse, correspondant à un monomère de propylèneglycol. Les deux distributions sont séparées par 17,0266 unités de masse, c'est-à-dire $NH_3$, car nous observons des adduits ammonium. La formule $C_{30}H_{63}O_{11}^+$ a été attribuée au pic de base à *m/z* 599,4363 et correspond à la molécule protonée $[H\text{-}(C_3H_6O)_{10}\text{-}OH + H]^+$. Pour déterminer quel polymère est présent dans cet échantillon, nous avons systématiquement calculé les valeurs de KMD pour différentes unités récurrentes parmi les polymères potentiellement présents[190] (listés dans le Tableau 3) à l'aide de la macro Excel dont le script est présenté en Annexe. L'idée est que nous n'obtiendrons des lignes horizontales que dans le cas du polymère approprié pour décrire correctement l'échantillon. Pour illustrer ce point, la Figure 49 b) et la Figure 49 c) montrent les cartes de Kendrick dessinées avec les données du spectre précédent avec respectivement des unités récurrentes de polyéthylène et de propylèneglycol. Comme prévu, nous obtenons une carte horizontale seulement avec ce dernier.

Il convient de noter que, quelle que soit l'unité répétée choisie pour calculer les KMD, les valeurs sont toujours comprises entre 0 et 1. Pour essayer de « quantifier cette horizontalité», nous avons divisé cet intervalle de 0 à 1 en 2000 tranches d'intervalle de $5.10^{-4}$ unités de KMD. Nous avons ensuite compté combien d'intervalles sont nécessaires pour représenter toutes les données et divisé le nombre de signaux par le nombre d'intervalles remplis. L'idée est que si l'unité de répétition est appropriée, un petit nombre de séries suffiront pour représenter les données et donc la majorité des points seront rassemblés dans un petit nombre d'intervalles. Au contraire, une unité récurrente non adaptée conduira à l'obtention de lignes diagonales. Le nombre d'intervalles nécessaires pour représenter toutes les données serait plus grand dans ce cas. Dans cet exemple, nous pouvons dire que le PPG est l'unité de répétition la mieux adaptée et lui assigner le rang 1, et le PE est la 2ème unité de répétition la mieux adaptée. En réalité nous avons classé les 30 motifs de répétitions (une valeur de 30 signifiant que le monomère est le meilleur et une valeur de 1 pour une unité monomérique inadéquatement choisie), ce qui nous permet de trier les échantillons en fonction de la qualité de la description de ces données en fonction des unités polymériques.

Tableau 3 : liste des polymères potentiellement présents dans une formulation énergétique

| Polymère | Abréviation | Formule du motif de répétition | Masse du motif de répétition (Da) |
|---|---|---|---|
| Polyéthylène | PE | $C_2H_4$ | 28,0313 |
| Polypropylène | PP | $C_3H_6$ | 42,047 |
| Polystyrène | PS | $C_8H_8$ | 104,0626 |
| Polyacrylonitrile | PAN | $C_3H_3N$ | 53,0266 |
| Acide polyacrylique | PAA | $C_3H_4O_2$ | 72,0211 |
| Poly(méthylméthacrylate) | PMMA | $C_5H_8O_2$ | 100,0524 |
| Acide polyglycolique | PGA | $C_2H_2O_2$ | 58,0055 |
| Acide polylactique | PLA | $C_3H_4O_2$ | 72,0211 |
| Polycaprolactone | PCL | $C_6H_{10}O_2$ | 114,0681 |
| Polyhydroxybutyrate | PHB | $C_4H_6O_2$ | 86,0368 |
| Polyhydroxyvalérate | PHV | $C_5H_8O_2$ | 100,0524 |
| Polyhydroxy(butyrate-co-valérate) | PHBV | $C_9H_{14}O_4$ | 186,0892 |
| Poly(téréphtalate d'éthylène) | PET | $C_{10}H_8O_4$ | 192,0423 |
| Poly(téréphtalate de butylène) | PBT | $C_{12}H_{14}O_4$ | 222,0892 |
| Polycarbonate dérivé du bisphénol A | P-bisA | $C_{16}H_{14}O_3$ | 254,0943 |
| Polysulfone | Psul | $C_{27}H_{22}O_4S$ | 442,1239 |
| Polyéthylène glycol) | PEG | $C_2H_4O$ | 44,0262 |
| Poly(propylène glycol) | PPG | $C_3H_6O$ | 58,0419 |
| Poly(chlorure de vinyle) | PVC | $C_2H_3Cl$ | 61,9923 |
| Poly(chlorure de vinylidène) | PVDC | $C_2H_2Cl_2$ | 95,9534 |
| Polyfluorure de vinyle | PVF | $C_2H_3F$ | 46,0219 |
| Polyfluorure de vinylidène | PVDF | $C_2H_2F_2$ | 64,0125 |
| Poly(tétrafluoroéthylène) | PTFE | $C_2F_4$ | 99,9936 |
| Poly(chlorotrifluoroéthylène) | CTFE | $C_2F_3Cl$ | 115,9641 |
| Poly(hexafluoropropylène) | HFP | $C_3F_6$ | 149,9904 |
| Poly(isobutylène) | PIB | $C_4H_8$ | 56,0626 |
| Poly(isoprène) | PIP | $C_5H_8$ | 68,0626 |
| Poly(butadiène) | PB | $C_4H_6$ | 54,047 |
| 4,4 'diisocyanate diphénylméthane | MDI | $C_{20}H_{20}O_4N_2$ | 352,1423 |
| Polybutylène adipate | PBA | $C_{10}H_{16}O_4$ | 200,1049 |

Cette méthode de traitement des données présente trois avantages majeurs: (i) elle nous permet de déterminer dans quelle mesure un polymère caractérise correctement un échantillon, quel que soit le nombre de pics détectés ou leur intensité; (ii) même si un échantillon est constitué d'un polymère spécifique et de composés non apparentés, le polymère le mieux probable sera le même que si ces composés non apparentés n'étaient pas détectés, car la majorité des points sur la meilleure carte de Kendrick sera aligné sur un petit nombre de lignes horizontales et (iii), si deux échantillons sont constitués de la même formulation mais pour des raisons telles que la dégradation thermique, le vieillissement ou un processus de fabrication différent conduisant à différents groupes terminaux pour un polymère, le polymère le mieux adapté sera toujours le même. À titre d'exemple, dans cette étude, neuf réplicas ont été analysés pour chacune des cinq différentes formulations de PEP 500. Les spectres de masse acquis pour le premier échantillon sont présentés sur la Figure 50.

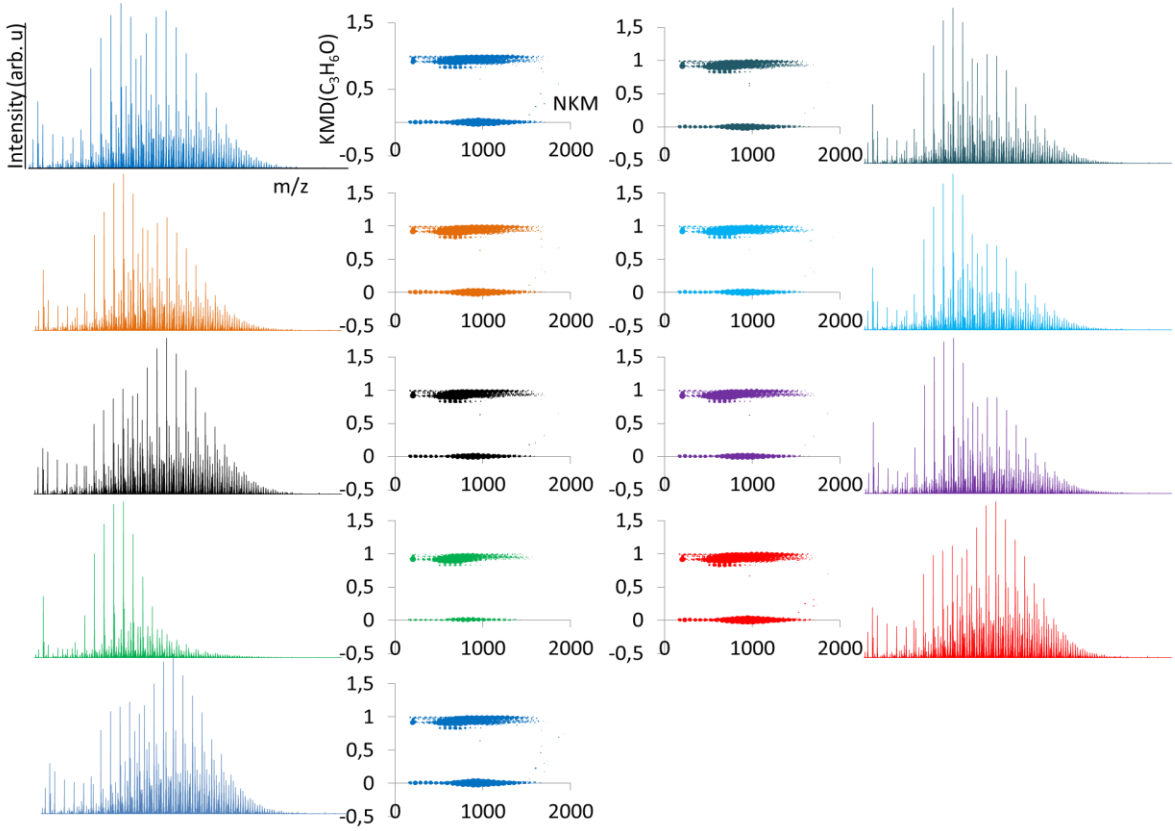



Figure 48 : Spectres de masse en mode positif DART-Orbitrap de neuf réplicats de PEP 500 et cartes de Kendrick correspondantes calculées avec une base $C_3H_6O$

Une première remarque à faire est que tous les spectres de masse semblent globalement similaires, avec seulement des différences mineures dans l'intensité de certains pics. Au moins deux distributions de pics peuvent être observées sur tous les spectres, avec un écart constant de 58,0419 unités de masse entre deux pics consécutifs. En calculant systématiquement le défaut de masse de Kendrick avec toutes les unités répétitives potentielles, le PPG s'est logiquement avéré être le polymère le plus abondant dans ces échantillons et représente donc de manière adéquate cette formulation. Ceci est cohérent avec les informations disponibles sur la composition de cette formulation. Face à chaque spectre de la Figure 50, la carte de Kendrick correspondante calculée avec une base $C_3H_6O$ a été dessinée. Pour mieux refléter les différences entre les neuf spectres, le diamètre d'un point est proportionnel à l'intensité relative du pic correspondant observé sur le spectre de masse, ce qui donne des nuages de points d'aspects légèrement différents. L'horizontalité des lignes est une caractéristique commune à tous, reflétant à nouveau la présence de PPG dans les échantillons. Pour conclure sur cet exemple, bien que des différences mineures existent entre ces échantillons, ils sont tous caractérisés par la présence de PPG et seront donc classés dans un même sous-groupe.

La Figure 51 a) présente le spectre de masse de la formulation pre_explo PG2. Sur ce spectre on peut discerner une distribution polymérique entre 600 et 1000 Da avec des écarts en masse apparents de 56 Da. Il est difficile sur ce spectre de faire d'autres observations. Lorsqu'on utilise la même méthodologie que pour l'exemple précédent du PEP 500 et que l'on calcule de façon systématique les KMD selon toutes les bases, on observe que la carte de Kendrick basée sur le PIB est celle qui présente le plus d'horizontalité. Cette carte est présentée sur la Figure 51 b). LE PIB se voit donc attribuer une valeur de 30 dans notre système de classement.

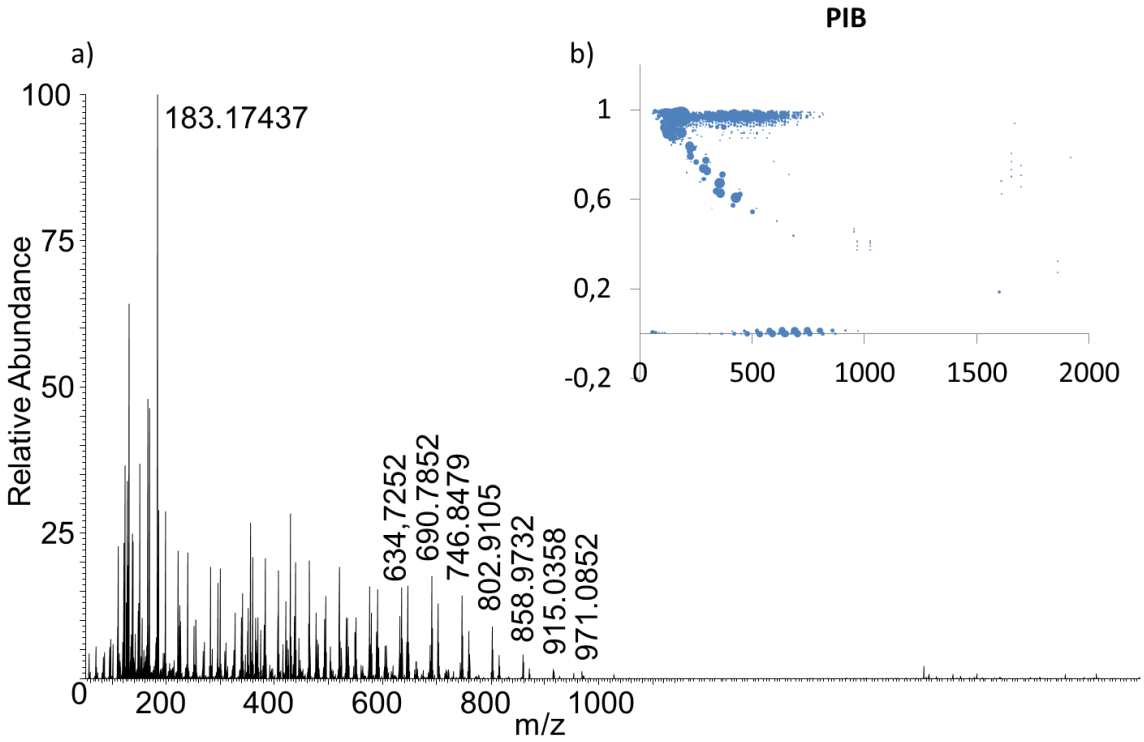



Figure 49 : spectre de masse DART-HRMS en mode positif de l'échantillon pre_explo PG2 a), et carte de Kendrick calculée avec le motif polyisobutylène PIB b)

Il est intéressant d'observer l'effet de ce calcul systématique permettant de déterminer les monomères présents dans le cas d'un copolymère. L'un des standards utilisé dans cet étude est le polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polyéthylèneglycol. Son spectre de masse est présenté sur la Figure 52 a). Le spectre présente au moins deux distributions entrelacées, l'une avec des écarts de 44 Da entre deux pics consécutifs correspondant à la masse exacte du PEG, l'autre avec des écarts de 58 Da entre deux pics consécutifs correspondant à la masse exacte du PPG. Les 30 cartes de Kendrick ont été tracées de façon systématiques mais seules deux présentent une dimension horizontale : celle tracée avec un motif PEG et celle tracée avec un motif PPG. Ces cartes sont présentées respectivement sur la Figure 52 b) et c). Chacune de ces deux cartes présente une série de lignes horizontales parallèles illustrant la présence du monomère utilisé pour tracer la carte et une deuxième série de lignes obliques parallèles, illustrant la présence du deuxième monomère.

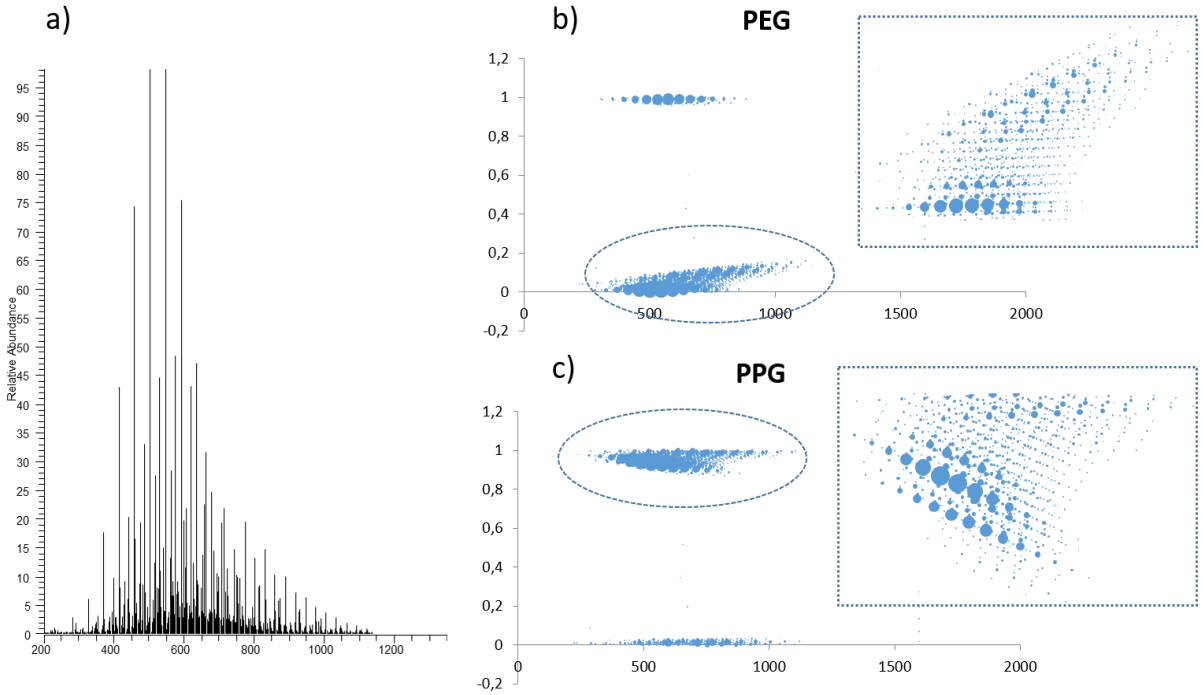



Figure 50 : spectre de masse DART-HRMS en mode positif de l'échantillon standard polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polyéthylèneglycol a), et carte de Kendrick calculée avec le motif PEG b) et PPG c)

La Figure 53 a) présente le spectre de masse du Semtex 10. On observe un enchevêtrement de distributions qu'il est difficile de séparer. Des écarts de masse de 28 Da sont distinguables dans le massif dont le maximum est autour du *m/z* 535 mais c'est la seule information que l'on peut réellement tirer de ce spectre. De même que précedemment dans le cas du copolymèe PEG-PPG, le calcul systématique des KMD permet de distinguer 3 polymères conduisant à l'obtention de cartes de Kendrick avec une dimension horizontale, le PIB, le PB et le PS.

