

L'AP4C : caractéristiques d'un nouvel appareil de détection des toxiques chimiques de guerre et de certains toxiques industriels.

J.-U. Mullot^a, A. Bousquet^a, P. Burnat^b.

a. BCRM Laboratoire d'analyses de surveillance et d'expertises de la Marine, BP 61 – 83800 Toulon Cedex 9.

b. Service de biochimie toxicologie clinique, HIA Bégin, 69 avenue de Paris – 94136 Saint-Mandé Cedex.

Article reçu le 26 mars 2009, accepté le 14 juin 2010.

Résumé

L'AP4C est un détecteur portatif de contrôle de la contamination chimique récent, reposant sur le même principe que l'AP2C : la photométrie de flamme. En plus du soufre et du phosphore, déjà disponibles sur l'AP2C, l'AP4C permet la détection d'azote, d'arsenic et du groupement CH à l'aide de trois nouvelles séries de diodes. L'AP4C offre l'avantage d'être de mise en œuvre simple et rapide. Les évolutions technologiques permettent la détection simultanée, en plus des composés organosphosphorés et soufrés, d'autres toxiques d'intérêt militaire ou industriel comme les moutardes à l'azote, la lewisite, l'hydrogène arsénié ou l'acide cyanhydrique. Cependant, il est à noter l'existence de faux positifs et le risque « d'empoisonnement » du détecteur conduisant à des effets mémoires. Cet article réalise un bilan bibliographique des caractéristiques de l'appareil, de ses avantages et inconvénients. Par ailleurs, l'importance de définir le concept d'emploi du matériel et les procédures précises à mettre en œuvre en cas de détection positive sont décrits.

Mots-clés : AP4C. AP2C. Détection. Agents chimiques de guerre. Toxiques industriels.

Abstract

AP4C: CHARACTERISTICS OF A NEW DETECTOR FOR CHEMICAL WARFARE AGENTS AND SOME TOXIC INDUSTRIAL CHEMICALS.

The AP4C is a recent handheld chemical detector that uses the same analytical principle as the currently in service AP2C, viz. flame spectrophotometry. In addition to sulfur and phosphorus compounds, AP4C detects the HNO, As and the CH-spectra with three new channels. The AP4C is easy to use and has a fast turn-on. It simultaneously detects chemicals like the nerve agents and other organophosphorous compounds, sulfur mustard as well as other toxicants of military or industrial importance such as nitrogen mustards, lewisite and other arsenicals, or hydrogen cyanide. Its versatility is counter-balanced by the risks of false-positive and detector saturation leading to memory effects. The authors reviewed the available references on the main characteristics of the AP4C, its advantages and disadvantages. They stress the need to define the concept of use for such a detector as well as to determine the standard operating procedures that will lead to a reliable positive detection.

Keywords: AP4C. AP2C. Chemical warfare agents. Detection. Toxic industrial chemicals.

Introduction.

La défense contre les armes chimiques ou les toxiques industriels comprend quatre volets, la détection qui constitue la première étape, la protection qui doit être mise en œuvre dans les délais les plus brefs pour être efficace, la décontamination et la prise en charge médicale. La détection utilise les propriétés physico-chimiques des toxiques qui peuvent se présenter sous forme d'un danger vapeur ou liquide et parfois d'une association des deux. Concernant les toxiques chimiques de guerre, la détection comprend classiquement trois

étapes individualisées : la détection d'alerte, la détection de contrôle et la détection d'analyse. Dans le cadre des toxiques industriels le schéma est identique. Cependant, il s'y ajoute les difficultés liées à une situation de crise pour une population civile non protégée avec la participation des médias et de nombreux organismes civils, souvent étatiques, en charge de ce type de situation d'exception. La détection d'alerte doit être rapide et sensible afin de signaler le plus précocement possible, même de manière non spécifique, la présence de toxiques. La sensibilité est, dans ce cas, préférée à la spécificité. La détection de contrôle doit favoriser davantage la spécificité de la détection et éviter les faux positifs préjudiciables à la disponibilité opérationnelle en temps de guerre et à la mise en œuvre de plans d'urgence lourds accompagnant une situation de crise majeure sur le territoire en temps de paix. Dans le cadre de la détection d'alerte et de contrôle, un appareil tient une place

J.-U. MULLOT, pharmacien principal, praticien certifié. A. BOUSQUET, pharmacien des armées. P. BURNAT, pharmacien en chef, professeur agrégé du Val-de-Grâce.