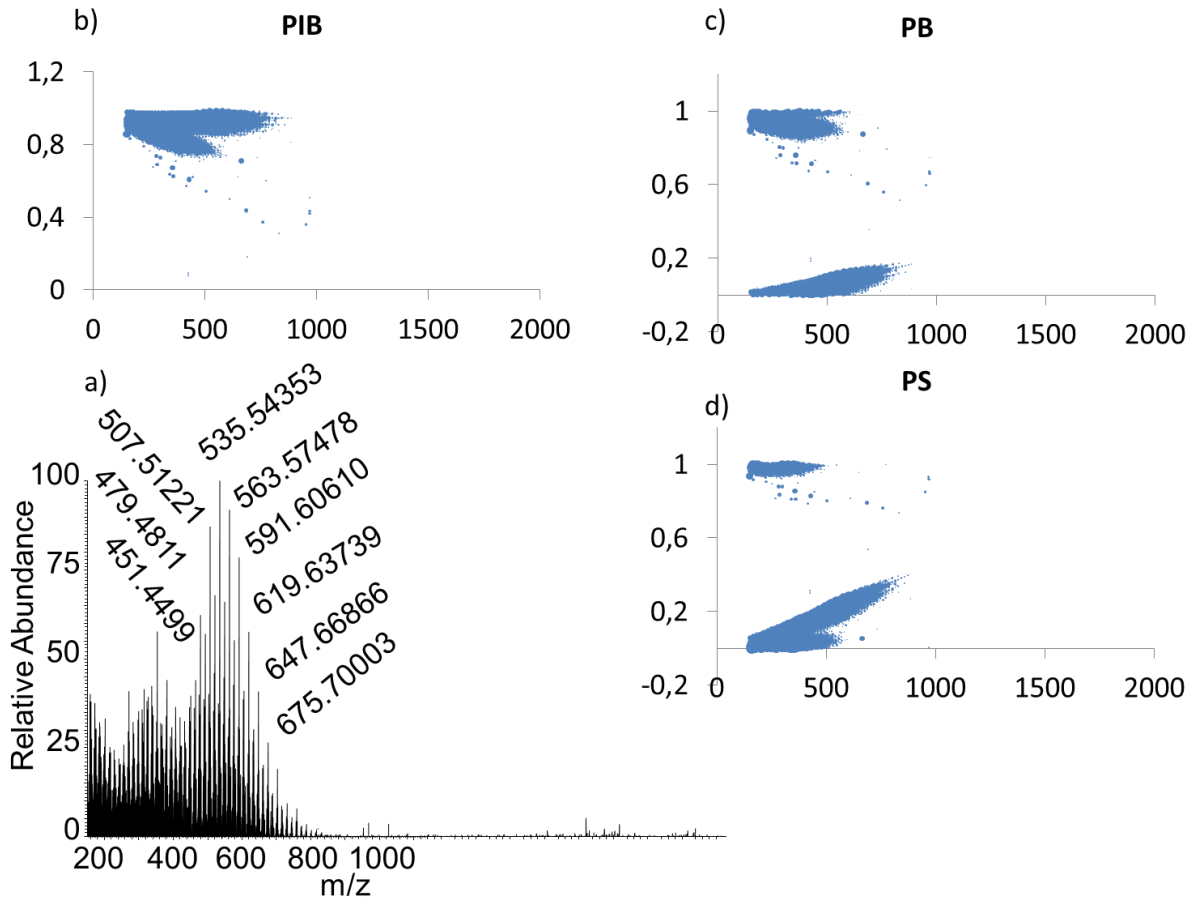



Figure 51 : spectre de masse DART-SMHR en mode positif de l'échantillon pre_explo Semtex 10 a), et carte de Kendrick calculée avec les 3 bases les plus adéquates, le motif polyisobutylène PIB b), polybutadiène c) et polystyrène d)

Cette approche basée sur l'identification des polymères constitutifs par calcul systématique de tous les KMD est un moyen de réduire la complexité des données en donnant des paramètres communs et a donc été utilisée pour tous les échantillons. Les résultats sont résumés dans le **tableau S-4** en annexe.

**Analyse en composantes principales**

Pour chacun des 83 échantillons, nous obtenons 30 paramètres représentant l'adéquation de la représentation des données par chacun des polymères. Pour explorer ce jeu de données, nous avons utilisé l'analyse en composantes principales (ACP), une méthode d'analyse multivariée. Dans cette analyse, les paramètres étaient les ordres de classement des polymères. Pour faciliter la compréhension des données, des informations qualitatives, non

utilisées dans l'analyse, ont été ajoutées. Les échantillons sont en effet classés en deux catégories: "explo" (c'est-à-dire des échantillons d'explosifs) et "not_explo". Ces catégories sont ensuite subdivisées en types: la catégorie "not_explo" contient les standards tandis que la catégorie "explo" est constituée d'échantillons de pré-explosion et d'échantillons de post-explosion, comme détaillé dans la section expérimentale. Une description détaillée de la méthode ACP peut être trouvée dans la littérature.[153,154] Cette méthode réduit le nombre de variables grâce à une combinaison linéaire des variables d'origine, dans notre cas le classement des polymères. Les variables obtenues sont appelées composantes principales et représentent les principales différences entre les échantillons. Leur ordre reflète leur contribution à la covariance de l'ensemble de données. Habituellement, les deux premiers PC représentent la majorité de la dispersion de l'ensemble de données. Comme l'ACP est une transformation de l'ancien système de coordonnées (classement des polymères) en un nouveau système de coordonnées (PC), on peut estimer combien chacune des anciennes coordonnées contribue à chacune des nouvelles. Ces valeurs sont appelées scores. Plus le score d'un pic particulier sur un PC est élevé, plus il contribue à ce PC. La représentation graphique des 83 échantillons étiquetés selon leur ID est présenté sur la Figure 52, tandis que la Figure 53 les affiche en fonction de leur type, pre_explo / post_explo / standards. La Figure 54 affiche le graphique de scores montrant la répartition des variables sur les axes 1 et 2 et la séparation des échantillons le long de ces axes. Toutes ces données doivent être mises en perspective et observées ensemble. Il apparaît que l'axe 1 compte pour 38.32% de la variance et l'axe 2 pour 3.4%. Si nous examinons d'abord les catégories et les types sur la Figure 53, une séparation claire est faite entre les échantillons explosifs, dans la partie inférieure de la carte, et les échantillons non explosifs, c'est-à-dire les standards dans la moitié supérieure. Cette distinction peut également être observée sur la Figure 53 où les standards (en bleu) sont dans la moitié supérieure, les échantillons post_explo dans le quadrant inférieur gauche et pre_explo principalement dans le quadrant inférieur droit car tous les PEP 500 se trouvent dans cette zone et contribuent donc de façon importante. Quatre points de données appartenant au type pré-explosion sont clairement séparés des autres. La Figure 52 indique que ces 4 points correspondent au PG2. Ils sont opposés aux points de données du PEP 500. L'explication de cette séparation peut être trouvée dans les polymères constitutifs. En effet, le PEP 500 est à base de PPG, tandis que le PG2 est constitué de PIB, comme indiqué dans le tableau S-1 en annexe. Cela permet d'identifier la nature de l'axe 1 : à droite, on trouve des formulations à base de polymères oxygénés proches du PPG, tandis que les formulations de type cire sont rassemblées à gauche. Ceci est en accord avec la position des points 2, 61 et 80

appartenant aux échantillons de bougies. L'axe 2 est moins explicatif (13.4%). Pour identifier la cause de la séparation le long de cet axe, nous avons examiné les 3 échantillons de standards PPG_1000 (N° 57, 58 et 59, quadrant supérieur droit). La principale cause de variance entre ces échantillons après le classement des monomères à base de $CH_2$ (PE, PP, PIB) est le classement des acides polylactiques et polyacryliques (PLA et PAA, mieux adapté à l'échantillon 59 qu'aux 58 et 57) et le classement du polybutadiène (PB décrit mieux l'échantillon 57 que les échantillons 58 et 59). Ceci est cohérent avec les directions respectives des vecteurs variables sur le cercle des corrélations de la Figure 54, avec les vecteurs de PLA et de PAA orientés vers le haut et le vecteur de PB orienté vers le bas. Ceci est une donnée intéressante qui permet de proposer une explication aux différences entre les différents échantillons d'explosifs. Cela illustre le fait que les échantillons avant une explosion contiennent un peu plus d'oxygène qu'après l'explosion d'une part, d'où la position des points rouges pré_explo au-dessus des points verts post_explo. D'autre part, des doubles liaisons et des insaturations sont créées lors de l'explosion, d'où la bonne description de tous les échantillons post_explo par des monomères insaturés tels que le polystyrène et le polybutadiène.

**Conclusion**

Différentes formulations énergétiques ont pu être analysées de façon rapide et sans perte de matière grâce au couplage entre une source d'ionisation à pression atmosphérique, la source DART, et un spectromètre de masse à haute résolution, l'Orbitrap. Ceci a permis de générer des spectres contenant un grand nombre de pics. Les identifier individuellement eût été une gageure. Une méthodologie basée sur le calcul systématique des défauts de masse de Kendrick a donc été mise en place, ce qui a permis d'identifier les polymères présents dans chaque mélange énergétique. Ceci a permis par exemple de confirmer la présence de polyisobutylène dans le PG2, d'un mélange de polyisobutylène, polybutadiène et polystyrène dans le Semtex 10, mais aussi d'observer les effets que produisent une détonation sur ces formulations en terme de composition. L'établissement de ces conclusions a été facilité par l'utilisation d'une méthode statistique multivariée, l'analyse en composante principale, qui a permis de mettre en exergue les facteurs principaux permettant de différencier les échantillons. L'ensemble des actions comprenant l'analyse des 83 échantillons par spectrométrie de masse DART-Orbitrap, le tracé des cartes de Kendrick, l'identification des polymères constitutifs et l'analyse en composantes principales est réalisé en quelques heures,

ce qui représente un temps minime étant donné le nombre d'échantillons de natures différentes. Nous disposons donc à ce stade d'une méthode rapide et efficace d'analyse et de traitement des données qui nous a permis d'établir des points de références à partir de formulations dont nous connaissions la nature. Une perspective à ces travaux serait de se servir de ces éléments de références comme points de repère pour des identifications de formulations inconnues à l'aide de méthodes statistiques comme une analyse discriminante. Il s'agirait alors de créer un modèle en ajoutant des facteurs spécifiques tels que le composé explosif, un produit de dégradation ou un colorant détecté lors d'une analyse. Il serait alors possible de déterminer rapidement si une formulation inconnue est plutôt proche du PG2 ou du Semtex en termes de composition ou encore de déterminer son vieillissement en cherchant à déterminer si ses caractéristiques sont plus proches d'une formulation avant ou après détonation.

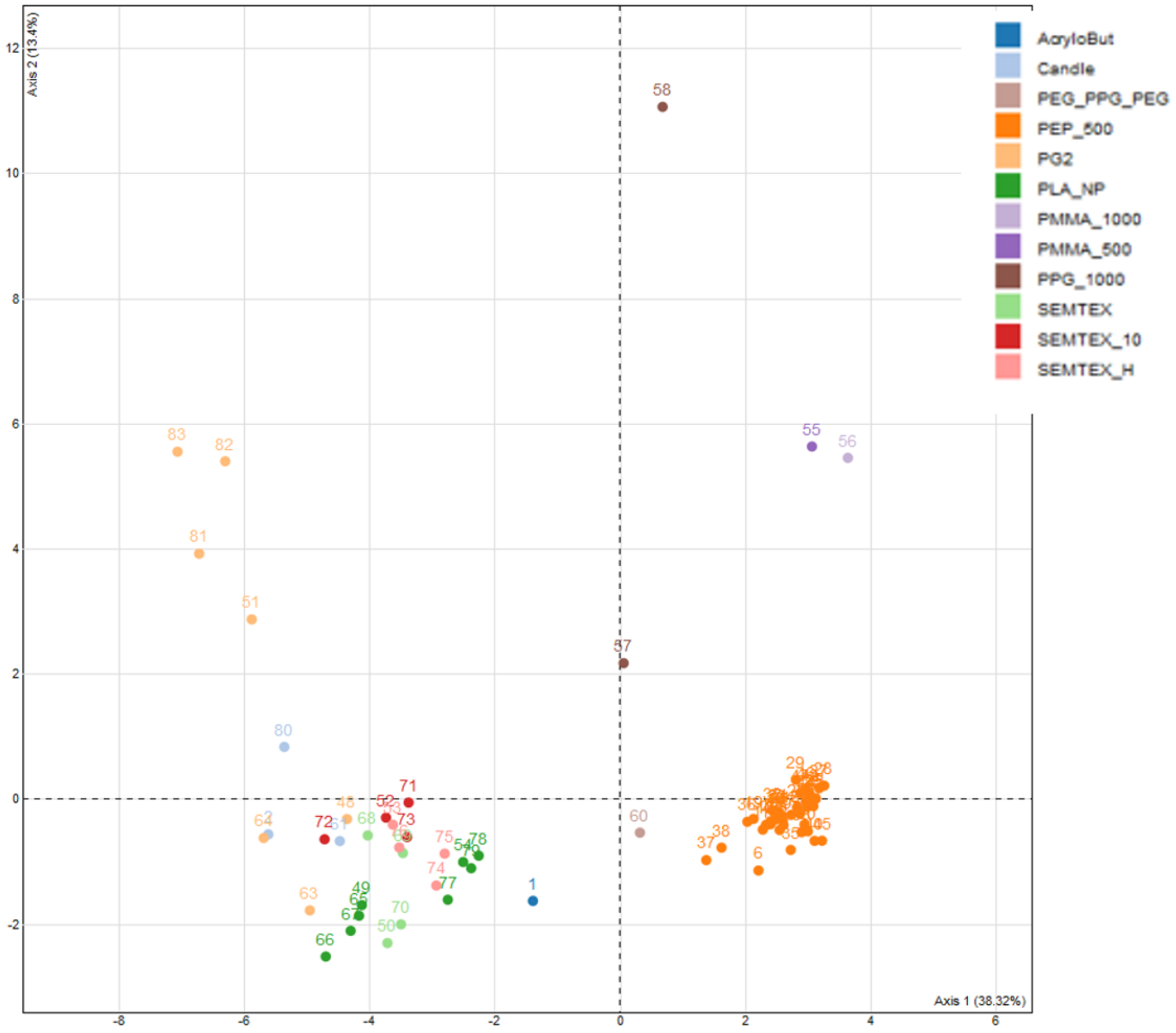



Figure 52: Projection des individus pour les 83 échantillons identifiés par leur ID

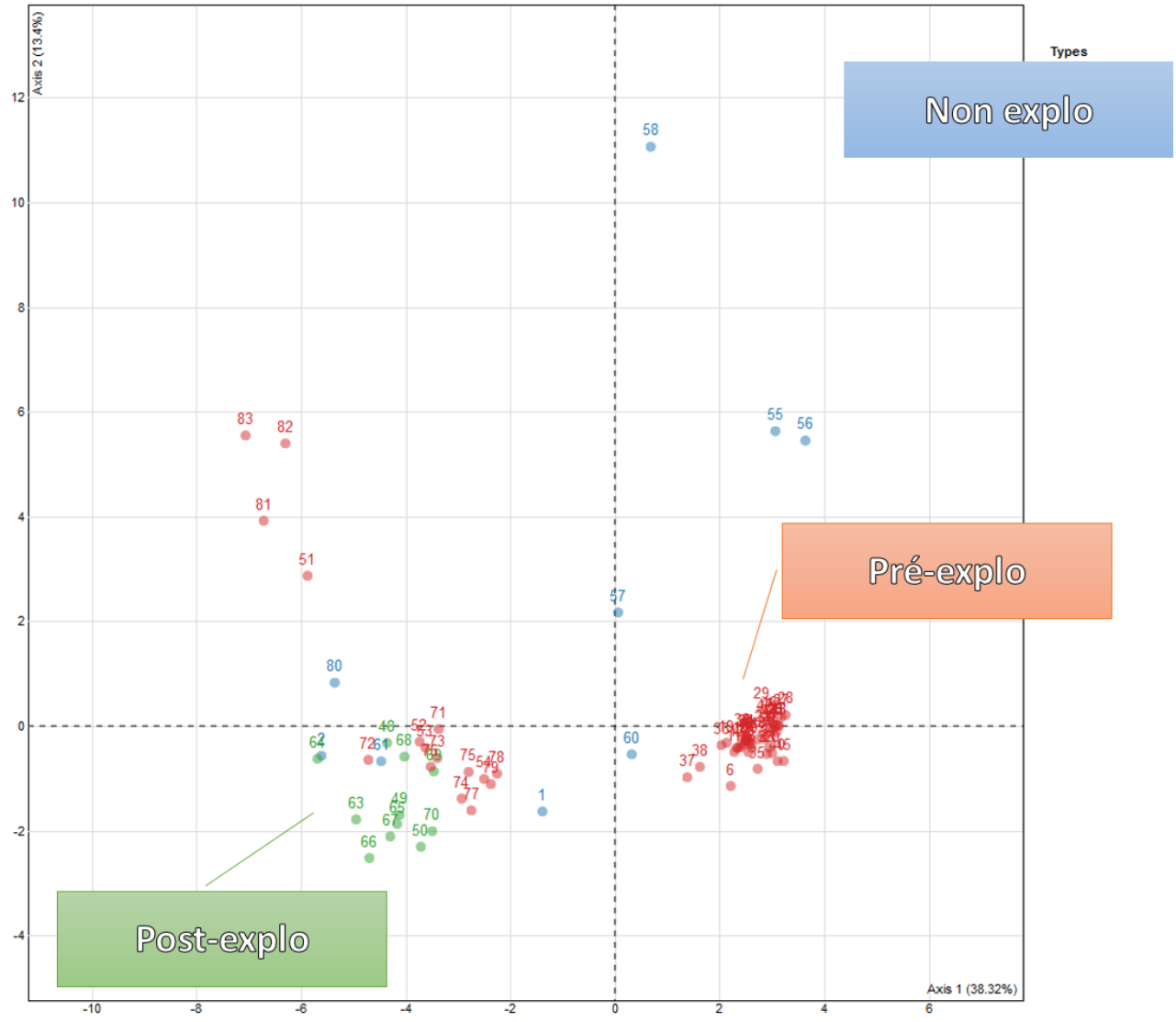



Figure 53 : Projection des individus pour les 83 échantillons identifiés par leur type




Figure 54 : cercle des corrélations montrant la répartition des variables selon les axes 1 et 2 et la séparation des échantillons selon ces axes

# Conclusion et perspectives

Au cours des dernières années, la fabrication et le trafic illicite de substances explosives ont eu pour conséquence l'usage croissant d'engins explosifs lors d'attentats perpétrés par des groupes terroristes ou criminels. L'identification et la détection d'agents chimiques mais aussi d'explosifs sont devenues des enjeux majeurs pour la lutte contre le terrorisme.

La grande variété de substances et de formulations énergétiques rend cependant complexe leur caractérisation par une seule technique. Le développement de méthodes permettant une analyse globale est donc plébiscité. La spectrométrie de masse a été choisie en raison de la sensibilité et de la sélectivité de cette technique.

Les molécules explosives ont été recherchées en mode d'ionisation négative. L'attachement de chlorure et de nitrate est la technique la plus appropriée à produire un signal intense pour les molécules de HMX, RDX, PETN, NG et R-salt observées. Ce phénomène est connu depuis plusieurs décennies et cette technique est donc la méthode de routine permettant d'améliorer la qualité de la détection de ces composés. En revanche, aucune étude systématique n'était disponible. Au cours de ces travaux, nous avons validé l'utilisation de chlorures pour augmenter l'intensité du signal pour chacun de ces composés. Une hypothèse a été avancée sur la formation d'une liaison covalente entre l'anion chlorure et un carbone du cycle du HMX en se basant sur des expériences de CID et d'IRMPD. Il pourrait être intéressant à l'avenir de réitérer cette expérience avec le RDX afin de déterminer pourquoi ces deux molécules proches dans leur structure ont des comportements différents vis-à-vis du chlorure. Une approche théorique basée sur la dynamique moléculaire serait également un atout pour la compréhension de ces phénomènes.

Les polymères qui constituent la matrice environnant les molécules explosives ont été recherchés en mode positif. Le but était de créer une base de données des substances connexes. Ces analyses ont réalisées à l'aide de sources d'ionisation à pression atmosphériques, les sources ASAP et DART, afin de limiter les pertes de matière dues à des étapes d'extraction et de préparation d'échantillons, avec en perspectives le travail sur des échantillons à l'état de traces. Ces méthodes ont montré leur capacité à produire des spectres de masse pour des polymères fluorés (PVDF, KEL-F 800, Viton A et Tecnoflon) difficilement

analysables par d'autres techniques. Afin d'obtenir une empreinte spectrale de chaque polymère et de pouvoir comparer les spectres de ces polymères entre eux, une méthode d'analyse des défauts de masse de Kendrick a été développée et a permis d'identifier les quatre polymères fluorés dans un mélange. Afin d'améliorer les capacités d'identification de tout polymère d'intérêt, il apparaît nécessaire d'augmenter le nombre de polymères dont on connaît l'empreinte spectrale. Des analyses devront donc être faites dans ce sens.

La dernière partie de ce travail concernait l'analyse des échantillons réels de PEP 500, Semtex, PLA NP et PG2 provenant de saisies et d'expériences de détonations dans le but de comparer les espèces chimiques présentes dans ces deux types de formulations. Les outils de traitement de données par analyse des défauts de masse de Kendrick développés avec les polymères fluorés ont été utilisés et combinés à l'analyse en composante principale, une méthode d'analyse statistique multivariée. Cette méthode, non supervisée, a permis de faciliter les comparaisons et de distinguer très facilement les échantillons à base de polymères contenant de l'oxygène comme le PPG, de ceux contenant des polymères hydrocarbonés comme le polyisobutylène. Un grand nombre de formulations analysées étaient cependant du même type dans cette étude, ce qui leur a conféré un grand poids dans l'analyse statistique. Augmenter le nombre de formulations énergétiques paraît donc indispensable et les efforts futurs devront donc être focalisés sur ce point.

# References


(1) Tourné, M. Developments in Explosives Characterization and Detection. *J Forensic Res* **2013**, *12*.

(2) Akhavan, J. Classification of Explosive Materials. In *The chemistry of explosives*; RSC Paperback, 2004; pp 24–26.

(3) Calzia, J. Notions Sur Le Caractère Explosif. In *Les substances explosives et leurs nuisances*; Dunod: Paris, 1969; pp 3–46.

(4) Krause, H. H. *New Energetic Materials*; 2005.

(5) Provatas, A. Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations – A Review of Recent Advances.

(6) Syndicat des fabricants d'explosifs de pyrotechnie et d'artifices. Chiffres clés https://www.sfepa.com/index.php?option=com_content&view=article&id=71&Itemid=98 (accessed Jan 30, 2018).

(7) Lotspeich, E.; Kitts, K.; Goodpaster, J. Headspace Concentrations of Explosive Vapors in Containers Designed for Canine Testing and Training: Theory, Experiment, and Canine Trials. *Forensic Sci. Int.* **2012**.

(8) Osborn, T. An Optical Nose Approach to Explosive Detection: One Strategy for Optically Based Sensing. *Spectroscopy* **2011**, *26* (1), 34–45.

(9) Atkins, P. W. (Peter W.; De Paula, J. *Elements of Physical Chemistry*; Oxford University Press, 2009.

(10) Pristera, F.; Halik, M.; Castelli, A.; Fredericks, W. Analysis of Explosives Using Infra Red Spectroscopy.

(11) Yang, C. S.; Williams Ashish Tripathi Melissa S Hulet, B. R.; Samuels Joseph A Domanico Joseph May Ronald W Miles, A. C.; Augustus Fountain III, J. W. SPECTRAL CHARACTERIZATION OF RDX, ETN, PETN, TATP, HMTD, HMX, AND C-4 IN THE MID-INFRARED REGION. *Leidos* **2014**.

(12) Van Neste, C. W.; Senesac, L. R.; Thundat, T. Standoff Spectroscopy of Surface Adsorbed Chemicals. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (5), 1952–1956.

(13) Blake, T. A.; Kelly, J. F.; Gallagher, N. B.; Gassman, P. L.; Johnson, T. J. Passive Standoff Detection of RDX Residues on Metal Surfaces via Infrared Hyperspectral Imaging. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395* (2), 337–348.

(14) Pacheco-Londoño, L. C.; Castro-Suarez, J. R.; Hernández-Rivera, S. P. Detection of Nitroaromatic and Peroxide Explosives in Air Using Infrared Spectroscopy: QCL and FTIR. *Adv. Opt. Technol.* **2013**.

(15) Chung, J. H.; Cho, S. G. Standoff Detection of Explosive Molecules Using Nanosecond Gated Raman Spectroscopy; Broach, J. T., Isaacs, J. C., Eds.; International Society for Optics and Photonics, 2013; Vol. 8709, p 87090S.

(16) Stewart, S. P.; Bell, S. E. J.; McAuley, D.; Baird, I.; Speers, S. J.; Kee, G. Determination of Hydrogen Peroxide Concentration Using a Handheld Raman Spectrometer: Detection of an Explosives Precursor. *Forensic Sci. Int.* **2012**, *216* (1–3), e5–e8.

(17) Hwang, J.; Choi, N.; Park, A.; Park, J.-Q.; Chung, J. H.; Baek, S.; Cho, S. G.; Baek, S.-J.; Choo, J. Fast and Sensitive Recognition of Various Explosive Compounds Using Raman Spectroscopy and Principal Component Analysis. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1039*, 130–136.

(18) Bridoux, M. C.; Schwarzenberg, A.; Schramm, S.; Cole, R. B. Combined Use of Direct Analysis in Real-Time/Orbitrap Mass Spectrometry and Micro-Raman Spectroscopy for the Comprehensive Characterization of Real Explosive Samples. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**.

(19) Pacheco-Londoño, L. C.; Ortiz-Rivera, W.; Primera-Pedrozo, O. M.; Hernández-Rivera, S. P. Vibrational Spectroscopy Standoff Detection of Explosives. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**.

(20) Jourdain, M. *Complémentarités de La Spectroscopie Infrarouge et Raman*.

(21) Gabelica, V.; Marklund, E. Fundamentals of Ion Mobility Spectrometry. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2018**, *42*, 51–59.

(22) Mäkinen, M. A.; Anttalainen, O. A.; Sillanpää, M. E. T. Ion Mobility Spectrometry and Its Applications in Detection of Chemical Warfare Agents. *Anal. Chem.* **2010**.

(23) Ewing, R. G.; Atkinson, D. A.; Eiceman, G. A.; Ewing, G. J. A Critical Review of Ion Mobility Spectrometry for the Detection of Explosives and Explosive Related Compounds. *Talanta* **2001**, *54* (3), 515–529.

(24) Roscioli, K. M.; Davis, E.; Siems, W. F.; Mariano, A.; Su, W.; Guharay, S. K.; Hill, H. H. Modular Ion Mobility Spectrometer for Explosives Detection Using Corona Ionization. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (15), 5965–5971.

(25) Almog, J.; Zitrin, S. Colorimetric Detection of Explosives. In *Aspects of Explosives Detection*; Marshall, M., Oxley, J. C., Eds.; Elsevier: Oxford, 2009; pp 41–58.

(26) Fernández de la Ossa, M. Á.; Ortega-Ojeda, F.; García-Ruiz, C. Discrimination of Non-Explosive and Explosive Samples through Nitrocellulose Fingerprints Obtained by Capillary Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **2013**.

(27) Calcerrada, M.; González-Herráez, M.; García-Ruiz, C. Recent Advances in Capillary Electrophoresis Instrumentation for the Analysis of Explosives. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2016**, *75*, 75–85.

(28) Giordano, B. C.; Burgi, D. S.; Collins, G. E. Direct Injection of Seawater for the Analysis of Nitroaromatic Explosives and Their Degradation Products by Micellar Electrokinetic Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217* (26), 4487–4493.

(29) Rodil, R.; Quintana, J. B.; Reemtsma, T. Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Determination of Nonionic Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Wastewater Samples. *Anal. Chem.* **2005**.

(30) Zhao, X.; Yinon, J. Identification of Nitrate Ester Explosives by Liquid Chromatography–electrospray Ionization and Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2002**, *977* (1), 59–68.

(31) Fan, W.; Almirall, J. High-Efficiency Headspace Sampling of Volatile Organic Compounds in Explosives Using Capillary Microextraction of Volatiles (CMV) Coupled to Gas Chromatography–mass Spectrometry (GC-MS). *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, *406* (8), 2189–2195.

(32) Kirchner, M.; Matisová, E.; Hrouzková, S.; Húšková, R. FAST GC AND GC-MS ANALYSIS OF EXPLOSIVES Development of Efficient Extraction and Microextraction Methods for Investigation of Endocrine Disrupting Chemicals and Xenobiotics at Low-Levels in Food and Environmental Samples View Project FAST GC AND GC-MS ANALYSIS OF EXPLOSIVES.

(33) Ewing, R. G.; Atkinson, D. A.; Clowers, B. H. Direct Real-Time Detection of RDX Vapors Under Ambient Conditions. *Anal. Chem.* **2013**, *85* (1), 389–397.

(34) Xu, T.; Xiong, Y.; Zhong, F.; Wang, L.; Hao, X.; Wang, H. Chemical Transformation of Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazocine (HMX) Induced by Low Energy Electron Beam Irradiation. *Propellants, Explos. Pyrotech.* **2011**, *36* (6), 499–504.

(35) Kozole, J.; Tomlinson-Phillips, J.; Stairs, J. R.; Harper, J. D.; Lukow, S. R.; Lareau, R. T.; Boudries, H.; Lai, H.; Brauer, C. S. Characterizing the Gas Phase Ion Chemistry of an Ion Trap Mobility Spectrometry Based Explosive Trace Detector Using a Tandem Mass Spectrometer. *Talanta* **2012**, *99*, 799–810.

(36) Delgado, T.; Alcántara, J. F.; Vadillo, J. M.; Laserna, J. J. Condensed-Phase Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Highly Energetic Nitro-Aromatic Compounds. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2013**, *27* (15), 1807–1813.

(37) Mu, R.; Shi, H.; Yuan, Y.; Karnjanapiboonwong, A.; Burken, J. G.; Ma, Y. Fast Separation and Quantification Method for Nitroguanidine and 2,4-Dinitroanisole by Ultrafast Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (7), 3427–3432.

(38) Yamashita, M.; Fenn John B. Electrospray Ion Source. Another Variation on the Free-Jet Theme. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (78), 4451–4459.

(39) Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; B., A. M. Molecular Beams of Macroions. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49* (5), 2240–2249.

(40) Fernandez de la Mora, J. Electrospray Ionization of Large Multiply Charged Species Proceeds via Dole's Charged Residue Mechanism. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *406* (1), 93–104.

(41) McEwen, C. N.; McKay, R. G.; Larsen, B. S. Analysis of Solids, Liquids, and Biological Tissues Using Solids Probe Introduction at Atmospheric Pressure on Commercial LC/MS Instruments. *Anal. Chem.* **2005**, *77* (23), 7826–7831.

(42) McEwen, C. N. Atmospheric-Pressure Solid Analysis Probe (ASAP). In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010.

(43) Horning, E. C.; Horning, M. G.; Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Stillwell, R. N. New Picogram Detection System Based on a Mass Spectrometer with an External Ionization Source at Atmospheric Pressure. *Anal. Chem.* **1973**, *45* (6), 936–943.

(44) Fussell, R. J.; Chan, D.; Sharman, M. An Assessment of Atmospheric-Pressure Solids-Analysis Probes for the Detection of Chemicals in Food. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2010**, *29* (11), 1326–1335.

(45) Black, C.; Chevallier, O. P.; Elliott, C. T. The Current and Potential Applications of Ambient Mass Spectrometry in Detecting Food Fraud. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2016**, *82*, 268–278.

(46) McEwen, C.; Gutteridge, S. Analysis of the Inhibition of the Ergosterol Pathway in Fungi Using the Atmospheric Solids Analysis Probe (ASAP) Method. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18* (7), 1274–1278.

(47) Doué, M.; Dervilly-Pinel, G.; Gicquiau, A.; Pouponneau, K.; Monteau, F.; Le Bizec, B. High Throughput Identification and Quantification of Anabolic Steroid Esters by Atmospheric Solids Analysis Probe Mass Spectrometry for Efficient Screening of Drug Preparations. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (12), 5649–5655.

(48) Ray, A. D.; Hammond, J.; Major, H. Molecular Ions and Protonated Molecules Observed in the Atmospheric Solids Analysis Probe Analysis of Steroids. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2010**, *16* (2), 169–174.

(49) Cody, R. B.; Laramé, J. A.; Dupont Durst, H. Versatile New Ion Source for the Analysis of

Materials in Open Air under Ambient Conditions.

(50) Duvivier, W. F.; Van Putten, M. R.; Van Beek, T. A.; Nielen, M. W. F. (Un)Targeted Scanning of Locks of Hair for Drugs of Abuse by Direct Analysis in Real Time-High-Resolution Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2016**.

(51) Brown, H.; Oktem, B.; Windom, A.; Doroshenko, V.; Evans-Nguyen, K. Direct Analysis in Real Time (DART) and a Portable Mass Spectrometer for Rapid Identification of Common and Designer Drugs on-Site. *Forensic Chem.* **2016**.

(52) Rothenbacher, T.; Schwack, W. Rapid Identification of Additives in Poly(Vinyl Chloride) Lid Gaskets by Direct Analysis in Real Time Ionisation and Single-Quadrupole Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2010**.

(53) Haunschmidt, M.; Klampfl, C. W.; Buchberger, W.; Hertsens, R. Rapid Identification of Stabilisers in Polypropylene Using Time-of-Flight Mass Spectrometry and DART as Ion Source. *Analyst* **2010**.

(54) Fouyer, K.; Lavastre, O.; Rondeau, D. Direct Monitoring of the Role Played by a Stabilizer in a Solid Sample of Polymer Using Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry: The Case of Irgafos 168 in Polyethylene. *Anal. Chem.* **2012**.

(55) Easter, J. L.; Steiner, R. R. Pharmaceutical Identifier Confirmation via DART-TOF. *Forensic Sci. Int.* **2014**.

(56) Samms, W. C.; Jiang, Y. J.; Dixon, M. D.; Houck, S. S.; Mozayani, A. Analysis of Alprazolam by DART-TOF Mass Spectrometry in Counterfeit and Routine Drug Identification Cases. *J. Forensic Sci.* **2011**.

(57) Fraser, K.; Lane, G. A.; Otter, D. E.; Harrison, S. J.; Quek, S. Y.; Hemar, Y.; Rasmussen, S. Monitoring Tea Fermentation/Manufacturing by Direct Analysis in Real Time (DART) Mass Spectrometry. *Food Chem.* **2013**.

(58) Cajka, T.; Riddellova, K.; Tomaniova, M.; Hajslova, J. Ambient Mass Spectrometry Employing a DART Ion Source for Metabolomic Fingerprinting/Profiling: A Powerful Tool for Beer Origin Recognition. *Metabolomics* **2011**.

(59) Paul, W.; Steinwedel, H. Notizen: Ein Neues Massenspektrometer Ohne Magnetfeld. *Zeitschrift für Naturforsch. A* **1953**, *8* (7), 448–450.

(60) Kingdon, K. H. A Method for the Neutralization of Electron Space Charge by Positive Ionization at Very Low Gas Pressures. *Phys. Rev.* **1923**.

(61) Knight; R. D. Storage of Ions from Laser-Produced Plasmas. *Appl. Phys. Lett.* **1981**, *38* (4), 221–223.

(62) Makarov, A. Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis. *Anal. Chem.* **2000**.

(63) Scigelova, M.; Makarov, A. Orbitrap Mass Analyzer - Overview and Applications in Proteomics. In *Proteomics*; 2006.

(64) Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer.

(65) Amster, I. J. Fourier Transform Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*. 1996.

(66) Lawrence, E. O.; Edlefsen, N. . On the Production of High Speed Proton. *Science (80-. ).* **1930**, *72*, 376–377.

(67) Hornung, G.; Schalley, C. A.; Dieterle, M.; Schroder, D.; Schwarz, H.; Burton, D. H. R. A

Study of the Gas-Phase Reactivity of Neutral Alkoxy Radicals by Mass Spectrometry : A-Cleavages and Barton-Type Hydrogen Migrations.

(68) Nichols, C. M.; Old, W. M.; Lineberger, W. C.; Bierbaum, V. M. Gas-Phase Acidities of Nitrated Azoles as Determined by the Extended Kinetic Method and Computations. *J. Phys. Chem. A* **2015**.

(69) Bouchoux, G. From the Mobile Proton to Wandering Hydride Ion: Mechanistic Aspects of Gas-Phase Ion Chemistry. *J. Mass Spectrom.* **2013**, *48* (4).

(70) Ziegler, B. E.; Lecours, M.; Marta, R. A.; Featherstone, J.; Fillion, E.; Hopkins, W. S.; Steinmetz, V.; Keddie, N. S.; O'Hagan, D.; McMahon, T. B. Janus Face Aspect of All-Cis 1,2,3,4,5,6-Hexafluorocyclohexane Dictates Remarkable Anion and Cation Interactions in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**.

(71) Cera, L.; Schalley, C. A. Supramolecular Reactivity in the Gas Phase: Investigating the Intrinsic Properties of Non-Covalent Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (6), 1800–1812.

(72) Qi, Z.; Heinrich, T.; Moorthy, S.; Schalley, C. A. Gas-Phase Chemistry of Molecular Containers. *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev* **2015**, *44* (44), 515–531.

(73) DeTata, D.; Collins, P.; McKinley, A. A Fast Liquid Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry (LC-QToF-MS) Method for the Identification of Organic Explosives and Propellants. *Forensic Sci. Int.* **2013**.

(74) Yinon, J.; Mcclellan, J. E.; Yost, R. A. Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry Collision-Induced Dissociation Study of Explosives in an Ion Trap Mass Spectrometer. *Oct. Rapid Commun. Mass Spectrom* **1997**, *11*, 1961–1970.

(75) Berset, J. D.; Schiesser, N.; Schnyder, T.; Affolter, A.; König, S.; Schreiber, A. Quantitative Analysis of Explosives in Surface Water Comparing Off-Line Solid Phase Extraction and Direct Injection LC-MS/MS. No. 1.

(76) Sisco, E.; Dake, J.; Bridge, C. Screening for Trace Explosives by AccuTOF TM -DART : An in-Depth Validation Study. *Forensic Sci. Int.* **2013**, *232*, 160–168.

(77) Nigam, S.; Belle&e, M.; Sarpal ', R. S.; Durocher, G. Proton Transfer Equilibrium Reactions in Donor-Acceptor 3H-Indole Derivatives : Electronic Spectroscopy and Photophysics of the Neutral Molecules and Their Charged Species in Water. *J. Lumin.* **1995**, *65*, 65–76.

(78) Król-Starzomska, I.; Filarowski, A.; Rospenk, M.; Koll, A.; Melikova, S. Proton Transfer Equilibria in Schiff Bases with Steric Repulsion. *J. Phys. Chem. A* **2004**.

(79) Danan, L. M.; Yu, Z.; Hoffhines, A. J.; Moore, K. L.; Leary, J. A. Mass Spectrometric Kinetic Analysis of Human Tyrosylprotein Sulfotransferase-1 and -2. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**.

(80) Graham Cooks, R.; Patrick, J. S.; Kotiaho, T.; McLuckey, S. A. Thermochemical Determinations by the Kinetic Method. *Mass Spectrometry Reviews*. 1994.

(81) Gorman, G. S.; Amster, I. J. Kinetic and Thermodynamic Considerations of the Bracketing Method: Entropy-Driven Proton-Transfer Reactions in a Fourier Transform Mass Spectrometer. *Org. Mass Spectrom.* **1993**.

(82) Zhu, J.; Cole, R. B. Ranking of Gas-Phase Acidities and Chloride Affinities of Monosaccharides and Linkage Specificity in Collision-Induced Decompositions of Negative Ion Electrospray-Generated Chloride Adducts of Oligosaccharides. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2001**.

(83) Cole, R. B.; Zhu, J. Chloride Anion Attachment in Negative Ion Electrospray Ionization Mass Spectrometry†. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13* (7), 607–611.

(84) Sigman, M. E.; Clark, C. D.; Caiano, T.; Mullen, R. Analysis of Triacetone Triperoxide (TATP) and TATP Synthetic Intermediates by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2008**.

(85) Wang, W.; Cole, R. B. Enhanced Collision-Induced Decomposition Efficiency and Unraveling of Fragmentation Pathways for Anionic Adducts of Brevetoxins in Negative Ion Electrospray Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (21), 8826–8838.

(86) Rannulu, N. S.; Cole, R. B. Novel Fragmentation Pathways of Anionic Adducts of Steroids Formed by Electrospray Anion Attachment Involving Regioselective Attachment, Regiospecific Decompositions, Charge-Induced Pathways, and Ion–Dipole Complex Intermediates. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2012**, *23* (9), 1558–1568.

(87) Dumont, Q.; Bárcenas, M.; Dossmann, H.; Bailloux, I.; Buisson, C.; Mechin, N.; Molina, A.; Lasne, F.; Rannulu, N. S.; Cole, R. B. Improved Steroids Detection and Evidence for Their Regiospecific Decompositions Using Anion Attachment Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (7), 3585–3591.

(88) Zhu, J.; Cole, R. B. Formation and Decompositions of Chloride Adduct Ions, [M + Cl]-, in Negative Ion Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2000**.