Correspondance : J.-U. MULLOT, BCRM de Toulon, Base Navale/Laboratoire d'analyses de surveillance et d'expertise de la Marine, BP 61 – 83800 Toulon Cedex 9.

E-mail : jumullot@aol.com

importante. Il s'agit de l'appareil portatif de contrôle de la contamination (AP2C) mais celui-ci est uniquement destiné à deux familles de toxiques de guerre : les organophosphorés et les dérivés soufrés. Afin d'élargir le nombre de toxiques détectés et le champ d'application au domaine civil, un matériel a récemment été commercialisé par la société Proengin. Il s'agit d'une nouvelle version de l'appareil portatif de contrôle de la contamination : l'AP4C (Appareil Portatif 4 Canaux). Celui-ci possède un spectre élargi aux dérivés azotés et à l'arsenic ce qui en fait un système plus polyvalent. Nous proposons de faire le point sur ce nouveau système de détection notamment sur son principe de fonctionnement, ses applications et ses limites théoriques. Ce travail n'a pas spécifiquement pour objectif de situer l'AP4C par rapport à l'ensemble des moyens de détection existants, ce point ayant fait l'objet de revues très récentes et particulièrement complètes (1-4).

Principe.

L'AP4C (fig. 1) repose sur le même principe fondamental que l'AP2C : la détection de photons du domaine visible (380-800 nm) émis suite à l'introduction de l'agent à détecter dans une flamme air-hydrogène. Comme l'AP2C, il utilise la chimiluminescence d'espèces moléculaires, formées dans cette flamme.

La description qualitative et quantitative des émissions lumineuses associées à l'introduction d'espèces chimiques dans des flammes est ancienne, décrite sous le terme générique de spectrométrie de flamme (5,6). Largement utilisée pour le dosage du sodium, du potassium et du lithium, cette technique est surtout mise en œuvre, aujourd'hui dans les laboratoires, sous la forme d'un détecteur sélectif pour la chromatographie en phase gazeuse : le détecteur à photométrie de flamme et sa variante pulsée (7, 8). Par ailleurs, les phénomènes



Figure 1. AP4C et ses accessoires (Photos Centre de Défense NBC).

d'émission moléculaire en flamme sont toujours utilisés pour le contrôle des combustions dans des situations aussi diverses que le contrôle de la combustion d'un incinérateur ou celle d'engins spatiaux.

Lors de l'introduction de molécules organiques dans une flamme, l'énergie thermique disponible conduit à la formation d'un grand nombre de produits de réaction, molécules ou radicaux di ou triatomiques le plus souvent : C_2 , CO , CH , CN , NO , OH , H_2O etc. Ces produits peuvent réagir entre eux pour donner d'autres espèces moléculaires. Ces espèces radicalaires ou moléculaires formées dans la flamme possèdent différents niveaux d'énergie électronique, de vibration et de rotation et sont majoritairement produites à des niveaux excités d'énergie. Par la suite, leur retour au niveau fondamental d'énergie s'accompagne de l'émission de photons, dont certains dans le domaine visible, sous la forme de bandes larges et complexes. À l'inverse, les émissions discrètes des atomes sont des bandes fines et quasi-symétriques. Par exemple, la couleur bleue des flammes courantes, produites par réaction entre l'air et des hydrocarbures (bec bunsen, brûleur à gaz etc.) est attribuée au spectre d'émission quasi-continu de 300 à 600 nm du CO_2 excité formé dans ces flammes, lui-même formé par réaction entre deux espèces : CO et O excité (5).

Afin d'élargir le spectre des agents détectables, l'AP4C utilise cinq « canaux d'information » à partir de la flamme air-hydrogène de son brûleur :

- l'émission moléculaire de S_2 vers 394 nm, espèce formée lors de l'introduction dans la flamme de certaines molécules soufrées, déjà exploitée dans l'AP2C ;

- l'émission moléculaire de HPO vers 526 nm, espèce formée lors de l'introduction dans la flamme de certaines molécules phosphorées, déjà exploitée dans l'AP2C. Dans une flamme riche en hydrogène, la réaction suivante conduisant à la formation de l'espèce HPO sous forme excitée (HPO^*) est suggérée : $PO + H_2 + OH \rightarrow HPO^* + H_2O$;