(89) Beller, H. R.; Tiemeier, K. Use of Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry to Detect Distinctive Indicators of in Situ RDX Transformation in Contaminated Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **2002**.

(90) Song, L.; Dykstra, A. B.; Yao, H.; Bartmess, J. E. Ionization Mechanism of Negative Ion-Direct Analysis in Real Time: A Comparative Study with Negative Ion-Atmospheric Pressure Photoionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**.

(91) Gapeev, A.; Sigman, M.; Yinon, J. Liquid Chromatography/Mass Spectrometric Analysis of Explosives: RDX Adduct Ions. *RAPID Commun. MASS Spectrom. Rapid Commun. Mass Spectrom* **2003**, *17*, 943–948.

(92) Cotte-Rodríguez, I.; Cooks, R. G. Non-Proximate Detection of Explosives and Chemical Warfare Agent Simulants by Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry{. **2006**.

(93) Mathis, J. A.; Mccord, B. R. The Analysis of High Explosives by Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Multiplexed Detection of Negative Ion Adducts. *RAPID Commun. MASS Spectrom. Rapid Commun. Mass Spectrom* **2005**, *19*, 99–104.

(94) Gaiffe, G.; Bridoux, M. C.; Costanza, C.; Cole, R. B. A Systematic Tandem Mass Spectrometric Study of Anion Attachment for Improved Detection and Acidity Evaluation of Nitrogen-Rich Energetic Compounds. *J. Mass Spectrom.* **2018**, *53* (1), 21–29.

(95) Yinon, J.; McClellan, J. E.; Yost, R. A. Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry Collision-Induced Dissociation Study of Explosives in an Ion Trap Mass Spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11* (18), 1961–1970.

(96) Zhu, J.; Cole, R. B. Ranking of Gas-Phase Acidities and Chloride Affinities of Monosaccharides and Linkage Specificity in Collision-Induced Decompositions of Negative Ion Electrospray-Generated Chloride Adducts of Oligosaccharides. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2001**, *12* (11), 1193–1204.

(97) Cotte-Rodríguez, I.; Cooks, R. G. Non-Proximate Detection of Explosives and Chemical Warfare Agent Simulants by Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Chem. Commun.* **2006**, *0* (28), 2968–2970.

(98) Tachon, R.; Pichon, V.; Borgne, M. B. Le; Minet, J. J. Use of Porous Graphitic Carbon for the Analysis of Nitrate Ester, Nitramine and Nitroaromatic Explosives and by-Products by Liquid

Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionisation-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2007**.

(99) Holmgren, E.; Carlsson, H.; Goede, P.; Crescenzi, C. Determination and Characterization of Organic Explosives Using Porous Graphitic Carbon and Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2005**.

(100) Vigneau, O.; Machuron-Mandard, X. A LC-MS Method Allowing the Analysis of HMX and RDX Present at the Picogram Level in Natural Aqueous Samples without a Concentration Step. *Talanta* **2009**.

(101) Jiang, Y.; Cole, R. B. Oligosaccharide Analysis Using Anion Attachment in Negative Mode Electrospray Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**.

(102) Cai, Y.; Cole, R. B. Stabilization of Anionic Adducts in Negative Ion Electrospray Mass Spectrometry.

(103) Iupac. IUPAC Gold Book - Proton Affinity. **2014**.

(104) Blondel, C.; Cacciani, P.; Delsart, C.; Trainham, R. High-Resolution Determination of the Electron Affinity of Fluorine and Bromine Using Crossed Ion and Laser Beams. *Phys. Rev. A* **1989**, *40* (7), 3698–3701.

(105) Park, S.; Lee, J.; Cho, S. G.; Goh, E. M.; Lee, S.; Koh, S.-S.; Kim, J. Mass Spectrometric Analysis of Eight Common Chemical Explosives Using Ion Trap Mass Spectrometer. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34* (12), 3659–3664.

(106) and, F. A. A.; Ervin*, K. M. Collision-Induced Dissociation of HS-(HCN): Unsymmetrical Hydrogen Bonding in a Proton-Bound Dimer Anion†. **2005**.

(107) Martin, J. D. D.; Hepburn, J. W. Determination of Bond Dissociation Energies by Threshold Ion-Pair Production Spectroscopy: An Improved D0(HCl). *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (19), 8139.

(108) Hunter, E. P. L.; Lias, S. G. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2009**, *27* (3), 413.

(109) Peláez, R. J.; Blondel, C.; Delsart, C.; Drag, C. Pulsed Photodetachment Microscopy and the Electron Affinity of Iodine. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2009**, *42* (12), 125001.

(110) Taft, R. W.; Topsom, R. D. The Nature and Analysis of Substitutent Electronic Effects; Wiley-Blackwell, 2007; pp 1–83.

(111) Squires, R. R. Gas-Phase Thermochemical Properties of the Bicarbonate and Bisulfite Ions. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1992**, *117*, 565–600.

(112) and, Y. C.; Cole*, R. B. Stabilization of Anionic Adducts in Negative Ion Electrospray Mass Spectrometry. **2002**.

(113) Cai, Y.; Concha, M. C.; Murray, J. S.; Cole, R. B. Evaluation of the Role of Multiple Hydrogen Bonding in Offering Stability to Negative Ion Adducts in Electrospray Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, *13* (12), 1360–1369.

(114) Hubert C. Etude de La Détection et de l'identification d'explosifs Par Spectrométrie de Masse Haute Résolution « Orbitrap », Après Prélèvement d'échantillons Sur Substrats Solides : Développement et Évaluation Comparative de Méthodologies Analytiques Dédiées à l'expertise Judiciaire Dans Le Domaine Nucléaire., Université Pierre et Marie Curie, 2014.

(115) Woodin, R. L.; Bomse, D. S.; Beauchamp, J. L. Multiphoton Dissociation of Molecules with Low Power Continuous Wave Infrared Laser Radiation. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (10), 3248–3250.

(116) Feldhaus, J.; Arthur, J.; Hastings, J. B. X-Ray Free-Electron Lasers. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2005**, *38* (9), S799.

(117) Nurettin Demirdöven, †,§; Christopher M. Cheatum, †,∥; Hoi Sung Chung, †; Munira Khalil, †,⊥; Jasper Knoester, ‡ and; Andrei Tokmakoff*, †. Two-Dimensional Infrared Spectroscopy of Antiparallel β-Sheet Secondary Structure. **2004**.

(118) Little, D. P.; Speir, J. P.; Senko, M. W.; O'Connor, P. B.; McLafferty, F. W. Infrared Multiphoton Dissociation of Large Multiply Charged Ions for Biomolecule Sequencing. *Anal. Chem.* **1994**, *66* (18), 2809–2815.

(119) Polfer, N. C.; Oomens, J. Reaction Products in Mass Spectrometry Elucidated with Infrared Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**.

(120) Bagratashvili, V. N.; Letokhov, V. S.; Makarov, A. A.; Ryabov E. A. Multiple Photon IR Laser Photophysics and Photochemistry. V. *Laser Chem. 5* (2), 53–105.

(121) Oomens, J.; Sartakov, B. G.; Meijer, G.; von Helden, G. Gas-Phase Infrared Multiple Photon Dissociation Spectroscopy of Mass-Selected Molecular Ions. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2006.

(122) Brand, H. V; Rabie, R. L.; Funk, D. J.; Diaz-Acosta, I.; Pulay, P.; Lippert, T. K. Theoretical and Experimental Study of the Vibrational Spectra of the R-Tetrazocine (HMX). **2002**, 7.

(123) Luo, K. M.; Lin, S. H.; Chang, J. G.; Huang, T. H. Evaluations of Kinetic Parameters and Critical Runaway Conditions in the Reaction System of Hexamine-Nitric Acid to Produce RDX in a Non-Isothermal Batch Reactor. *J. Loss Prev. Process Ind.* **2002**.

(124) Reilly, J. P. Ultraviolet Photofragmentation of Biomolecular Ions. *Mass Spectrom. Rev.* **2009**.

(125) Laguna, M. T. R.; Medrano, R.; Plana, M. P.; Tarazona, M. P. Polymer Characterization by Size-Exclusion Chromatography with Multiple Detection. *J. Chromatogr. A* **2001**.

(126) Wesdemiotis, C.; Pingitore, F.; Polce, M. J.; Russell, V. M.; Kim, Y.; Kausch, C. M.; Connors, T. H.; Medsker, R. E.; Thomas, R. R. Characterization of a Poly(Fluorooxetane) and Poly(Fluorooxetane-Co-THF) by MALDI Mass Spectrometry, Size Exclusion Chromatography, and NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **2006**.

(127) Gruendling, T.; Guilhaus, M.; Barner-Kowollik, C. Fast and Accurate Determination of Absolute Individual Molecular Weight Distributions from Mixtures of Polymers via Size Exclusion Chromatography-Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6366–6374.

(128) Gruendling, T.; Weidner, S.; Falkenhagen, J.; Barner-Kowollik, C. Mass Spectrometry in Polymer Chemistry: A State-of-the-Art up-Date. **2010**.

(129) Zenobi, R. Ionization Processes and Detection in MALDI-MS of Polymers. In *Maldi Mass Spectrometry for Synthetic Polymer Analysis*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2009; pp 9–26.

(130) Karas, M.; Hillenkamp, F. Laser Desorption Ionization of Proteins with Molecular Masses Exceeding 10,000 Daltons. *Anal. Chem.* **1988**, *60* (20), 2299–2301.

(131) Tanaka, K.; Waki, H.; Ido, Y.; Akita, S.; Yoshida, Y.; Yoshida, T.; Matsuo, T. Protein and Polymer Analyses up to m/z 100 000 by Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom. 2* (8), 151–153.

(132) Wu, K. J.; Odom, R. W. Peer Reviewed: Characterizing Synthetic Polymers by MALDI MS. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (13), 456A–461A.

(133) Dempwolf, W.; Flakus, S.; Schmidt-Naake, G. Different Nitroxide-Capped Polystyrenes and

Their Behavior During an Analysis via MALDI-TOF Mass Spectrometry. *Macromol. Symp.* **2009**, *275–276* (1), 166–172.

(134) Gorman, C. B.; Petrie, R. J.; Genzer, J. Effect of Substrate Geometry on Polymer Molecular Weight and Polydispersity during Surface-Initiated Polymerization. *Macromolecules* **2008**, *41* (13), 4856–4865.

(135) Malanowski, P.; Huijser, S.; Scaltro, F.; van Benthem, R. A. T. M.; van der Ven, L. G. J.; Laven, J.; de With, G. Molecular Mechanism of Photolysis and Photooxidation of Poly(Neopentyl Isophthalate). *Polymer (Guildf).* **2009**, *50* (6), 1358–1368.

(136) Hanton, S. D.; Owens, K. G. MALDI MS Applications for Industrial Polymers. In *Maldi Mass Spectrometry for Synthetic Polymer Analysis*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2009; pp 267–288.

(137) Chuping, L.; and Lu, I.-C.; Chen, and H. H.; Hou-Yu, and L.; Sheng-Ping, and L.; Yuan-Tseh, and L.; Chi-Kung, and N. Formation of Metal-Related Ions in Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2016**, *27* (9), 1491–1498.

(138) Marie, A.; Fournier, F.; Tabet, J. C. Characterization of Synthetic Polymers by MALDI-TOF/MS: Investigation into New Methods of Sample Target Preparation and Consequence on Mass Spectrum Finger Print. *Anal. Chem.* **2000**.

(139) Wesdemiotis, C.; Solak, N.; Polce, M. J.; Dabney, D. E.; Chaicharoen, K.; Katzenmeyer, B. C. Fragmentation Pathways of Polymer Ions. *Mass Spectrom. Rev.* **2011**.

(140) Li, X.; Guo, L.; Casiano-Maldonado, M.; Zhang, D.; Wesdemiotis, C. Top-down Multidimensional Mass Spectrometry Methods for Synthetic Polymer Analysis. *Macromolecules*. 2011.

(141) Crotty, S.; Gerişlioğlu, S.; Endres, K. J.; Wesdemiotis, C.; Schubert, U. S. Polymer Architectures via Mass Spectrometry and Hyphenated Techniques: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2016**, *932*, 1–21.

(142) D'Alexandri, F. L.; Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N.; Katzin, A. M. Electrospray Ionization Mass Spectrometry Analysis of Polyisoprenoid Alcohols via Li+ Cationization. *Anal. Biochem.* **2006**, *355* (2), 189–200.

(143) Metwally, H.; McAllister, R. G.; Konermann, L. Exploring the Mechanism of Salt-Induced Signal Suppression in Protein Electrospray Mass Spectrometry Using Experiments and Molecular Dynamics Simulations. *Anal. Chem.* **2015**.

(144) Gruendling, T.; Hart-Smith, G.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. Enhanced Ionization in Electrospray Ionization Mass Spectrometry of Labile End-Group-Containing Polystyrenes Using Silver(I) Tetrafluoroborate as Doping Salt. *Macromolecules* **2008**.

(145) Davis, T. L. The Chemistry of Powder and Explosives. *The Chemistry of Powder and Explosives*. Angriff Press: Hollywood 1943.

(146) Arendale, W. F. Chemistry of Propellants Based on Chemically Cross-Linked Binders. *Advan. Chem. Ser.* **1969**, *No. 88*, 67–83.

(147) Mastrolia, E. J.; Klager, K. Solid Propellants Based on Polybutadiene Binders. *Advan. Chem. Ser.* **1969**, *No. 88*, 122–164.

(148) Frank J.Hendel. Review of Solid Propellants for Space Exploration. *NASA* **1965**.

(149) Mahoney, C. M.; Fahey, A. J.; Steffens, K. L.; Benner, B. A.; Lareau, R. T. Characterization of Composition C4 Explosives Using Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry and x-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (17), 7237–7248.

(150) Van Rooij, G. J.; Duursma, M. C.; De Koster, C. G.; Heeren, R. M. A.; Boon, J. J.; Wijnand Schuyl, P. J.; Van der Hage, E. R. E. Determination of Block Length Distributions of Poly(Oxypropylene) and Poly(Oxyethylene) Block Copolymers by MALDI-FTICR Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (5), 843–850.

(151) Nuwaysir, L. M.; Wilkins, C. L.; Simonsick, W. J. Analysis of Copolymers by Laser Desorption Fourier Transform Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1990**, *1* (1), 66–71.

(152) Williams, J. B.; Gusev, A. I.; Hercules, D. M. Characterization of Polyesters by Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry. *Macromolecules* **1997**, *9297* (97), 3781–3787.

(153) Fouquet, T.; Petersen, J.; Bomfim, J. A. S.; Bour, J.; Ziarelli, F.; Ruch, D.; Charles, L. Electrospray Tandem Mass Spectrometry Combined with Authentic Compound Synthesis for Structural Characterization of an Octamethylcyclotetrasiloxane Plasma Polymer. *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *313*, 58–67.

(154) Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (1), 53–59.

(155) Qi, Y.; Hempelmann, R.; Volmer, D. A. Two-Dimensional Mass Defect Matrix Plots for Mapping Genealogical Links in Mixtures of Lignin Depolymerisation Products. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408* (18), 4835–4843.

(156) Carré, V.; Schramm, S.; Aubriet, F. Study of a Complex Environmental Mixture by Electrospray Ionization and Laser Desorption Ionization High Resolution Mass Spectrometry: The Cigarette Smoke Aerosol. *AIMS Environ. Sci.* **2015**, *2* (3), 547–564.

(157) Jackson, A. T.; Williams, J. P.; Scrivens, J. H. Desorption Electrospray Ionisation Mass Spectrometry and Tandem Mass Spectrometry of Low Molecular Weight Synthetic Polymers. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**.

(158) Nefliu, M.; Venter, A.; Cooks, R. G. Desorption Electrospray Ionization and Electrosonic Spray Ionization for Solid- and Solution-Phase Analysis of Industrial Polymers. *Chem. Commun.* **2006**, No. 8, 888.

(159) Chernetsova, E. S.; Morlock, G. E.; Revelsky, I. A. DART Mass Spectrometry and Its Applications in Chemical Analysis. *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80* (3), 235–255.

(160) Shelley, J. T.; Wiley, J. S.; Chan, G. C. Y.; Schilling, G. D.; Ray, S. J.; Hieftje, G. M. Characterization of Direct-Current Atmospheric-Pressure Discharges Useful for Ambient Desorption/Ionization Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20* (5), 837–844.

(161) Song, L.; Dykstra, A. B.; Yao, H.; Bartmess, J. E. Ionization Mechanism of Negative Ion-Direct Analysis in Real Time: A Comparative Study with Negative Ion-Atmospheric Pressure Photoionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20* (1), 42–50.

(162) Rapid Screening for Melamine in Food Products http://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720003274en.pdf.

(163) Lee, P. J.; Ruel, A. M.; Balogh, M. P.; Young, P. B.; Burgess, J. A. Analysis of Vanilla Flavoured Food Products Using Atmospheric-Pressure Solids Analysis Probe. *Agro Food Ind. Hi. Tech.* **2010**, *21* (3 SUPPL.), 25–28.

(164) Cossoul, E.; Hubert-Roux, M.; Sebban, M.; Churlaud, F.; Oulyadi, H.; Afonso, C. Evaluation of Atmospheric Solid Analysis Probe Ionization Coupled to Ion Mobility Mass Spectrometry for Characterization of Poly(Ether Ether Ketone) Polymers. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *856*, 46–53.

(165) Zydel, F.; Smith, J. R.; Pagnotti, V. S.; Lawrence, R. J.; McEwen, C. N.; Capacio, B. R. Rapid Screening of Chemical Warfare Nerve Agent Metabolites in Urine by Atmospheric Solids Analysis Probe-Mass Spectroscopy (ASAP-MS). *Drug Test. Anal.* **2012**, *4* (3–4), 308–311.

(166) Jagerdeo, E.; Clark, J. A.; Leibowitz, J. N.; Reda, L. J. Rapid Analysis of Forensic Samples Using an Atmospheric Solid Analysis Probe Interfaced to a Linear Ion Trap Mass Spectrometer. *Rapid Commun.Mass Spectrom.* **2015**, *29* (1097–0231 (Electronic)), 205–212.

(167) Petucci, C.; Diffendal, J. Atmospheric Solids Analysis Probe: A Rapid Ionization Technique for Small Molecule Drugs. *J. Mass Spectrom.* **2008**, *43* (11), 1565–1568.

(168) Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F.; Montaudo, G. Structural Characterization of Multicomponent Copolyesters by Mass Spectrometry. *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 8666–8676.

(169) Lonfei, J.; Jingling, W.; Shuman, X. Mechanisms of Pyrolysis of Fluoropolymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1986**, *10* (2), 99–106.

(170) Madorskaya, L. Y.; Loginova, N. N.; Panshin, Y. A.; Lobanov, A. M. Role of End Groups in Polyvinylidene Fluoride. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1983**, *25* (10), 2490–2496.

(171) Myers, A. L.; Jobst, K. J.; Mabury, S. A.; Reiner, E. J. Using Mass Defect Plots as a Discovery Tool to Identify Novel Fluoropolymer Thermal Decomposition Products.

(172) Cody, R. B.; Fouquet, T. Paper Spray and Kendrick Mass Defect Analysis of Block and Random Ethylene Oxide/Propylene Oxide Copolymers. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *989*, 38–44.

(173) Sato, H.; Nakamura, S.; Teramoto, K.; Sato, T. Structural Characterization of Polymers by MALDI Spiral-TOF Mass Spectrometry Combined with Kendrick Mass Defect Analysis. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2014**.

(174) Schramm, S.; Carré, V.; Scheffler, J.-L.; Aubriet, F. Active and Passive Smoking – New Insights on the Molecular Composition of Different Cigarette Smoke Aerosols by LDI–FTICRMS. *Atmos. Environ.* **2014**, *92*, 411–420.

(175) Lerno, L. A.; German, J. B.; Lebrilla, C. B. Method for the Identification of Lipid Classes Based on Referenced Kendrick Mass Analysis. *Anal. Chem.* **2010**.