- l'émission moléculaire de HNO , espèce formée lors de l'introduction dans la flamme de certaines molécules azotées. En raison du spectre d'émission associé à cette espèce (spectre compris entre 620 et 800 nm), et pour limiter les interférences avec les autres composés recherchés, il est probable que la détection se fasse vers 690 nm. Il n'a pas été possible d'obtenir auprès du fournisseur une information plus précise sur ce point ;

- l'émission radicalaire de CH , espèce formée lors de l'introduction d'hydrocarbures dans la flamme. En raison du spectre d'émission associé à cette espèce, et pour limiter les interférences avec les autres composés recherchés, il est probable que la détection se fasse vers 432 nm, la bande située à 389 nm étant trop proche de celle de S_2 ;

- l'émission associée à l'introduction dans la flamme de molécules contenant de l'arsenic. Par analogie avec d'autres travaux, il est probable que l'émission détectée soit celle de l'espèce $(AsO)_2^*$, formée par réaction entre l'arsine (AsH_3) et l'ozone (O_3), se désexcitant en émettant des photons dans le domaine 400-520 nm avec un maximum à 460 nm.

Appareillage.

L'acquisition de nouveaux signaux dans la flamme de l'AP4C, en particulier de signaux complexes comme des spectres d'émission moléculaire de cinq espèces

différentes, s'accompagne d'une évolution technologique. Alors que les signaux de l'AP2C associés aux émissions du soufre et du phosphore étaient acquis au moyen de « simples » filtres interférentiels portés sur une roue tournante, l'émission lumineuse dans l'AP4C est analysée par un mini-spectromètre dispersif, associé à un détecteur multicanaux et à des algorithmes d'interprétation du spectre ainsi acquis : un traitement du signal plus complet devient possible. La roue tournante a été supprimée mais s'agissant d'un élément très interne au matériel, son aspect et son encombrement extérieur sont pratiquement inchangés. Son poids a augmenté d'environ 100 grammes. Deux nouvelles rangées de diodes lumineuses et une diode isolée ont fait leur apparition. Elles traduisent pour l'utilisateur l'information recueillie sur les trois nouveaux canaux : azote, arsenic et CH pour la diode isolée qui ne s'allume qu'en présence d'un risque explosif (fig. 1). La flamme est protégée et le contact avec le milieu extérieur est évité, cependant, l'AP4C bien que déclaré antidéflagrant n'est pas à proprement parlé un appareil ATEX au sens de la directive 94/9/CE (tests non effectués selon ce référentiel). Enfin, sans incidence sur le mode de détection, de nouvelles fonctions d'enregistrement des données ont été ajoutées au matériel (12).

Comme avec l'AP2C, l'accessoire pour échantillonnage des toxiques persistants, dispersés dans un liquide ou sur une surface, est toujours utilisable et repose sur le même principe : chauffage électrique d'une « raclette » avec laquelle le toxique a été échantillonné. Cet accessoire est connu sous l'acronyme de S4PE (Système portatif de prélèvement des produits persistants en vue de leur détection par évaporation).

Mise en œuvre et applications.

Outre les nouvelles informations affichées, la mise en œuvre de l'AP4C ne semble pas différer fondamentalement de celle de l'AP2C. Pour des raisons commerciales, l'AP4C a initialement été commercialisé transitoirement sous l'appellation TIMS pour *Toxic Industrial Materials*. La simplicité de mise en œuvre est reconnue comme une qualité de ces matériels, de même que son faible coût d'utilisation (hors amortissement), puisqu'ils ne nécessitent que de l'hydrogène et des piles. Le coût d'acquisition de l'AP4C serait de l'ordre de 15 000 € par unité. Il n'a pas été possible d'obtenir une information plus précise de la part du fabricant, mais certains documents évoquent un prix de 16 000 \$ indiqué comme bénéficiant d'une remise de l'ordre de 30 %.

Avec la détection de nouvelles fonctions chimiques, l'AP4C offre des possibilités étendues de détection des toxiques d'intérêt militaire puisqu'il permet par exemple de détecter, outre les neurotoxiques organophosphorés et l'ypérite déjà accessibles à l'AP2C (13) :

- des toxiques létaux vésicants comme les moutardes à l'azote (HN1, HN2 et HN3) sur la voie dédiée à la mesure de l'azote ou la lewisite et la dichloroarsine (susceptible d'être retrouvée dans les vieilles munitions allemandes) sur la voie de mesure de l'arsenic ;

- des toxiques généraux comme l'hydrogène arsénié (SA) sur la voie de mesure de l'arsenic ou l'acide cyanhydrique (AC) sur la voie de mesure de l'azote ;

- le tabun et le VX, déjà détectable avec l'AP2C sur la voie P, devraient donner une lecture positive sur les voies P et N de l'AP4C.