(176) Fouquet, T.; Mertz, G.; Delmée, M.; Becker, C.; Bardon, J.; Sato, H. The Definitive Evidence of a Plasma Copolymerization of Alkyl and Perfluorinated Acrylates Using High Resolution Mass Spectrometry and Mass Defect Analysis. *Plasma Process. Polym. 13* (9), 862–868.

(177) Kendrick, E. A Mass Scale Based on CH2 = 14.0000 for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds. *Anal. Chem.* **1963**, *35* (13), 2146–2154.

(178) Stenson, A. C.; Landing, W. M.; Marshall, A. G.; Cooper, W. T. Ionization and Fragmentation of Humic Substances in Electrospray Ionization Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (17), 4397–4409.

(179) Fouquet, T.; Sato, H. Convenient Visualization of High-Resolution Tandem Mass Spectra of Synthetic Polymer Ions Using Kendrick Mass Defect Analysis - The Case of Polysiloxanes. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2016.

(180) Fouquet Thierry N. J.and Cody, R. B. and O. Y. and K. S. and O. H. and S. H. On the Kendrick Mass Defect Plots of Multiply Charged Polymer Ions: Splits, Misalignments, and How to Correct Them. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, *29* (8), 1611–1626.

(181) Kujawinski, E. B.; Behn, M. D. Automated Analysis of Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra of Natural Organic Matter. *Anal. Chem.* **2006**, *78* (13), 4363–4373.

(182) Grinhut, T.; Lansky, D.; Gaspar, A.; Hertkorn, N.; Schmitt-Kopplin, P.; Hadar, Y.; Chen, Y. Novel Software for Data Analysis of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra Applied to Natural Organic Matter. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2010**, *24* (19), 2831–2837.

(183) Sleighter, R. L.; Hatcher, P. G. The Application of Electrospray Ionization Coupled to Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry for the Molecular Characterization of Natural Organic Matter. *J. MASS Spectrom. J. Mass Spectrom* **2007**, *42*, 559–574.

(184) Romolo, F. S.; Cassioli, L.; Grossi, S.; Cinelli, G.; Russo, M. V. Surface-Sampling and Analysis of TATP by Swabbing and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Forensic Sci. Int.* **2013**.

(185) Gapeev, A.; Sigman, M.; Yinon, J. Liquid Chromatography/Mass Spectrometric Analysis of Explosives: RDX Adduct Ions. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, *17* (9), 943–948.

(186) Dzepina, K.; Mazzoleni, C.; Fialho, P.; China, S.; Zhang, B.; Owen, R. C.; Helmig, D.; Hueber, J.; Kumar, S.; Perlinger, J. A.; et al. Molecular Characterization of Free Tropospheric Aerosol Collected at the Pico Mountain Observatory: A Case Study with a Long-Range Transported Biomass Burning Plume. *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15* (9), 5047–5068.

(187) Baumgarten, B.; Marić, M.; Harvey, L.; Bridge, C. M. Preliminary Classification Scheme of Silicone Based Lubricants Using DART-TOFMS. *Forensic Chem.* **2018**.

(188) Maric, M.; Bridge, C. Characterizing and Classifying Water-Based Lubricants Using Direct Analysis in Real Time®-Time of Flight Mass Spectrometry. *Forensic Sci. Int.* **2016**.

(189) Gaiffe, G.; Cole, R. B.; Lacpatia, S.; Bridoux, M. C. *Characterization of Fluorinated Polymers by Atmospheric Solid Analysis Probe High Resolution Mass Spectrometry (ASAP/HRMS) Combined with Kendrick Mass Defect Analysis*; 2017.

(190) Causin, V. Polymers on the Crime Scene Forensic Analysis of Polymeric Trace Evidence.

# Annexes

Tableau S- 1 : Masses exactes des ions détectés sur le spectre de masse ASAP du PVDF

| ***m/z* experimental** | | **Formule chimique** | ***m/z* théorique** | **DBE** | **Δ (*m/z*) ppm** |
|---|---|---|---|---|---|
| Serie 1 | 623.0848 | $C_{19}H_{15}F_{20}$ | 623.0848 | 2.5 | 0.000 |
| | 751.1098 | $C_{23}H_{19}F_{24}$ | 751.1098 | 2.5 | 0.000 |
| | 879.1350 | $C_{27}H_{23}F_{28}$ | 879.1347 | 2.5 | 0.341 |
| | 1007.1600 | $C_{31}H_{27}F_{32}$ | 1007.1596 | 2.5 | 0.397 |
| | 1135.1849 | $C_{35}H_{31}F_{36}$ | 1135.1845 | 2.5 | 0.325 |
| | 1263.2099 | $C_{39}H_{35}F_{40}$ | 1263.2094 | 2.5 | 0.396 |
| | 1391.2349 | $C_{43}H_{39}F_{44}$ | 1391.2343 | 2.5 | 0.431 |
| | 1519.2597 | $C_{47}H_{43}F_{48}$ | 1519.2592 | 2.5 | 0.329 |
| | 1647.2848 | $C_{51}H_{47}F_{52}$ | 1647.2841 | 2.5 | 0.425 |
| | 1775.3092 | $C_{55}H_{51}F_{56}$ | 1775.3091 | 2.5 | 0.056 |
| | 1903.3336 | $C_{59}H_{55}F_{60}$ | 1903.3340 | 2.5 | -0.210 |
| Serie 2 | 687.0973 | $C_{21}H_{17}F_{22}$ | 687.0973 | 2.5 | 0.000 |
| | 815.1224 | $C_{25}H_{21}F_{26}$ | 815.1222 | 2.5 | 0.245 |
| | 943.1475 | $C_{29}H_{25}F_{30}$ | 943.1471 | 2.5 | 0.424 |
| | 1071.1724 | $C_{33}H_{29}F_{34}$ | 1071.1720 | 2.5 | 0.373 |
| | 1199.1976 | $C_{37}H_{33}F_{38}$ | 1199.1970 | 2.5 | 0.500 |
| | 1327.2225 | $C_{41}H_{37}F_{42}$ | 1327.2219 | 2.5 | 0.452 |
| | 1455.2473 | $C_{45}H_{41}F_{46}$ | 1455.2468 | 2.5 | 0.344 |
| | 1583.2721 | $C_{49}H_{45}F_{50}$ | 1583.2717 | 2.5 | 0.253 |
| | 1711.2968 | $C_{53}H_{49}F_{54}$ | 1711.2966 | 2.5 | 0.117 |
| | 1839.3212 | $C_{57}H_{53}F_{58}$ | 1839.3215 | 2.5 | -0.163 |
| | 1967.3458 | $C_{61}H_{57}F_{62}$ | 1967.3464 | 2.5 | -0.305 |
| Serie 3 | 637.1005 | $C_{20}H_{17}F_{20}$ | 637.1005 | 2.5 | 0.000 |
| | 765.1256 | $C_{24}H_{21}F_{24}$ | 765.1254 | 2.5 | 0.261 |
| | 893.1509 | $C_{28}H_{25}F_{28}$ | 893.1503 | 2.5 | 0.672 |
| | 1021.1759 | $C_{32}H_{29}F_{32}$ | 1021.1752 | 2.5 | 0.435 |
| | 1149.2006 | $C_{36}H_{33}F_{36}$ | 1149.2001 | 2.5 | 0.000 |
| | 1277.2251 | $C_{40}H_{37}F_{40}$ | 1277.2251 | 2.5 | -0.356 |
| | 1405.2495 | $C_{44}H_{41}F_{44}$ | 1405.2500 | 2.5 | -0.130 |
| | 1533.2747 | $C_{48}H_{45}F_{48}$ | 1533.2749 | 2.5 | -0.060 |
| | 1661.2997 | $C_{52}H_{49}F_{52}$ | 1661.2998 | 2.5 | 0.000 |
| | 1789.3247 | $C_{56}H_{53}F_{56}$ | 1789.3247 | 2.5 | 0.000 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Serie 4 | 701.1130 | $C_{22}H_{19}F_{22}$ | 701.1129 | 2.5 | 0.143 |
| | 829.1382 | $C_{26}H_{23}F_{26}$ | 829.1379 | 2.5 | 0.362 |
| | 957.1633 | $C_{30}H_{27}F_{30}$ | 957.1628 | 2.5 | 0.522 |
| | 1085.1881 | $C_{34}H_{31}F_{34}$ | 1085.1877 | 2.5 | 0.369 |
| | 1213.2128 | $C_{38}H_{35}F_{38}$ | 1213.2126 | 2.5 | 0.165 |
| | 1341.2374 | $C_{42}H_{39}F_{42}$ | 1341.2375 | 2.5 | -0.075 |
| | 1469.2621 | $C_{46}H_{43}F_{46}$ | 1469.2624 | 2.5 | -0.204 |
| | 1597.2872 | $C_{50}H_{47}F_{50}$ | 1597.2873 | 2.5 | -0.063 |
| | 1725.3123 | $C_{54}H_{51}F_{54}$ | 1725.3123 | 2.5 | 0.000 |
| | 1853.3363 | $C_{58}H_{55}F_{58}$ | 1853.3372 | 2.5 | -0.486 |

Tableau S- 2 : Mesures de masse précises des ions parents sélectionnés et de leurs ions fragments dans les expériences MS / MS CID sur les polymères fluorés

| Polymère | Ion parent | Formule chimique | Ion fragment (%) | Formule chimique |
|---|---|---|---|---|
| PVDF | 1007.1610 | $C_{31}H_{27}F_{32}$ | 987.1548 (100) | $C_{31}H_{26}F_{31}$ |
| | | | 967.1485 (21) | $C_{31}H_{25}F_{30}$ |
| | | | 825.1641 (100) | $C_{27}H_{26}F_{25}$ |
| | | | 805.1579 (21) | $C_{27}H_{25}F_{24}$ |
| | 1021.1772 | $C_{32}H_{29}F_{32}$ | 1001.1692 (100) | $C_{32}H_{28}F_{31}$ |
| | | | 981.1612 (31) | $C_{32}H_{27}F_{30}$ |
| | | | 961.1253 (16) | $C_{32}H_{26}F_{29}$ |
| | | | 941.1177 (10) | $C_{32}H_{25}F_{28}$ |
| | | | 921.1108 (3) | $C_{32}H_{24}F_{27}$ |
| | | | 839.1799 (28) | $C_{28}H_{28}F_{25}$ |
| | 1157.1907 | $C_{37}H_{32}F_{35}O$ | 1137.1841 (100) | $C_{37}H_{31}F_{34}O$ |
| | | | 1117.1771 (26) | $C_{37}H_{30}F_{33}O$ |
| | | | 1097.1708 (10) | $C_{37}H_{29}F_{32}O$ |
| | | | 1077.1644 (3) | $C_{37}H_{28}F_{31}O$ |
| Tecnoflon | 923.1065 | $C_{25}H_{21}F_{30}O_2$ | 903.1001 (90) | $C_{25}H_{20}F_{29}O_2$ |
| | | | 895.0752 (5) | $C_{24}H_{19}F_{30}O_2$ |
| | | | 883.0939 (29) | $C_{25}H_{19}F_{28}O_2$ |
| | | | 875.0680 (2) | $C_{24}H_{18}F_{29}O_2$ |
| | | | 863.0879 (35) | $C_{25}H_{18}F_{27}O_2$ |
| | | | 843.0815 (100) | $C_{25}H_{17}F_{26}O_2$ |
| | | | 823.0751 (18) | $C_{25}H_{16}F_{26}O_2$ |
| | | | 821.0766 (2) | $C_{23}H_{16}F_{27}O$ |
| | 557.0772 | $C_{17}H_{14}F_{17}O$ | 537.0710 (100) | $C_{17}H_{13}F_{16}O$ |
| | | | 517.0647 (26) | $C_{17}H_{12}F_{15}O$ |
| | | | 467.0489 (27) | $C_{13}H_{10}F_{15}O$ |
| | | | 437.0382 (26) | $C_{12}H_8F_{15}$ |
| | | | 417.0319 (53) | $C_{12}H_7F_{14}$ |
| | | | 403.0362 (16) | $C_{11}H_8F_{13}O$ |
| | | | 189.0330 (46) | $C_6H_6F_5O$ |
| Viton A | 871.1680 | $C_{28}H_{28}F_{25}O_2$ | 851.1680 (100) | $C_{28}H_{27}F_{24}O_2$ |
| | | | 831.1556 (24) | $C_{28}H_{26}F_{23}O_2$ |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 811.1494 (32) | $C_{28}H_{25}F_{22}O_2$ |
| | | | 791.1431 (23) | $C_{28}H_{24}F_{21}O_2$ |
| | | | 771.1369 (5) | $C_{28}H_{23}F_{20}O_2$ |
| | | | 751.1306 (4) | $C_{28}H_{22}F_{19}O_2$ |
| | | | 731.1254 (3) | $C_{28}H_{21}F_{18}O_2$ |
| | | | 658.1355 (3) | $C_{25}H_{22}F_{16}O_2$ |
| | 555.1154 | $C_{18}H_{19}F_{16}O$ | 535.1095 (100) | $C_{18}H_{18}F_{15}O$ |
| | | | 515.1035 (17) | $C_{18}H_{17}F_{14}O$ |
| | | | 495.0975 (5) | $C_{18}H_{16}F_{13}O$ |
| | | | 395.0650 (15) | $C_{10}H_{12}F_{13}O$ |
| | | | 317.0570 (14) | $C_{10}H_{10}F_9O$ |
| | | | 189.0325 (10) | $C_6H_6F_5O$ |

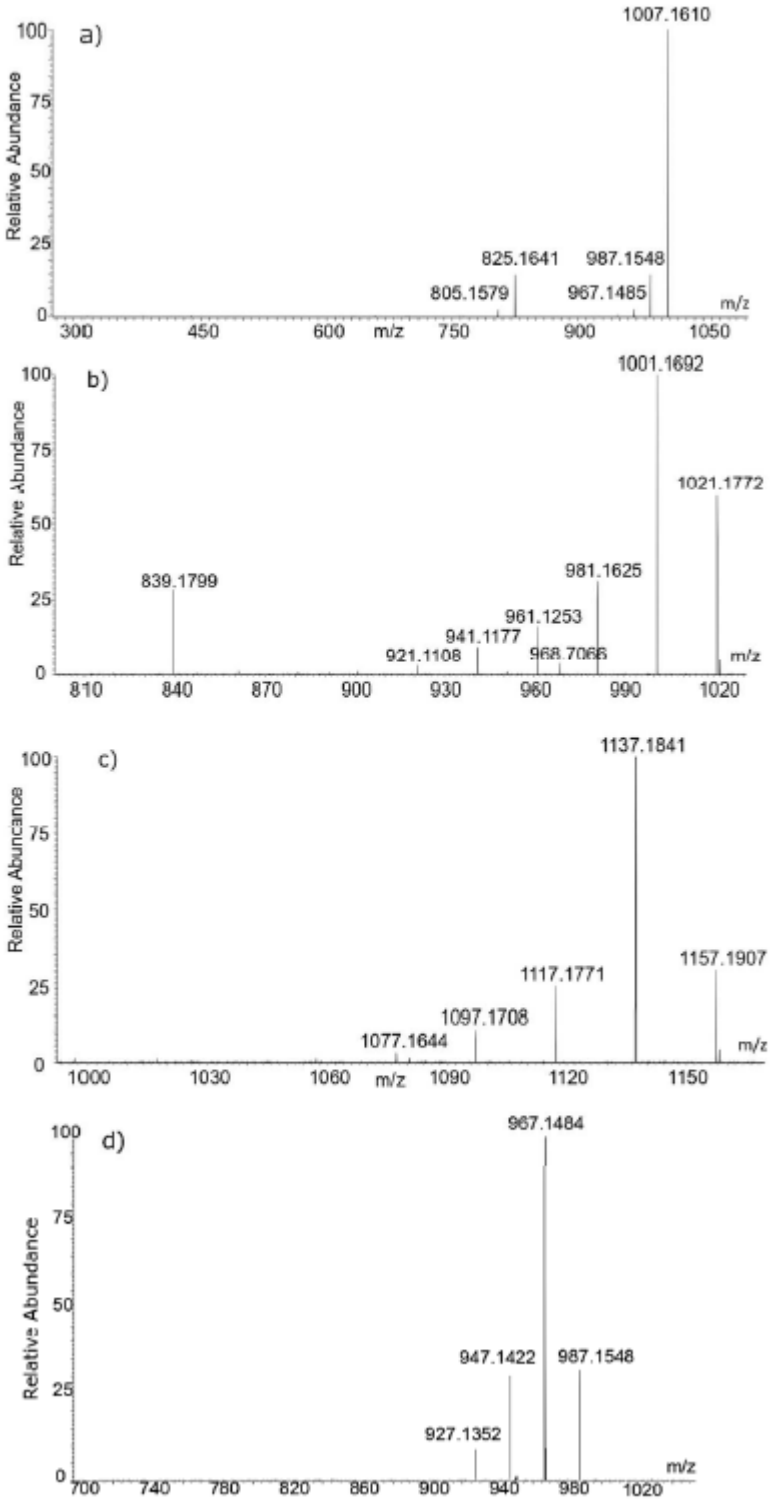



Figure S-1 : spectres de masse MS/MS CID en mode positif de 3 ions précurseurs du PVDF : *m/z* 1007 a), *m/z* 1021 b), *m/z* 1157 c) et spectres de masse $MS^3$ CID sur les ions à *m/z* 1007 et 987 d)

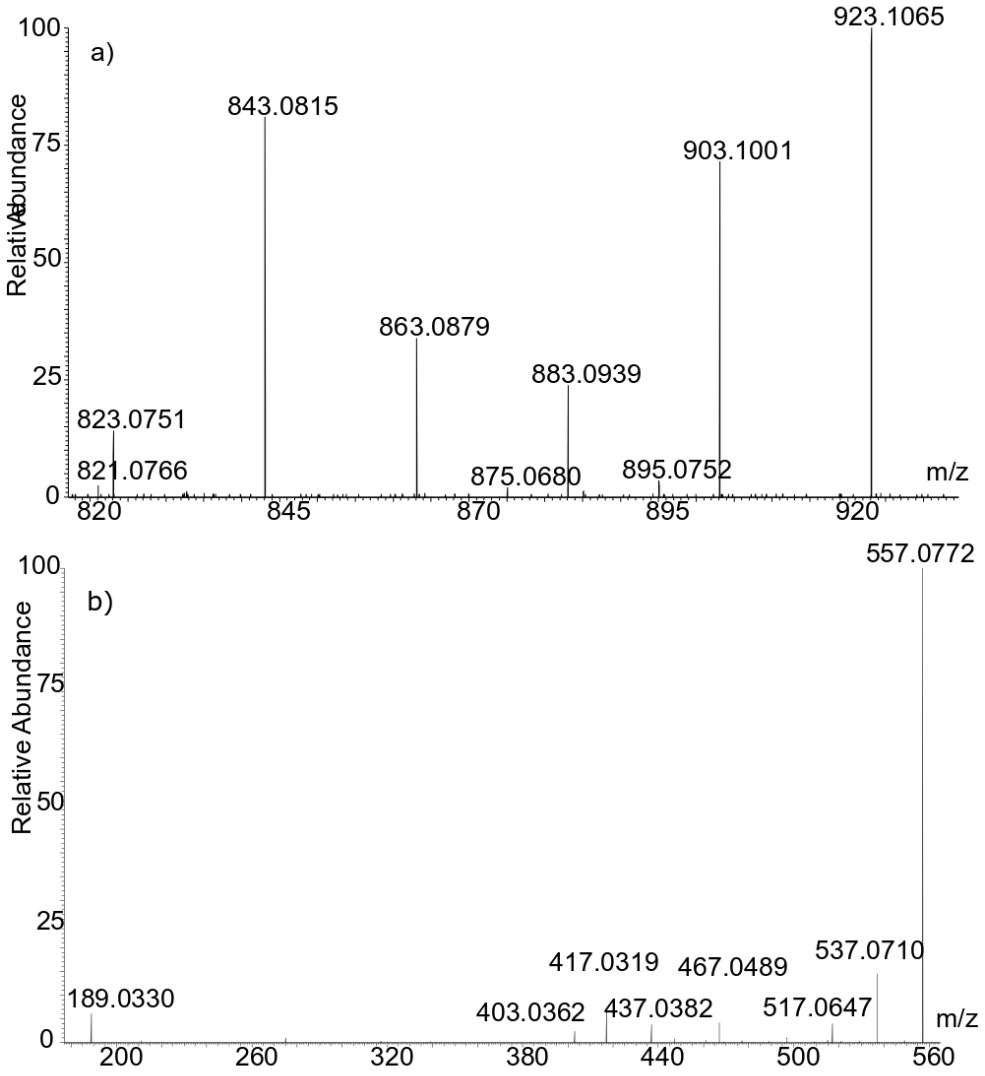



Figure S-2 : spectres de masse MS/MS CID en mode positif de 2 ions précurseurs du Tecnoflon : *m/z* 923 a) et *m/z* 557 b)

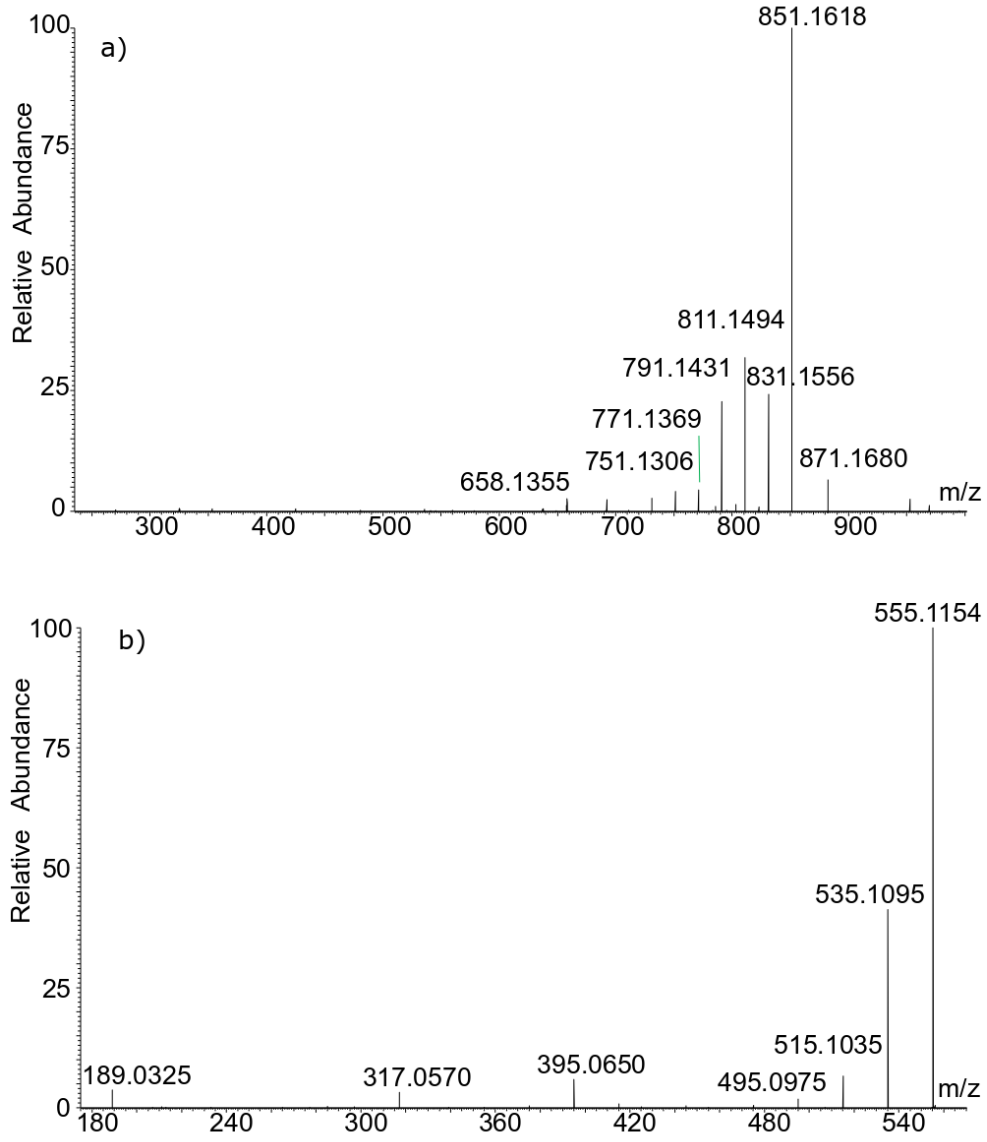



Figure S- 3 : spectres de masse MS/MS CID en mode positif de 2 ions précurseurs du Viton A : *m/z* 871 a) et *m/z* 555 b)

Tableau S-3 : identification des rangs d'adéquation des polymères constituants les échantillons

| Numéro échantillon | ID | Categorie | Types | PE | PP | PS | PAN | PAA | PMMA | PGA | PLA | PCL | PHB | PHV | PHBV | PET | PBT | P_bisA | Psul | PEG | PPG | PVC | PVDC | PVF | PVDF | PTFE | CTFE | HFP | PIB | PIP | PB | MDI | PBA |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | AcryloBut | not_explo | standards | 25 | 25 | 29 | 19 | 11 | 17 | 6 | 11 | 22 | 14 | 17 | 20 | 8 | 12 | 19 | 13 | 26 | 30 | 4 | 2 | 21 | 7 | 1 | 5 | 3 | 25 | 28 | 27 | 11 | 17 |
| 2 | Bougie | not_explo | standards | 30 | 30 | 23 | 19 | 11 | 16 | 12 | 11 | 27 | 21 | 16 | 8 | 8 | 16 | 8 | 9 | 25 | 22 | 5 | 5 | 18 | 18 | 1 | 3 | 2 | 30 | 26 | 24 | 20 | 16 |
| 55 | PMMA_500 | not_explo | standards | 14 | 14 | 23 | 27 | 14 | 30 | 5 | 14 | 24 | 21 | 30 | 23 | 8 | 20 | 17 | 16 | 25 | 18 | 2 | 4 | 26 | 14 | 6 | 3 | 1 | 14 | 7 | 15 | 20 | 30 |
| 56 | PMMA_1000 | not_explo | standards | 17 | 17 | 23 | 27 | 12 | 30 | 1 | 12 | 25 | 19 | 30 | 22 | 3 | 20 | 13 | 14 | 26 | 21 | 3 | 6 | 24 | 6 | 7 | 8 | 4 | 17 | 9 | 12 | 18 | 30 |
| 57 | PPG_1000 | not_explo | standards | 25 | 25 | 27 | 18 | 11 | 21 | 4 | 11 | 29 | 16 | 21 | 14 | 9 | 14 | 25 | 7 | 29 | 30 | 9 | 7 | 15 | 7 | 1 | 4 | 2 | 25 | 18 | 26 | 14 | 21 |
| 58 | PPG_1000 | not_explo | standards | 14 | 14 | 28 | 23 | 22 | 22 | 7 | 22 | 25 | 24 | 22 | 10 | 16 | 10 | 29 | 7 | 27 | 30 | 7 | 7 | 16 | 14 | 7 | 8 | 7 | 14 | 26 | 22 | 7 | 22 |
| 59 | PPG_1000 | not_explo | standards | 9 | 9 | 27 | 17 | 25 | 22 | 6 | 25 | 26 | 23 | 22 | 17 | 22 | 13 | 29 | 13 | 29 | 30 | 6 | 6 | 15 | 6 | 6 | 13 | 6 | 9 | 22 | 15 | 13 | 22 |
| 60 | PEG_PPG_PEG | not_explo | standards | 21 | 21 | 30 | 18 | 10 | 24 | 6 | 10 | 28 | 14 | 24 | 17 | 11 | 12 | 15 | 8 | 27 | 29 | 1 | 4 | 16 | 7 | 2 | 3 | 5 | 21 | 26 | 25 | 13 | 24 |
| 61 | Bougie | not_explo | standards | 30 | 30 | 23 | 20 | 11 | 20 | 12 | 11 | 24 | 21 | 20 | 7 | 14 | 8 | 6 | 14 | 25 | 22 | 3 | 3 | 11 | 16 | 1 | 5 | 4 | 30 | 27 | 26 | 15 | 20 |
| 80 | Bougie | not_explo | standards | 30 | 30 | 25 | 14 | 13 | 19 | 11 | 13 | 26 | 21 | 19 | 10 | 6 | 19 | 8 | 7 | 27 | 23 | 1 | 4 | 10 | 15 | 4 | 4 | 5 | 30 | 22 | 24 | 20 | 19 |
| 3 | PEP_500 | explo | pre_explo | 16 | 16 | 26 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 18 | 24 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 1 | 19 | 7 | 2 | 5 | 3 | 16 | 25 | 27 | 17 | 24 |
| 4 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 26 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 18 | 24 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 3 | 2 | 19 | 7 | 1 | 5 | 4 | 17 | 25 | 27 | 14 | 24 |
| 5 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 18 | 24 | 19 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 3 | 20 | 7 | 1 | 5 | 2 | 17 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 6 | PEP_500 | explo | pre_explo | 18 | 18 | 26 | 21 | 10 | 24 | 6 | 10 | 29 | 15 | 24 | 19 | 8 | 13 | 12 | 11 | 27 | 30 | 4 | 2 | 20 | 7 | 3 | 5 | 1 | 18 | 25 | 28 | 14 | 24 |
| 7 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 26 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 18 | 24 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 3 | 19 | 7 | 1 | 5 | 2 | 17 | 25 | 27 | 14 | 24 |
| 8 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 28 | 18 | 24 | 19 | 8 | 14 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 2 | 20 | 7 | 1 | 5 | 3 | 17 | 25 | 26 | 13 | 24 |
| 9 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 18 | 24 | 20 | 7 | 14 | 12 | 11 | 28 | 30 | 4 | 3 | 19 | 8 | 1 | 5 | 2 | 17 | 25 | 26 | 13 | 24 |
| 10 | PEP_500 | explo | pre_explo | 16 | 16 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 18 | 24 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 3 | 19 | 7 | 1 | 5 | 2 | 16 | 25 | 26 | 17 | 24 |
| 11 | PEP_500 | explo | pre_explo | 18 | 18 | 26 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 15 | 24 | 20 | 7 | 14 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 2 | 19 | 8 | 3 | 5 | 1 | 18 | 25 | 27 | 13 | 24 |
| 12 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 18 | 24 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 3 | 1 | 19 | 7 | 2 | 5 | 4 | 17 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 13 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 26 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 28 | 18 | 24 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 2 | 19 | 7 | 1 | 5 | 3 | 17 | 25 | 27 | 14 | 24 |
| 14 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 18 | 24 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 3 | 19 | 7 | 1 | 5 | 2 | 17 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 15 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 28 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 27 | 18 | 24 | 19 | 8 | 13 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 1 | 20 | 7 | 2 | 5 | 3 | 17 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 16 | PEP_500 | explo | pre_explo | 15 | 15 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 28 | 18 | 24 | 19 | 8 | 17 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 2 | 20 | 7 | 1 | 5 | 3 | 15 | 25 | 26 | 16 | 24 |
| 17 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 28 | 18 | 24 | 20 | 8 | 14 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 2 | 19 | 7 | 1 | 5 | 3 | 17 | 25 | 26 | 13 | 24 |
| 18 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 28 | 18 | 24 | 20 | 7 | 14 | 12 | 11 | 29 | 30 | 4 | 1 | 19 | 8 | 2 | 5 | 3 | 17 | 25 | 26 | 13 | 24 |
| 19 | PEP_500 | explo | pre_explo | 18 | 18 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 15 | 24 | 19 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 2 | 20 | 7 | 3 | 5 | 2 | 18 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 20 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 10 | 25 | 6 | 10 | 28 | 18 | 25 | 20 | 7 | 14 | 12 | 11 | 29 | 30 | 4 | 3 | 19 | 8 | 2 | 5 | 1 | 17 | 22 | 26 | 13 | 25 |
| 21 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 29 | 18 | 25 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 1 | 19 | 7 | 2 | 5 | 3 | 17 | 22 | 26 | 14 | 25 |
| 22 | PEP_500 | explo | pre_explo | 15 | 15 | 27 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 29 | 18 | 25 | 20 | 8 | 16 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 1 | 19 | 7 | 2 | 5 | 3 | 15 | 22 | 26 | 17 | 25 |
| 23 | PEP_500 | explo | pre_explo | 15 | 15 | 27 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 29 | 18 | 25 | 20 | 8 | 16 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 3 | 19 | 7 | 1 | 5 | 2 | 15 | 22 | 26 | 17 | 25 |
| 24 | PEP_500 | explo | pre_explo | 16 | 16 | 29 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 29 | 18 | 25 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 27 | 30 | 4 | 3 | 19 | 7 | 1 | 5 | 2 | 16 | 22 | 26 | 17 | 25 |
| 25 | PEP_500 | explo | pre_explo | 15 | 15 | 27 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 29 | 18 | 25 | 20 | 8 | 17 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 3 | 19 | 7 | 1 | 5 | 2 | 15 | 22 | 26 | 16 | 25 |
| 26 | PEP_500 | explo | pre_explo | 14 | 14 | 29 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 28 | 18 | 25 | 19 | 8 | 16 | 15 | 9 | 27 | 30 | 4 | 2 | 20 | 7 | 1 | 5 | 3 | 14 | 22 | 26 | 17 | 25 |
| 27 | PEP_500 | explo | pre_explo | 14 | 14 | 27 | 22 | 11 | 25 | 6 | 11 | 28 | 18 | 25 | 20 | 8 | 16 | 15 | 9 | 29 | 30 | 3 | 2 | 19 | 7 | 1 | 5 | 4 | 14 | 21 | 26 | 17 | 25 |
| 28 | PEP_500 | explo | pre_explo | 14 | 14 | 28 | 22 | 11 | 25 | 6 | 11 | 29 | 18 | 25 | 19 | 8 | 16 | 15 | 9 | 27 | 30 | 4 | 3 | 20 | 7 | 1 | 5 | 2 | 14 | 21 | 26 | 17 | 25 |
| 29 | PEP_500 | explo | pre_explo | 14 | 14 | 27 | 22 | 11 | 25 | 6 | 11 | 29 | 18 | 25 | 19 | 8 | 16 | 15 | 9 | 28 | 30 | 4 | 1 | 20 | 7 | 2 | 3 | 5 | 14 | 21 | 26 | 17 | 25 |
| 30 | PEP_500 | explo | pre_explo | 16 | 16 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 18 | 24 | 19 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 3 | 20 | 7 | 1 | 5 | 2 | 16 | 25 | 26 | 17 | 24 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 31 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 10 | 25 | 6 | 10 | 29 | 18 | 25 | 19 | 8 | 13 | 12 | 11 | 28 | 30 | 3 | 4 | 20 | 7 | 2 | 5 | 1 | 17 | 22 | 26 | 14 | 25 |
| 32 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 18 | 24 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 3 | 4 | 19 | 7 | 1 | 5 | 2 | 17 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 33 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 10 | 25 | 6 | 10 | 28 | 18 | 25 | 20 | 8 | 14 | 12 | 11 | 29 | 30 | 2 | 4 | 19 | 7 | 1 | 5 | 3 | 17 | 22 | 26 | 13 | 25 |
| 34 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 28 | 18 | 24 | 20 | 8 | 13 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 3 | 19 | 7 | 1 | 5 | 2 | 17 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 35 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 10 | 24 | 6 | 10 | 28 | 18 | 24 | 20 | 8 | 13 | 12 | 11 | 29 | 30 | 4 | 3 | 20 | 7 | 1 | 5 | 2 | 17 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 36 | PEP_500 | explo | pre_explo | 19 | 19 | 27 | 21 | 11 | 24 | 6 | 11 | 29 | 15 | 24 | 20 | 8 | 12 | 13 | 9 | 28 | 30 | 4 | 3 | 19 | 8 | 2 | 5 | 1 | 19 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 37 | PEP_500 | explo | pre_explo | 21 | 21 | 27 | 18 | 10 | 24 | 6 | 10 | 28 | 15 | 24 | 17 | 8 | 13 | 12 | 11 | 29 | 30 | 4 | 3 | 16 | 7 | 2 | 5 | 1 | 21 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 38 | PEP_500 | explo | pre_explo | 20 | 20 | 27 | 21 | 10 | 24 | 6 | 10 | 28 | 15 | 24 | 16 | 8 | 13 | 12 | 11 | 29 | 30 | 4 | 3 | 17 | 7 | 3 | 5 | 1 | 20 | 25 | 26 | 14 | 24 |
| 39 | PEP_500 | explo | pre_explo | 18 | 18 | 27 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 29 | 15 | 25 | 19 | 8 | 13 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 2 | 20 | 7 | 1 | 5 | 3 | 18 | 22 | 26 | 14 | 25 |
| 40 | PEP_500 | explo | pre_explo | 15 | 15 | 27 | 21 | 10 | 25 | 6 | 10 | 28 | 18 | 25 | 19 | 7 | 17 | 12 | 11 | 29 | 30 | 4 | 1 | 20 | 8 | 2 | 5 | 3 | 15 | 22 | 26 | 16 | 25 |
| 41 | PEP_500 | explo | pre_explo | 15 | 15 | 27 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 29 | 18 | 25 | 20 | 8 | 17 | 12 | 9 | 28 | 30 | 3 | 1 | 19 | 7 | 2 | 6 | 4 | 15 | 22 | 26 | 16 | 25 |
| 42 | PEP_500 | explo | pre_explo | 15 | 15 | 27 | 22 | 11 | 25 | 6 | 11 | 28 | 18 | 25 | 20 | 7 | 17 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 2 | 19 | 8 | 2 | 5 | 3 | 15 | 21 | 26 | 16 | 25 |
| 43 | PEP_500 | explo | pre_explo | 15 | 15 | 27 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 29 | 18 | 25 | 20 | 8 | 17 | 12 | 9 | 28 | 30 | 4 | 3 | 19 | 7 | 1 | 5 | 2 | 15 | 22 | 26 | 16 | 25 |
| 44 | PEP_500 | explo | pre_explo | 15 | 15 | 27 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 28 | 18 | 25 | 20 | 8 | 16 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 2 | 19 | 8 | 1 | 5 | 3 | 15 | 22 | 26 | 17 | 25 |
| 45 | PEP_500 | explo | pre_explo | 15 | 15 | 27 | 21 | 10 | 25 | 6 | 10 | 28 | 18 | 25 | 20 | 8 | 17 | 12 | 11 | 29 | 30 | 4 | 2 | 19 | 7 | 1 | 5 | 3 | 15 | 22 | 26 | 16 | 25 |
| 46 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 28 | 18 | 25 | 20 | 8 | 14 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 3 | 19 | 7 | 2 | 5 | 1 | 17 | 22 | 26 | 13 | 25 |
| 47 | PEP_500 | explo | pre_explo | 17 | 17 | 27 | 21 | 11 | 25 | 6 | 11 | 28 | 18 | 25 | 20 | 7 | 14 | 12 | 9 | 29 | 30 | 4 | 3 | 19 | 8 | 2 | 5 | 1 | 17 | 22 | 26 | 13 | 25 |
| 51 | PG2 | explo | pre_explo | 30 | 30 | 25 | 7 | 16 | 21 | 9 | 16 | 27 | 12 | 21 | 8 | 14 | 14 | 11 | 6 | 26 | 23 | 3 | 1 | 10 | 18 | 4 | 2 | 5 | 30 | 24 | 23 | 18 | 21 |
| 52 | SEMTEX_10 | explo | pre_explo | 30 | 30 | 22 | 18 | 11 | 21 | 6 | 11 | 24 | 14 | 21 | 16 | 7 | 13 | 12 | 9 | 25 | 23 | 4 | 3 | 17 | 8 | 2 | 1 | 5 | 30 | 27 | 26 | 15 | 21 |
| 53 | SEMTEX_H | explo | pre_explo | 30 | 30 | 24 | 18 | 11 | 21 | 6 | 11 | 27 | 13 | 21 | 16 | 7 | 14 | 12 | 9 | 26 | 22 | 4 | 2 | 15 | 8 | 3 | 1 | 5 | 30 | 26 | 23 | 18 | 21 |
| 54 | PLA_NP | explo | pre_explo | 29 | 29 | 30 | 18 | 11 | 21 | 7 | 11 | 26 | 15 | 21 | 17 | 6 | 13 | 12 | 8 | 25 | 24 | 4 | 1 | 16 | 9 | 2 | 3 | 5 | 29 | 22 | 23 | 14 | 21 |
| 71 | SEMTEX_10 | explo | pre_explo | 30 | 30 | 25 | 18 | 12 | 21 | 7 | 12 | 27 | 16 | 21 | 13 | 6 | 14 | 9 | 8 | 26 | 23 | 4 | 1 | 15 | 10 | 2 | 3 | 5 | 30 | 24 | 22 | 17 | 21 |
| 72 | SEMTEX_10 | explo | pre_explo | 30 | 30 | 25 | 13 | 10 | 19 | 7 | 10 | 26 | 19 | 19 | 12 | 6 | 20 | 11 | 8 | 27 | 22 | 4 | 2 | 14 | 15 | 1 | 3 | 6 | 30 | 24 | 23 | 21 | 19 |
| 73 | SEMTEX_10 | explo | pre_explo | 30 | 30 | 25 | 17 | 10 | 21 | 6 | 10 | 27 | 17 | 21 | 13 | 7 | 14 | 12 | 8 | 26 | 22 | 4 | 1 | 15 | 11 | 2 | 3 | 5 | 30 | 24 | 23 | 18 | 21 |
| 74 | SEMTEX_H | explo | pre_explo | 30 | 30 | 27 | 18 | 10 | 21 | 6 | 10 | 26 | 13 | 21 | 16 | 7 | 14 | 12 | 11 | 25 | 22 | 4 | 1 | 17 | 10 | 2 | 3 | 5 | 30 | 24 | 23 | 15 | 21 |
| 75 | SEMTEX_H | explo | pre_explo | 30 | 30 | 27 | 21 | 11 | 20 | 6 | 11 | 26 | 15 | 20 | 17 | 7 | 13 | 12 | 9 | 25 | 22 | 4 | 2 | 17 | 8 | 1 | 3 | 5 | 30 | 24 | 23 | 14 | 20 |
| 76 | SEMTEX_H | explo | pre_explo | 30 | 30 | 25 | 20 | 11 | 20 | 6 | 11 | 26 | 13 | 20 | 21 | 8 | 14 | 12 | 9 | 24 | 22 | 4 | 2 | 16 | 7 | 3 | 1 | 5 | 30 | 27 | 23 | 15 | 20 |
| 77 | PLA_NP | explo | pre_explo | 29 | 29 | 30 | 21 | 10 | 20 | 7 | 10 | 26 | 15 | 20 | 17 | 6 | 13 | 12 | 8 | 25 | 24 | 4 | 1 | 16 | 11 | 2 | 3 | 5 | 29 | 22 | 23 | 14 | 20 |
| 78 | PLA_NP | explo | pre_explo | 29 | 29 | 30 | 18 | 11 | 21 | 6 | 11 | 26 | 15 | 21 | 17 | 7 | 13 | 12 | 9 | 25 | 24 | 4 | 2 | 16 | 8 | 1 | 3 | 5 | 29 | 22 | 23 | 14 | 21 |
| 79 | PLA_NP | explo | pre_explo | 29 | 29 | 30 | 18 | 11 | 21 | 7 | 11 | 26 | 15 | 21 | 17 | 6 | 13 | 12 | 9 | 25 | 24 | 4 | 1 | 16 | 8 | 2 | 3 | 5 | 29 | 22 | 23 | 14 | 21 |
| 81 | PG2 | explo | pre_explo | 30 | 30 | 23 | 6 | 11 | 21 | 2 | 11 | 26 | 15 | 21 | 12 | 5 | 14 | 7 | 4 | 24 | 25 | 3 | 8 | 18 | 13 | 9 | 1 | 16 | 30 | 27 | 22 | 18 | 21 |
| 82 | PG2 | explo | pre_explo | 30 | 30 | 22 | 6 | 15 | 21 | 2 | 15 | 26 | 17 | 21 | 10 | 8 | 11 | 12 | 3 | 25 | 24 | 5 | 7 | 13 | 16 | 4 | 1 | 10 | 30 | 27 | 23 | 18 | 21 |
| 83 | PG2 | explo | pre_explo | 30 | 30 | 23 | 9 | 13 | 21 | 3 | 13 | 26 | 18 | 21 | 6 | 4 | 10 | 15 | 2 | 26 | 24 | 5 | 7 | 11 | 16 | 8 | 1 | 14 | 30 | 27 | 22 | 17 | 21 |
| 48 | PG2 | explo | post_explo | 30 | 30 | 27 | 18 | 10 | 21 | 6 | 10 | 25 | 16 | 21 | 14 | 7 | 15 | 17 | 10 | 23 | 22 | 2 | 3 | 11 | 12 | 5 | 1 | 5 | 30 | 24 | 26 | 13 | 21 |
| 49 | PLA_NP | explo | post_explo | 30 | 30 | 27 | 18 | 9 | 21 | 6 | 9 | 24 | 13 | 21 | 17 | 7 | 15 | 14 | 11 | 23 | 22 | 1 | 3 | 13 | 10 | 5 | 2 | 4 | 30 | 25 | 26 | 16 | 21 |
| 50 | SEMTEX | explo | post_explo | 30 | 30 | 26 | 17 | 8 | 21 | 9 | 8 | 27 | 13 | 21 | 13 | 6 | 15 | 11 | 10 | 25 | 22 | 5 | 2 | 17 | 15 | 2 | 3 | 4 | 30 | 23 | 24 | 18 | 21 |
| 62 | PG2 | explo | post_explo | 30 | 30 | 26 | 17 | 7 | 21 | 11 | 7 | 27 | 12 | 21 | 16 | 8 | 15 | 10 | 9 | 25 | 22 | 2 | 1 | 13 | 14 | 4 | 5 | 3 | 30 | 23 | 24 | 18 | 21 |
| 63 | PG2 | explo | post_explo | 30 | 30 | 27 | 18 | 9 | 21 | 11 | 9 | 26 | 14 | 21 | 12 | 6 | 15 | 10 | 7 | 25 | 22 | 1 | 3 | 13 | 16 | 4 | 2 | 5 | 30 | 23 | 24 | 17 | 21 |
| 64 | PG2 | explo | post_explo | 30 | 30 | 27 | 21 | 11 | 15 | 7 | 11 | 26 | 17 | 15 | 19 | 7 | 18 | 17 | 8 | 25 | 22 | 1 | 5 | 9 | 12 | 4 | 2 | 4 | 30 | 23 | 24 | 20 | 15 |
| 65 | PLA_NP | explo | post_explo | 30 | 30 | 27 | 18 | 9 | 21 | 6 | 9 | 24 | 12 | 21 | 17 | 7 | 15 | 14 | 11 | 23 | 22 | 1 | 3 | 13 | 10 | 4 | 2 | 5 | 30 | 25 | 26 | 16 | 21 |
| 66 | PLA_NP | explo | post_explo | 30 | 30 | 27 | 17 | 8 | 20 | 9 | 8 | 25 | 14 | 20 | 17 | 6 | 15 | 13 | 10 | 24 | 22 | 1 | 5 | 12 | 11 | 4 | 2 | 3 | 30 | 23 | 26 | 21 | 20 |
| 67 | PLA_NP | explo | post_explo | 30 | 30 | 27 | 18 | 10 | 21 | 11 | 10 | 25 | 14 | 21 | 16 | 7 | 12 | 8 | 6 | 24 | 22 | 3 | 1 | 13 | 15 | 2 | 4 | 5 | 30 | 23 | 26 | 17 | 21 |
| 68 | SEMTEX | explo | post_explo | 30 | 30 | 27 | 18 | 13 | 21 | 10 | 13 | 26 | 9 | 21 | 15 | 6 | 14 | 8 | 7 | 25 | 22 | 5 | 1 | 13 | 17 | 3 | 5 | 2 | 30 | 23 | 24 | 16 | 21 |
| 69 | SEMTEX | explo | post_explo | 30 | 30 | 25 | 18 | 11 | 21 | 8 | 11 | 26 | 6 | 21 | 14 | 8 | 16 | 14 | 11 | 27 | 22 | 5 | 2 | 14 | 17 | 3 | 5 | 1 | 30 | 23 | 24 | 16 | 21 |
| 70 | SEMTEX | explo | post_explo | 30 | 30 | 25 | 21 | 7 | 21 | 8 | 7 | 27 | 12 | 21 | 15 | 10 | 14 | 16 | 9 | 26 | 22 | 4 | 3 | 11 | 14 | 3 | 5 | 3 | 30 | 23 | 24 | 21 | 21 |