Cependant, ces évolutions permettent également l'utilisation de ce matériel pour la détection d'agents toxiques non spécifiquement militaires comme par exemple :

- les agents lacrymogènes possédant une fonction cyanée sur la voie dédiée à la mesure de l'azote ou certains vomitifs possédant un atome d'arsenic sur la voie dédiée à la mesure de cette espèce chimique (dans ce dernier cas, sous réserve de détection des particules solides en suspension dans l'air) ;

- destoxiques industriels comme par exemple l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac, les oxydes d'azote, des pesticides organophosphorés ou encore le dioxyde de soufre. Selon les indications commerciales de l'AP4C, la majorité des produits industriels identifiés par l'OTAN comme potentiellement préoccupants pourrait être détectée.

Le champ d'application de l'AP4C, notamment grâce aux possibilités de détection de nombreux toxiques chimiques industriels, est donc potentiellement beaucoup plus étendu que celui de l'AP2C qui avait un intérêt essentiellement militaire. Ce nouveau positionnement, technique et commercial, répond probablement à la montée en puissance des besoins de détection en relation avec la prise en compte de la menace terroriste dans le secteur civil. À ce titre, l'AP4C entre en dotation dans les armées françaises et remplacera à terme l'AP2C, probablement aux mêmes niveaux de dotation.

Performances.

Dans sa configuration actuelle, l'AP4C étant d'introduction récente sur le marché des appareils de détection, les éléments objectifs d'appréciation de ses performances sont limités. Ceci milite pour une multiplication des mises en situation réelle de ce matériel afin d'évaluer clairement ses capacités. Parmi les limites à étudier en situation réelle, il faut notamment retenir l'existence de faux positifs, de faux négatifs et le risque « d'empoisonnement » du détecteur conduisant à des effets mémoire.

D'après la documentation fournie par le constructeur, l'AP4C posséderait des seuils de détection (une LED allumée) pour le phosphore, l'azote, l'arsenic et le soufre, respectivement de 2 µg/m³, 4 mg/m³, 0,5 mg/m³ et 100 µg/m³ (tab. I) (14, 15). Ces seuils correspondent à une détection effectuée au moyen de toxiques « types » pour chacune des voies (AsH₃ pour la voie As par exemple). Cependant, il n'existe pas d'indication claire sur la manière de calculer ces seuils pour les toxiques d'intérêt : en raison du mode de détection, il n'est pas exclu que des

Tableau I. Seuils de détection de l'AP4C selon le nombre diodes allumées (document Proengin®).

	P (de PH ₃)	HNO	As	S (Test au HD)
niveau 1	0,625 mg/m ³	200 mg/m ³	10 mg/m ³	2,5 mg/m ³
niveau 2	0,125 mg/m ³	80 mg/m ³	4 mg/m ³	1,0 mg/m ³
niveau 3	0,025 mg/m ³	30 mg/m ³	2 mg/m ³	0,400 mg/m ³
niveau 4	0,005 mg/m ³	10 mg/m ³	1 mg/m ³	0,150 mg/m ³
niveau 5	0,002 mg/m ³	4 mg/m ³	0,5 mg/m ³	0,100 mg/m ³

HD = Code OTAN désignant l'ypérite distillée.

quantités équivalentes d'arsenic, d'azote, de soufre ou de phosphore engagées dans des molécules différentes conduisant à des réponses différentes.

Les tests effectués par le *Battelle Institute* au profit de l'agence fédérale américaine de protection de l'environnement (US *Environmental Protection Agency*, EPA) rapportent une réponse faussement négative d'un AP4C à des vapeurs d'ypérite à une concentration de l'ordre de $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ théoriquement détectable. Toutefois, il pourrait s'agir d'un problème de génération d'appareil, l'AP4C mis au point initialement ayant des limites de détection évolutives dans le temps.

Pour le phosphore et le soufre, les seuils actuellement annoncés sont identiques ou meilleurs que ceux de l'AP2C. Ils sont suffisamment bas pour une utilisation opérationnelle dans des situations de guerre mais ne sont pas forcément adaptés à des situations se rapprochant de conditions d'exercice professionnel du temps de paix où les éventuelles conséquences à long terme doivent être prises en compte par le SSA. Par exemple, ces performances de détection sont trop faibles pour permettre de mesurer un niveau de contamination autorisant la fréquentation d'une atmosphère contaminée sans protection respiratoire pendant 8 heures (16, 17). L'AP4C reste donc avant tout un matériel de détection d'alerte ou de contrôle de la contamination : il ne se positionne pas comme un analyseur utilisable en hygiène industrielle pour vérifier l'absence d'exposition de travailleurs.

Pour les « deux nouvelles » voies de mesures azote et arsenic, il est trop tôt pour conclure définitivement, mais il est probable que les performances de détection seront insuffisantes pour certains toxiques industriels particuliers dans un contexte de protection de la population générale. Prenons par exemple le cas de l'arsine, théoriquement détectable sur la voie arsenic à partir de $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ (une LED), le seuil des effets irréversibles pour la population générale est fixé à $0,6 \text{ mg}/\text{m}^3$ dès les premières minutes d'exposition (18). En d'autres termes, dès la première LED allumée, en présence d'arsenic, il faudrait considérer qu'un niveau d'exposition dangereux pour la population générale est atteint. Dans le cas de la voie azote, il est possible de citer parmi d'autres, un cas équivalent – probablement anecdotique dans le cadre d'un champ de bataille mais pas dans le cadre d'une exposition à des toxiques industriels – qui est celui du diisocyanate de toluène (matière première utilisée dans la fabrication de nombreux produits polyuréthanes tels que des mousses, des matières plastiques, des colles, des peintures et vernis), théoriquement détectable sur la voie azote à partir de $4 \text{ mg}/\text{m}^3$ (en équivalent azote) mais pour lequel le seuil des effets irréversibles chez l'homme dès la première minute d'exposition est proche de $7 \text{ mg}/\text{m}^3$ (19). Ce seuil de détection de l'azote semble également élevé pour une détection précoce de toxiques d'intérêt militaire comme les moutardes à l'azote HN1, HN2 ou HN3. Enfin, lors des tests effectués par le *Battelle Institute* sur les toxiques industriels, l'AP4C n'a pas détecté $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ de chlorure de cyanogène, réponse cohérente avec le seuil de détection de ce matériel mais préoccupante dans la mesure où cette valeur correspond à une limite d'exposition de personnels pendant 15 minutes, au-delà de laquelle des effets irréversibles sont possibles.

Afin d'évaluer les performances de détection, des seuils d'effets toxiques des substances chimiques dangereuses sont développés au niveau international pour différentes populations. Parmi ces seuils on peut citer par exemple les valeurs AEGL (*Acute Exposure Guideline Levels*) ou IDLH (*Immediately Dangerous to Life or Health*), surtout destinées à élaborer des plans de secours et à gérer des situations d'urgence. Le tableau II regroupe les valeurs AEGL de quelques toxiques de guerre et industriels (20).

Avantages et inconvénients.

Les avantages de l'AP4C, dont certains communs avec l'AP2C toujours disponible, sont les suivants :

- une possibilité de mesure en temps pratiquement réel ;
- une facilité de mise en œuvre ;
- un faible coût de mise en œuvre (hors amortissement) ;
- un spectre étendu d'agents chimiques détectés (pour l'AP4C) ;
- une sensibilité adaptée aux problématiques militaires ;
- un faible effet mémoire après détection positive ;
- une possibilité de détecter les agents chimiques dans l'air, l'eau (détection positive de toxiques dans l'eau lors de tests du *Battelle Institute*, référence 1) et sur les surfaces ;
- le caractère antidéflagrant et l'existence de batteries rechargeables (pour l'AP4C).

Ces avantages sont reconnus par différents auteurs indépendants, dont certains ont effectué une revue de tous les matériels de détection disponibles. Les avis de ces différents auteurs convergent vers la conclusion que les performances de l'AP4C ou l'AP2C sont très correctes et équivalentes ou supérieures à celles d'autres matériels disponibles. Le seul inconvénient cité pour l'AP4C lors de ces comparaisons est son coût d'acquisition relativement élevé. Cet inconvénient peut être compensé par le coût limité de mise en œuvre dans le cadre d'une surveillance en continu (peu de consommables – Stockeur d'hydrogène – 210 €), pour peu que le besoin soit bien celui d'une surveillance en continu ou très répétée dans le temps.