# Script de la macro Excel

```
'comptage du nombre de points

Range("G13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "nb points"
Range("G14").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "int rel >seuil choisi"

Range("H13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=COUNTA(C[-5])-1"
nbdelignes = Evaluate("H13+18")
nbpoints = Evaluate("H13")


'définition des masses des atomes

Range("F2").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C"
Range("G2").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "12"
Range("F3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "H"
Range("G3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "1.007825"
Range("F4").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "O"
Range("G4").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "15.994915"
Range("F5").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "N"
Range("G5").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "14.003074"
Range("F6").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "S"
Range("G6").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "31.97207"
Range("F7").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Cl"
Range("G7").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "34.96885"
Range("F8").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "F"
Range("G8").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "18.99840"

'définition des masses des groupements
```

```
Range("I2").Select
Application.CutCopyMode = False
ActiveCell.FormulaR1C1 = "CH2"
Range("I3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C3H6O"
Range("I4").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C4H6"
Range("I5").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C8H8"
Range("I6").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C3H3N"
Range("J2").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-3]+2*R[1]C[-3]"
Range("J3").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=3*R[-1]C[-3]+6*RC[-3]+R[1]C[-3]"
Range("J4").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=4*R[-2]C[-3]+6*R[-1]C[-3]"
Range("J5").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=8*R[-3]C[-3]+8*R[-2]C[-3]"
Range("J6").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=3*R[-4]C[-3]+3*R[-3]C[-3]+R[-1]C[-3]"

Range("AL7").Select
Application.CutCopyMode = False
ActiveCell.FormulaR1C1 = "nom"
Range("AL8").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polyéthylène"
Range("AL9").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polypropylène"
Range("AL10").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polystyrène"
Range("AL11").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polyacrylonitrile"
Range("AL12").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(acide acrylique)"
Range("AL13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(méthyl méthacrylate)"
Range("AL14").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(acide glycolique)"
Range("AL15").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(acide lactique)"
Range("AL16").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polycaprolactone"
Range("AL17").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polyhydroxybutyrate"
Range("AL18").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polyhydroxyvalerate"
Range("AL19").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polyhydroxy(butyrate-co-valerate)"
Range("AL20").Select
```

```
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(ethylène terephtalate)"
Range("AL21").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(butylène terephtalate)"
Range("AL22").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polycarbonate dérivé du bisphénol A"
Range("AL23").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polysulfone"
Range("AL24").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(ethylèneglycol)"
Range("AL25").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(propylèneglycol)"
Range("AL26").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(chlorure de vinyle)"
Range("AL27").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(chlorure de vinylidène)"
Range("AL28").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(fluorure de vinyle)"
Range("AL29").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(fluorure de vinylidène)"
Range("AL30").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(tetrafluoroéthylène)"
Range("AL31").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(chlorotrifluoroéthylène)"
Range("AL32").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(hexafluoropropylène)"
Range("AL33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(isobutylène)"
Range("AL34").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(isoprène)"
Range("AL35").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "poly(butadiene)"
Range("AL36").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "4.4' diphenylméthane diisocyanate"
Range("AL37").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "polybutylene adipate"
Range("AM7").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "abréviation"
Range("AM8").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PE"
Range("AM9").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PP"
Range("AM10").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PS"
Range("AM11").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PAN"
Range("AM12").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PAA"
Range("AM13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PMMA"
Range("AM14").Select
```

```
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PGA"
Range("AM15").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PLA"
Range("AM16").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PCL"
Range("AM17").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PHB"
Range("AM18").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PHV"
Range("AM19").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PHBV"
Range("AM20").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PET"
Range("AM21").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PBT"
Range("AM22").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "P-bisA"
Range("AM23").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Psul"
Range("AM24").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PEG"
Range("AM25").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PPG"
Range("AM26").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PVC"
Range("AM27").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PVDC"
Range("AM28").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PVF"
Range("AM29").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PVDF"
Range("AM30").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PTFE"
Range("AM31").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "CTFE"
Range("AM32").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "HFP"
Range("AM33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PIB"
Range("AM34").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PIP"
Range("AM35").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PB"
Range("AM36").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "MDI"
Range("AM37").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "PBA"
Range("AN7").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "motif"
Range("AN8").Select
```

```
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C2H4"
Range("AN9").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C3H6"
Range("AN10").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C8H8"
Range("AN11").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C3H3N"
Range("AN12").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C3H4O2"
Range("AN13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C5H8O2"
Range("AN14").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C2H2O2"
Range("AN15").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C3H4O2"
Range("AN16").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C6H10O2"
Range("AN17").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C4H6O2"
Range("AN18").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C5H8O2"
Range("AN19").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C9H14O4"
Range("AN20").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C10H8O4"
Range("AN21").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C12H14O4"
Range("AN22").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C16H14O3"
Range("AN23").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C27H22O4S"
Range("AN24").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C2H4O"
Range("AN25").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C3H6O"
Range("AN26").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C2H3Cl"
Range("AN27").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C2H2Cl2"
Range("AN28").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C2H3F"
Range("AN29").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C2H2F2"
Range("AN30").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C2F4"
Range("AN31").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C2F3Cl"
Range("AN32").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "C3F6"
Range("AN33").Select
```

```
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "C4H8"
        Range("AN34").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "C5H8"
        Range("AN35").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "C4H6"
        Range("AN36").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "C20H20O4N2"
        Range("AN37").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "C10H16O4"
        Range("AO7").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "masse motifs"
```

**Exemple du polyethylene PE $C_2H_4$ :**

```
        Range("AO8").Select
       ActiveCell.FormulaR1C1 = "=2*R[-6]C[-34]+4*R[-5]C[-34]"


        'calcul des KMDs en fonction des différentes bases

        Range("D19").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = _
           "=ABS(TRUNC((RC[-3]*(TRUNC(R2C10)/R2C10)),0)-(RC[-
3]*(TRUNC(R2C10)/R2C10)))"


        'comptage de la fréquence d'apparition des différentes valeurs de KMD
calculées pour chaque m/z dans les différents intervalles

        Range("L19:L2019").Select
        Selection.FormulaArray = "=FREQUENCY(RC[-8]:R[" & nbpoints - 1 & "]C[-
8],RC[-1]:R[2000]C[-1])"


        'tracé des cartes de Kendrick en fonction de chaque base et en fonction de
l'intensité du pic

        ActiveSheet.Shapes.AddChart.Select
        ActiveChart.ChartType = xlBubble
        ActiveSheet.Shapes("Graphique 1").IncrementLeft 111.75
        ActiveSheet.Shapes("Graphique 1").IncrementTop -240.75
        ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries
        ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = "=Feuil1!$D$18"
        ActiveChart.SeriesCollection(1).XValues = "=Feuil1!$I$19:$I" & nbdelignes & ""
        ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = "=Feuil1!$D$19:$D" & nbdelignes & ""
        ActiveChart.SeriesCollection(1).BubbleSizes = "=Feuil1!$C$19:$C" & nbdelignes
& ""
           ActiveWindow.ScrollRow = 1
        ActiveChart.SeriesCollection(1).Select
        ActiveChart.ChartGroups(1).BubbleScale = 20
```

**'tracé des histogrammes représentant la fréquence d'apparition des KMDs dans les intervalles**

```
ActiveWindow.SmallScroll Down:=45
ActiveWindow.ScrollRow = 1
Range("Y3").Select
ActiveSheet.Shapes.AddChart.Select
ActiveChart.ChartType = xlColumnClustered
ActiveSheet.Shapes("Graphique 6").IncrementLeft 733.5
ActiveSheet.Shapes("Graphique 6").IncrementTop -224.25
ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries
ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = "=Feuil1!$L$17"
ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = "=Feuil1!$L$19:$L$2019"

Range("X19").Select
ActiveSheet.Shapes.AddChart.Select
ActiveChart.ChartType = xlColumnClustered
ActiveSheet.Shapes("Graphique 7").IncrementLeft 739.5
ActiveSheet.Shapes("Graphique 7").IncrementTop 10.5
ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries
ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = "=Feuil1!$M$17"
ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = "=Feuil1!$M$19:$M$2019"
ActiveWindow.ScrollRow = 2331
ActiveWindow.ScrollRow = 1
Range("X35").Select
ActiveSheet.Shapes.AddChart.Select
ActiveChart.ChartType = xlColumnClustered
ActiveSheet.Shapes("Graphique 8").IncrementLeft 613.5
ActiveSheet.Shapes("Graphique 8").IncrementTop 249
ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries
ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = "=Feuil1!$N$17"
ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = "=Feuil1!$N$19:$N$2019"
ActiveWindow.ScrollRow = 2331
ActiveWindow.ScrollRow = 1166
ActiveWindow.ScrollRow = 1
ActiveWindow.SmallScroll Down:=30
Range("X50").Select
ActiveSheet.Shapes.AddChart.Select
ActiveChart.ChartType = xlColumnClustered
ActiveSheet.Shapes("Graphique 9").IncrementLeft 611.25
ActiveSheet.Shapes("Graphique 9").IncrementTop 26.25
ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries
ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = "=Feuil1!$O$17"
ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = "=Feuil1!$O$19:$O$2019"
ActiveWindow.SmallScroll Down:=-7
ActiveWindow.ScrollRow = 2331
ActiveWindow.ScrollRow = 1
ActiveWindow.SmallScroll Down:=45
Range("X65").Select
```

```
ActiveSheet.Shapes.AddChart.Select
ActiveChart.ChartType = xlColumnClustered
ActiveSheet.Shapes("Graphique 10").IncrementLeft 611.25
ActiveSheet.Shapes("Graphique 10").IncrementTop 32.25
ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries
ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = "=Feuil1!$P$17"
ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = "=Feuil1!$P$19:$P$2019"
ActiveWindow.SmallScroll Down:=15
ActiveWindow.Zoom = 85
ActiveWindow.Zoom = 70
ActiveWindow.Zoom = 55
Range("AE17").Select
```

**'extraction des valeurs représentatives des séries exprimées dans chaque base : nombre d'intervalles vides, non vides, pourcentage représenté par les intervalles non vides par rapport au nombre total de points ; plus cette valeur est faible, plus les intervalles "utiles" sont peu nombreux et contiennent un grand nombre de points, i.e. la base utilisée pour le calcul du KMD est adaptée**

```
Range("AF6").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "nombre d'intervalles non vides"
Range("AF7").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "nombre d'intervalles vides"
Range("AF8").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "somme"
Range("AF9").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "% >0"
Range("AI6").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=COUNTIF(C[-23],"">0"")"
Range("AI7").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=COUNTIF(R[12]C[-23]:R[2012]C[-23],""=0"")"
Range("AI8").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM(C[-23])"
Range("AI9").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=(R[-3]C/R[-1]C)*100"
Range("AF6:AF9").Select
```

**'identification polymères les plus probables**

```
Range("BY18").Select
Range(Selection, Selection.End(xlToRight)).Select
Selection.Copy
ActiveWindow.SmallScroll ToRight:=31
Range("DM18").Select
ActiveSheet.Paste
ActiveWindow.ScrollColumn = 95
ActiveWindow.ScrollColumn = 88
```

```
ActiveWindow.ScrollColumn = 72
ActiveWindow.ScrollColumn = 53
ActiveWindow.ScrollColumn = 24
ActiveWindow.ScrollColumn = 13
ActiveWindow.ScrollColumn = 6
ActiveWindow.ScrollColumn = 2
ActiveWindow.ScrollColumn = 1
Range("AF21:AF24").Select
Application.CutCopyMode = False
Selection.Copy
ActiveWindow.ScrollColumn = 2
ActiveWindow.ScrollColumn = 13
ActiveWindow.ScrollColumn = 34
ActiveWindow.ScrollColumn = 71
ActiveWindow.ScrollColumn = 105
Range("DL19").Select
ActiveSheet.Paste
Columns("DL:DL").EntireColumn.AutoFit
Range("DM19").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=COUNTIF(C[-40],"">0"")"
Range("DM20").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=COUNTIF(C[-40],""=0"")"
Range("DM21").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM(C[-40])"
Range("DM22").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=(R[-3]C/R[-1]C)*100"
```