Même si toutes les technologies disponibles pour la détection de toxiques souffrent de faux positifs, les performances de l'AP4C et son spectre étendu d'agents chimiques détectables pourraient constituer un relatif handicap dans certains contextes, notamment en l'absence de moyen de détection d'identification complémentaire (détection de contrôle et/ou d'analyse). La réponse faussement positive provoquée par le dioxyde de soufre par exemple (en tant que produit chimique ou en tant qu'impureté dans les gaz d'échappement) sur la voie dédiée à la mesure des moutardes soufrées était connu pour l'AP2C et persiste sur l'AP4C puisque ce dernier possède les mêmes performances et le même principe de détection. Lors des essais menés par le *Battelle Institute* américain, lorsque les agents chimiques ont été dispersés dans l'isopropanol au lieu de l'eau, toutes les voies de l'AP4C ont été activées à leur niveau maximal, même en l'absence d'agent chimique dangereux. Lors des essais avec les toxiques industriels, l'acide cyanhydrique a systématiquement donné une réponse sur la voie arsenic. Enfin, lors de tests préliminaires effectués au sein d'équipes médicales de l'armée israélienne, un taux particulièrement élevé de faux-positifs sur la voie

Tableau II. Seuil de toxicité d'agents chimiques et industriels en fonction de la durée d'exposition (selon l'Agence américaine pour la protection de l'environnement (USEPA)).

Acute Exposure Guideline Levels AEGL (mg/m ³) AEGL 1 : concentration de la substance dans l'air pouvant entraîner des sensations d'irritation. AEGL 2 concentration de la substance dans l'air pouvant entraîner des effets irréversibles. AEGL 3 : concentration de la substance dans l'air pouvant entraîner la mort. ND : non déterminé, données insuffisantes						
	AEGL	10 min.	30 min.	60 min.	240 min.	480 min.
SARIN (GB)	1	0,069	0,04	0,0028	0,0014	0,001
	2	0,087	0,05	0,035	0,017	0,013
	3	0,38	0,19	0,13	0,07	0,051
SOMAN (GD)	1	0,0035	0,0020	0,0014	0,0007	0,0005
	2	0,044	0,025	0,018	0,0085	0,0065
	3	0,38	0,019	0,13	0,07	0,051
TABUN (GA)	1	0,0069	0,004	0,0028	0,0014	0,001
	2	0,087	0,05	0,035	0,017	0,013
	3	0,076	0,38	0,26	0,14	0,1
SOMAN épaissi (TGD)	1	0,0035	0,0020	0,0014	0,0007	0,0005
	2	0,044	0,025	0,018	0,0085	0,0065
	3	0,38	0,019	0,13	0,07	0,051
VX	1	0,00057	0,00033	0,00017	0,00010	0,000071
	2	0,0072	0,0042	0,0029	0,0015	0,001
	3	0,029	0,015	0,01	0,0052	0,0038
ARSINE	1	ND	ND	ND	ND	ND
	2	0,97	0,68	0,55	0,13	0,06
	3	2,95	2,04	1,62	0,42	0,19
ACIDE CYANHYDRIQUE	1	2,8	2,8	2,24	1,46	1,12
	2	19,05	11,2	7,95	3,92	2,8
	3	30,25	23,53	16,8	9,63	7,39
LEWISITE	1	ND	ND	ND	ND	ND
	2	0,65	0,23	0,12	0,035	0,018
	3	3,9	1,4	0,74	0,21	0,11
YPERITE	1	0,40	0,13	0,067	0,017	0,0083
	2	0,60	0,20	0,1	0,025	0,013
	3	3,9	2,7	2,1	0,53	0,27
MOUTARDES AZOTEES (HN1, 2, 3)	1	ND	ND	ND	ND	ND
	2	0,13	0,044	0,022	0,0056	0,0028
	3	2,2	0,74	0,37	0,0093	0,047

phosphore a été rapporté avec un AP2C en l'absence de toute contamination (21). Il serait possible de multiplier les exemples de ce type tant le besoin de détecter à de faibles niveaux certaines fonctions chimiques et le risque de les détecter alors qu'elles ne sont pas à des concentrations préoccupantes sont intimement liés et nécessitent un permanent arbitrage entre le bénéfice (d'une détection sensible) et le risque (d'une fausse détection positive).

L'AP4C ayant maintenant quatre canaux d'information au lieu des deux canaux de l'AP2C, il est probable que les situations de « fausse détection » positive ou de détection douteuse sur un des canaux se multiplient, rendant finalement plus complexe l'interprétation de l'information fournie par ce matériel. Ce risque pourrait être plus grand lors d'une utilisation de l'AP4C comme moyen de détection « civil » des toxiques industriels et terroristes qu'il ne l'était lors d'une utilisation de l'AP2C comme moyen de détection des toxiques de guerre pour les raisons suivantes :

- une plus grande diversité de situation de mise en œuvre et une multiplication des possibilités d'exposition à des interférents. Ainsi, il est plus probable de détecter une fonction chimique de type « amine » dans la galerie commerciale d'une grande surface que de détecter une fonction soufrée en plein champ lors d'un déploiement militaire ;

- un plus grand nombre de canaux d'information à traiter ;

- une moindre formation des personnels ;
- un concept d'emploi probablement moins clair que dans le cadre d'une utilisation militaire où les détections d'alerte, de contrôle et d'analyse s'enchaînent dans un cadre conceptuel théorisé et cohérent et reposant sur des moyens complémentaires ;

- la possibilité d'être exposé à une concentration potentiellement préoccupante d'agent toxique, notamment dès les premières LED allumées pour les voies « azote » et « arsenic » et « ne devant pas faire négliger de tels signaux en routine.

Le bilan de ces avantages et inconvénients fait de l'AP4C un matériel polyvalent, sensible et aux capacités de détection étendues mais qui n'est pas adapté à toutes les situations de détection d'un risque chimique potentiel du fait de la grande variété de ces agents et de leur niveau de toxicité variable. Comme pour tout matériel, les performances, avantages et inconvénients doivent être connus de toutes les parties et analysés avant une éventuelle acquisition. Le concept d'emploi du matériel doit, lui aussi, être connu (fréquence d'utilisation, conditions de mesure, formation du personnel chargé de la mise en œuvre *etc.*). Comme toujours il est préférable de répondre en amont à la question « que faire si une LED de la voie X s'allume en continu pendant 10 minutes, 2 heures, 8 heures ? » plutôt que de tenter de répondre à la

question dans l'urgence une fois le matériel déployé. Les éléments de réponse à cette question sont fondamentalement pour discuter du caractère adapté ou non de l'AP4C comme moyen de détection dans un contexte donné.

Perspectives.

Si les perspectives d'évolution d'un matériel comme l'AP4C dépendent naturellement de la volonté de son concepteur, il est cependant envisageable de proposer des améliorations des performances. Sur le plan du panel des agents détectés, la spectrométrie de flamme permettrait la détection d'autres éléments chimiques, actuellement non exploitée (8.). Par exemple, la détection du bore pourrait être étudiée dans une perspective de détection du trifluorure de bore, toxique industriel d'intérêt militaire pour lequel il existe très peu de moyens de détection (22). Signalons par ailleurs que la société Proengin commercialise également un matériel de détection des agents biologiques qui exploite le même principe physique mais repose sur un traitement différent du signal (23). Enfin, sur le plan de la sélectivité et donc de la limitation des faux positifs, la possibilité d'une détection résolue dans le temps de la luminescence et/ou le couplage à un moyen préalable de séparation, déjà étudiés dans des matériels de laboratoire ou

expérimentaux, pourraient être à l'origine de développements nouveaux (24).

Conclusion.

Après l'AP2C destiné à la détection des molécules phosphorées (neurotoxiques de guerre par exemple) et soufrées (ypérite par exemple), un nouvel appareil, l'AP4C permet désormais la détection de dérivés azotés toxiques et de l'arsenic. Initialement destiné aux toxiques chimiques de guerre, le nombre plus élevé de toxiques détectés permet un usage élargi à certains toxiques industriels. Cette évolution positive conduit cependant à s'interroger sur la sensibilité limitée de la détection pour certains toxiques et les risques de faux positifs qui pourraient amener à des mesures inadaptées notamment dans un contexte civil. Par conséquent, il faut parfaitement définir le contexte d'emploi de l'AP4C et mettre en place des procédures précises en cas de détection positive. Son utilisation doit notamment être associée à une détection de contrôle ou d'analyse efficace.