**'colorisation, mise en forme conditionnelle permettant d'identifier visuellement le polymère le plus à même de décrire l'échantillon**

```
Range("DM19:DM22").Select
Selection.AutoFill Destination:=Range("DM19:EP22"), Type:=xlFillDefault
Range("DM19:EP22").Select
Range("DM22:EP22").Select
Selection.FormatConditions.AddColorScale ColorScaleType:=3
Selection.FormatConditions(Selection.FormatConditions.Count).SetFirstPriority
Selection.FormatConditions(1).ColorScaleCriteria(1).Type = _
   xlConditionValueLowestValue
With Selection.FormatConditions(1).ColorScaleCriteria(1).FormatColor
   .Color = 8109667
   .TintAndShade = 0
End With
Selection.FormatConditions(1).ColorScaleCriteria(2).Type = _
   xlConditionValuePercentile
Selection.FormatConditions(1).ColorScaleCriteria(2).Value = 50
With Selection.FormatConditions(1).ColorScaleCriteria(2).FormatColor
   .Color = 8711167
   .TintAndShade = 0
End With
Selection.FormatConditions(1).ColorScaleCriteria(3).Type = _
   xlConditionValueHighestValue
```

```
    With Selection.FormatConditions(1).ColorScaleCriteria(3).FormatColor
        .Color = 7039480
        .TintAndShade = 0
    End With
    Range("DV30").Select

End Sub
```

## Script R

```
R version 3.5.0 Patched (2018-05-30 r74806) -- "Joy in Playing"

Copyright (C) 2018 The R Foundation for Statistical Computing

Platform: x86_64-w64-mingw32/x64 (64-bit)

R is free software and comes with ABSOLUTELY NO WARRANTY.

You are welcome to redistribute it under certain conditions.

Type 'license()' or 'licence()' for distribution details.

R is a collaborative project with many contributors.

Type 'contributors()' for more information and

'citation()' on how to cite R or R packages in publications.

Type 'demo()' for some demos, 'help()' for on-line help, or

'help.start()' for an HTML browser interface to help.

Type 'q()' to quit R.

[Workspace loaded from ~/.RData]

#Importation des packages nécessaires

> library(readr)

> library(FactoMineR)

> library(shiny)
```

```
> library(explor)

> library(ggplot2)

#Partant du fichier .csv avec séparateur virgule, on importe dans R les variables et leurs valeurs sous forme de base de données (BDD)

> BDD_TOUT<-read.table("C:/Users/Gabriel/Documents/Statistiques/BDD_Horizontalite_ACP.csv", ",", header=TRUE, row.names=1, check.names=FALSE)

#En reprenant la BDD importée précédemment, on réalise l'ACP sur les données centrées réduites (scale.unit) en précisant que les variables qualitatives supplémentaires se trouvent en colonnes 31 à 33 (quali.sup)

> ACP_TOUT=PCA(BDD_TOUT[1:33],scale.unit=TRUE, ncp=5, quali.sup=c(31:33), graph=T)

#On représente graphiquement sur deux axes (axes) les résultats obtenus lors de la réalisation de l'ACP

> plot.PCA(ACP_TOUT,axes=c(1,2))

#Le package explor permet d'ouvrir une fenêtre dans laquelle les résultats de l'ACP sont plus facilement manipulables (serveur local)

> explor(ACP_TOUT)



Listening on http://127.0.0.1:6858
```

# Publications et conférences

### Publications

Gaiffe G., Cole R. B., Lacpatia S., Bridoux M. C., Characterization of Fluorinated Polymers by Atmospheric-Solid-Analysis-Probe High-Resolution Mass Spectrometry (ASAP/SMHR) Combined with Kendrick-Mass-Defect Analysis, Anal. Chem., (2018), 90 (10), 6035–6042

Gaiffe G., Costanza C., Bridoux M., Cole R.B., A systematic tandem mass spectrometry study of anion attachment for improved detection and acidity evaluation of nitrogen-rich energetic compound, J. of mass spectrom. (2018) 53 (1); 21–29

D. Laniel, G. Weck, G. Gaiffe, G. Garbarino, P. Loubeyre, High-Pressure Synthesized Lithium Pentazolate Compound Metastable under Ambient Conditions, J. Phys. Chem. Lett., 2018, 9 (7), 1600–1604

### Conférences

Présentations orales

Gaiffe G., Cole R. B., Floch N., Bridoux M. C., DART-HRMS Kendrick Mass Defect Analysis applied to the sourcing of Plastic Bonded Explosives, American Society Mass Spectrometry conference, San Diego (2018)

Gaiffe G., Cole R. B., Lacpatia S., Bridoux M. C.,Characterization of a complex polymer mixture by Atmospheric Solid Analysis Probe (ASAP) Mass Spectrometry combined with Kendrick mass defect analysis, European Mass Spectrometry Conference, Sarrebrück (2018)

Communications sur poster

Gaiffe G., Lacpatia S., Cole R.B., Bridoux M., ASAP SMHR Characterization of energetic fluorinated compounds, American Society Mass Spectrometry conference, Indianapolis (2017)

Gaiffe G., Costanza C., Bridoux M., Cole R.B., Anion attachment for improved detection of energetic compound, International Mass Spectrometry Conference, Toronto (2016)

# Table des illustrations

Figure 1 : classification des substances explosives (d'après la référence [2]) ..... 14

Figure 2 : illustration de la complémentarité entre infrarouge et Raman ..... 18

Figure 3 : source electrospray ..... 24

Figure 4 : schéma de la source ASAP ..... 27

Figure 5 : source DART utilisée montrant le canon à hélium à gauche, l'entrée du spectromètre à droite et la zone d'introduction de l'échantillon au milieu ..... 28

Figure 6 : coupe spatiale selon les axes (x, y, z) d'un analyseur quadripolaire ..... 30

Figure 7 : coupe d'un quadripôle selon l'axe xy ..... 30

Figure 8 : Diagramme de stabilité d'un ion dans un quadripôle ..... 31

Figure 9 : cellule Orbitrap et trajectoire des ions (flèche rouge) ..... 33

Figure 10 : complémentarité des sources ESI et APCI ..... 36

Figure 11 : structure des 5 composés énergétiques étudiés : HMX, RDX, PETN, NG, R-salt ..... 41

Figure 12 : spectre ESI-MS du HMX montrant les pics correspondant à la molécule déprotonée $[HMX-H]^-$ à m/z 295, les adduits chlorés $[HMX+Cl]^-$ à m/z 331 et 333, et l'adduit nitré $[HMX+NO_3]^-$ à m/z 358 ..... 42

Figure 13 : spectre ESI-MS du RDX montrant les pics correspondant à la molécule déprotonée $[RDX-H]^-$ à m/z 221, l'adduit chloré $[RDX+Cl]^-$ à m/z 257, et l'adduit nitré $[RDX+NO_3]^-$ à m/z 284 ..... 42

Figure 14 : spectre ESI-MS de NG montrant les pics correspondant à la molécule déprotonée $[NG-H]^-$ à m/z 226, les adduits chlorés $[NG+Cl]^-$ à m/z 262 et 264, et l'adduit nitré $[NG+NO_3]^-$ à m/z 289 ..... 43

Figure 15 : spectre ESI-MS du PETN montrant les pics correspondant à la molécule déprotonée $[PETN-H]^-$ à m/z 315, l'adduit chloré $[PETN+Cl]^-$ à m/z 351, et l'adduit nitré $[PETN+NO_3]^-$ à m/z 378 . 43

Figure 16 : spectre ESI-MS du R-salt montrant les pics correspondant à la molécule déprotonée $[R-salt-H]^-$ à m/z 173 et les adduits chlorés $[R-salt+Cl]^-$ à m/z 209 et 211 ..... 44

Figure 17 : expérience de MS/MS CID sur $[HMX-H]^-$ (A) et $[RDX-H]^-$ (B) ..... 45

Figure 18 : mécanisme de fragmentation proposé pour le HMX (*m/z* 295) et le RDX (*m/z* 221) ..... 46

Figure 19 : expérience de MS/MS CID sur $[PETN-H]^-$ (A) et $[NG-H]^-$ (B) ..... 47

Figure 20 : rapport de l'intensité du signal pour les adduits anioniques par rapport à celui de la molécule déprotonée (A), intensité absolue du signal pour les adduits anioniques (B) ..... 49

Figure 21 : voies de dissociation possibles pour un adduit anionique menant à l'observation de l'anion $X^-$ ou de la molécule déprotonée $[M-H]^-$ ..... 50

Figure 22 : Spectres de masse ESI-MS/MS et diagrammes énergétiques associés pour la décomposition des adduits anioniques. (A), $[RDX + F]^-$ (*m/z* 241) menant à l'obtention de $[RDX-H]^-$

(favorisé ,*m/z* 221) sans $F^-$ (non observé). ()B, $[RDX + CN]^-$ (*m/z* 248) menant à l'obtention uniquement de $CN^-$ (*m/z* 26) sans $[RDX-H]^-$ (non détecté). (C), $[RDX + CH_3COO]^-$ (*m/z* 281) menant à l'obtention de $CH_3COO^-$ (favorisé, *m/z* 59) sans $[RDX-H]^-$, non observé. ..... 53

Figure 23 : spectre ESI-MS/MS du précurseur $[RDX+HCO_3]^-$ (*m/z* 283) montrant uniquement la formation de l'ion à *m/z* 239 par perte neutre de $CO_2$ ..... 54

Figure 24 : spectre ESI-MS/MS du précurseur $[HMX+Cl]^-$ (*m/z* 331) montrant l'obtention de fragments chlorés aux masses 257, 183 et 109 obtenu sur un spectromètre de type FT-ICR ..... 58

Figure 25 : mécanisme de fragmentation proposé pour $[HMX+Cl]^-$ (*m/z* 331) ..... 59

Figure 26 : expériences CID sur l'adduit chloré du HMX aux énergies de collision 20, 40 et 100 eV réalisées avec un triple quadripôle ..... 61

Figure 27 : expériences du produit constant $^{35}Cl$ avec un triple quadripôle à différentes tensions de cône a) 30V, b) 20V, c) 10V. ..... 62

Figure 28 : expérience CID sur l'adduit chloré du RDX aux énergies de collision a) 20, b) 50 et c) 100eV obtenu avec un triple quadripôle ..... 63

Figure 29 : spectres IRMPD montrant l'efficacité de fragmentation des espèces chlorés $[HMX+^{35}Cl]^-$ (courbe verte foncée) et $[HMX+^{37}Cl]^-$ (courbe verte claire) ..... 68

Figure 30 : spectre IRMPD expérimental obtenu pour le 1$^{er}$ fragment de l'adduit de HMX chloré (en haut), spectre théorique calculé pour un fragment chloré de cette molécule (courbe bleue foncée) et spectre de la molécule entière (courbe rouge). ..... 69

Figure 31 : intensité du parent $[HMX-H]^-$ (spectre supérieur) et efficacité de fragmentation (spectre inférieur) en fonction du nombre d'onde. ..... 70

Figure 33 : structure de l'hexamine ..... 72

Figure 34 : composition schématique de la matrice polymérique d'une formulation énergétique ..... 73

Figure 36 : structure des polymères fluorés étudiés : PVDF a), KEL-F 800 b), Tecnoflon and Viton A c) ..... 80

Figure 37 : spectres de masse ASAP-Orbitrap en mode positif du PVDF ..... 81

Figure 38 : structure proposée pour l'ion observé à *m/z* 1007 mécanisme de fragmentation montrant une perte neutre de 182 unités de masse. ..... 84

Figure 39 : carte de Kendrick du polymère PVDF calculée avec un motif VDF a) et ions fragments des précurseurs aux *m/z* 1007 (points rouges), 1021 (points verts) and 1157 (points violets) indiqués sur la carte de Kendrick du PVDF KMD(VDF ) b) ..... 86

Figure 40 : spectres de masse ASAP-Orbitrap en mode positif du KEL-F 800 ..... 89

Figure 41 : carte de Kendrick du polymère KEL-F 800 calculée avec une base VDF ..... 89

Figure 42 : carte de Kendrick du polymère KEL-F 800 avec une base VDF (axe x) et une base CTFE (axe y) d) ..... 91

Figure 43 : spectres de masse ASAP-Orbitrap en mode positif du Tecnoflon ..... 92

Figure 44 : carte de Kendrick du polymère Tecnoflon calculée avec une base VDF et identifications des ions fragments des précurseurs 923 (rouge) et 557 (vert) dans les expériences CID) ..... 93

Figure 45 : spectres de masse ASAP-Orbitrap en mode positif du Viton A ..... 94

Figure 46 : carte de Kendrick du polymère Viton A calculée avec une base VDF et identifications des ions fragments des précurseurs 871 (rouge) et 555 (vert) dans les expériences CID) ..... 95

Figure 47 : carte de Kendrick des polymères PVDF (points bleus, ellipse A), KEL-F 800 (points rouges, ellipse C), Tecnoflon (points verts, ellipse B) and Viton A (points violets, ellipse B) calculée avec un motif de répétition VDF. L'ellipse D contient des points appartenant aux chaines types alcanes du PVDF et du Tecnoflon ..... 97

Figure 48 : plaque métallique et formulation énergétique pré-détonation (gauche) et résidus d'explosion collectés à la surface du support de prélèvement (droite) ..... 101

Figure 49 : spectre de masse en mode positif DART-SMHR du PPG a), carte de Kendrick du PPG calculée avec une base de polyéthylène b) et carte de Kendrick du PPG calculée avec une base de propylèneglycol c) ..... 103

Figure 50 : Spectres de masse en mode positif DART-Orbitrap de neuf réplicats de PEP 500 et cartes de Kendrick correspondantes calculées avec une base $C_3H_6O$ ..... 106

Figure 51 : spectre de masse DART-HRMS en mode positif de l'échantillon pre_explo PG2 a), et carte de Kendrick calculée avec le motif polyisobutylène PIB b) ..... 108

Figure 52 : spectre de masse DART-HRMS en mode positif de l'échantillon standard polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polyéthylèneglycol a), et carte de Kendrick calculée avec le motif PEG b) et PPG c) ..... 109

Figure 53 : spectre de masse DART-SMHR en mode positif de l'échantillon pre_explo Semtex 10 a), et carte de Kendrick calculée avec les 3 bases les plus adéquates, le motif polyisobutylène PIB b), polybutadiène c) et polystyrène d) ..... 110

Figure 54: Projection des individus pour les 83 échantillons identifiés par leur ID ..... 114

Figure 55 : Projection des individus pour les 83 échantillons identifiés par leur type ..... 115

Figure 56 : cercle des corrélations montrant la répartition des variables selon les axes 1 et 2 et la séparation des échantillons selon ces axes ..... 116

# Table des tableaux

Tableau 1 : expériences ESI-MS/MS CID permettant d'évaluer les GPA des composés ..... 52

Tableau 2 : nombres d'onde d'absorption des différentes liaisons présentes et potentiellement présentes dans la molécule HMX à partir d'un modèle ..... 69

Tableau 3 : liste des polymères potentiellement présents dans une formulation énergétique..... 105

# Caractérisation globale d'explosifs et de substances connexes (polymères, liants et plastifiants) à l'état de traces sur des prélèvements solides reposant sur la spectrométrie de masse à haute-résolution

Résumé :

Au cours des dernières années, la fabrication et le trafic illicite de substances explosives ont eu pour conséquence l'usage croissant d'engins explosifs lors d'attentats perpétrés par des groupes terroristes ou criminels. L'identification et la détection d'agents chimiques mais aussi d'explosifs sont devenues des enjeux majeurs pour la lutte contre le terrorisme. La grande variété de substances et de formulations énergétiques rend cependant complexe leur caractérisation par une seule technique. Le développement de méthodes permettant une analyse globale est donc plébiscité. Le travail présenté dans cette thèse s'est focalisé sur la spectrométrie de masse en cherchant dans un premier temps à améliorer la qualité de la détection de molécules explosives potentiellement incluses dans des formulations énergétiques et en investiguant les processus mis en œuvre dans la technique de l'attachement d'anion permettant l'amélioration de la sensibilité de détection. Il apparaît que l'attachement de chlorure et de nitrate est la technique la plus appropriée à produire un signal intense pour les molécules de HMX, RDX, PETN, NG et R-salt observées. Une hypothèse a été avancée sur la formation d'une liaison covalente entre l'anion chlorure et un carbone du cycle du HMX en se basant sur des expériences de CID et d'IRMPD. Dans un deuxième temps, le travail a porté sur la caractérisation de polymères qui constituent la matrice environnant les molécules explosives dans le but de créer une base de données de substances connexes. Ces analyses ont réalisées à l'aide de sources d'ionisation à pression atmosphériques, les sources ASAP et DART, afin de limiter les pertes de matière dues à des étapes d'extraction et de préparation d'échantillons, avec en perspectives le travail sur des échantillons à l'état de traces. Ces méthodes ont montré leur capacité à produire des spectres de masse pour des polymères fluorés (PVDF, KEL-F 800, Viton A et Tecnoflon) difficilement analysables par d'autres techniques. Afin d'obtenir une empreinte spectrale de chaque polymère et de pouvoir comparer les spectres de ces polymères entre eux, une méthode d'analyse des défauts de masse de Kendrick a été développée et a permis d'identifier les quatre polymères fluorés dans un mélange. Enfin une analyse a été faite sur des échantillons réels de PEP 500, Semtex, PLA NP et PG2 provenant de saisies et d'expériences de détonations dans le but de comparer les espèces chimiques présentes dans ces deux types de formulations. Les outils de traitements de données par analyse des défauts de masse de Kendrick ont été utilisés et combinés à l'analyse en composante principale, une méthode d'analyse statistique multivariée, et ont permis de faciliter les comparaisons.

Mots clés : [spectrométrie de masse, formulations énergétiques, polymères, electrospray, ASAP, DART]

**Global characterization of explosives and related substances (polymers, binders and plasticizers) in trace amounts on solid samples based on high-resolution mass spectrometry**

Abstract :

In recent years, the manufacture and illicit trafficking of explosive substances has resulted in the increasing use of explosive devices in attacks by terrorist or criminal groups. The identification and detection of chemical agents but also explosives have become major issues in the fight against terrorism. However, the wide variety of substances and energetic formulations make their characterization complex by one single technique. The development of methods allowing a global analysis is therefore acclaimed. The work presented in this thesis focused on mass spectrometry by first seeking to improve the quality of the detection of explosive molecules potentially included in energetic formulations and by investigating the processes involved in the field of anion attachment mass spectrometry for improving the detection sensitivity. It appears that chloride and nitrate attachment is the most appropriate technique to produce an intense signal for the observed HMX, RDX, PETN, NG and R-salt molecules. A hypothesis has been made about the formation of a covalent bond between the chloride anion and a carbon of the HMX cycle, based on CID and IRMPD experiments. In a second step, the work focused on the characterization of polymers that constitute the matrix surrounding the explosive molecules in order to create a database of related substances. These analyzes were carried out using atmospheric pressure ionization sources, ASAP and DART, in order to limit the losses of material due to extraction and sample preparation steps, with prospects for work on trace samples. These methods have shown their ability to produce mass spectra for fluorinated polymers (PVDF, KEL-F 800, Viton A and Tecnoflon) which are difficult to analyze by other techniques. In order to obtain a spectral fingerprint of each polymer and to be able to compare the spectra of these polymers with each other, a method for analyzing Kendrick mass defects was developed and permitted the identification of the four fluorinated polymers in a mixture. Finally, an analysis was made on real samples of PEP 500, Semtex, PLA NP and PG2 from seizures and detonation experiments in order to compare the chemical species present in these two types of formulations. Kendrick mass defect analysis was used and combined with principal component analysis, a multivariate statistical analysis method, and facilitated comparisons.

Keywords : [mass spectrometry, energetic formulations, polymers, electrospray, ASAP, DART]