Remerciements : les auteurs remercient les relecteurs de cet article pour leurs précieux commentaires ainsi que le Pharmacien principal Christophe Bodelot (CDNBC) pour sa relecture attentive et ses conseils.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Kelly T, McCauley M, Fricker C, Burckle E, Fahey B, Koglin E. Technology Evaluation Report: Testing of Screening Technologies for Detection of Chemical Warfare Agents in All Hazards Receipt Facilities. EPA/600/R-07/104. 2007.
2. Kelly T, Baxter W, McCauley M. Technology Evaluation Report: Testing of Screening Technologies for Detection of Toxic Industrial Chemicals in All Hazards Receipt Facilities. EPA/600/R-08/034. 2008.
3. Fatah A, Arcilesi RD, Peterson JC, Lattin CH, Wells CY, McClintock JA. Guide for the Selection of Chemical Detection Equipment for Emergency First Responders, 3rd Edition. Guide 100-06, U.S. Department of Homeland Security. 2007.
4. Sferopoulos R. A Review of Chemical Warfare Agent (CWA) Detector Technologies and Commercial-Off-The-Shelf Items. Defence Science and Technology Organisation (DSTO, Australia). Report DSTO-GD-0570. 2008.
5. Zizak G. Flame Emission Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Lecture given at the ICS Training Course on Laser Diagnostics of Combustion Processes, NILES, University of Cairo, Egypt, 2000.
6. Burr J.G. (editor). Chemi- and Bioluminescence. Clinical and biochemical analysis, volume 16. CRC Press, New York, 1985.
7. Le Harle J.P., Bellier B. Optimisation of the selectivity of a pulsed flame photometric detector for unknown compound screening. J Chromatogr A 2005;1087:124-30.
8. Jing H, Amirav A. Pulsed flame photometric detector – a step forward towards universal heteroatom selective detection. J Chromatogr A 1998;805:177-215.
9. Langford LA, Allgood DC, Junell JC. Determination of Combustion Product Radicals in a Hydrocarbon Fueled Rocket Exhaust Plume. Extended Abstract. Nasa Technical Report. 2007. http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20070010432_2007007188.pdf. Consulté le 14 mars 2009.
10. Jano I, El-Hag IH. Study of the excited states of HNO and its emission spectrum in hydrogen-based flames. *Analyst Chim Acta* 1990;230:151-6.
11. Idowu AD. Measurement of arsenic in water and soil based on gas-phase chemiluminescence. Dissertation in Chemistry Submitted to the Graduate Faculty of Texas Tech University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. 2007.
12. Proengin. Documentation technique « AP4C, M910 E10 000 ». 2009. http://www.proengin.com/images/pdf/proengin_fiche_ap4c. Consulté le 14 mars 2009.
13. Buisson Y, Cavallo JD, Kowalski JJ, Renaudeau C, Tréguier JY. Les risques NRBC savoir pour agir. Édition Xavier Montauban, Montrouge, 2004.
14. Proengin. Documentation technique « Seuils de l'AP2C ». 2008.
15. Proengin. Documentation technique « Seuils de l'AP4C ». 2008.
16. Berger E.L. Sensitivities of Selected Chemical Detectors. Mitre technical report, Center for Integrated Intelligence Systems Bedford, Massachusetts. 2000.
17. Longworth TL, Ong KY. Domestic Preparedness Program: Testing of Detectors Against Chemical Warfare Agents – Summary Report. UC AP2C Portable Chemical Contamination Control Monitor Collective Unit. Soldier and Biological Chemical Command, AMSSB-RR, Aberdeen Proving Ground, MD 21010-5424. 2001.
18. Baulig A, Pichard A. Seuils de Toxicité aiguë – Arsine. Rapport d'étude INERIS – DRC – ETSC – N° 47021 – 05DR115. 2008.
19. Tissot S, Pichard A. Seuils de Toxicité aiguë Diisocyanate de Toluène (TDI), Rapport Final. INERIS DRC – 04 – 47020 – ETSC – STi/04dr015-final. 2004.
20. US environmental protection agency. AEGL Values. 2008. <http://www.epa.gov/oppt/aegl>. Consulté le 14 mars 2009.
21. Eisenkraft MA, Markel G, Simovich S, Layish I, Hoffman A, Finkelstein A et al. Mobile Chemical Detector (AP2C+SP4E) as an Aid for Medical Decision Making in the Battlefield. *Mil Med* 2007;172:997-1001.
22. Hauschild VD, Bratt GM. Prioritizing industrial chemical hazards. *J Toxicol Environ. Health Part A* 2005;68:857-76.
23. Proengin. Documentation technique « Biological Alarm Monitor MAB, M904 E00 000 ». 2009. http://www.proengin.com/images/pdf/proengin_fiche_mab. Consulté le 14 mars 2009.
24. Kendler S, Zifman A, Gratziany N, Zaltsman A, Frishman G. A new method and apparatus for on-site detection of trace levels of chemical warfare agents. *Analyst Chim Acta* 2005;548:58-62.