La chimie et la police scientifique

Alain Lamotte* *directeur de recherche au CNRS (détaché), directeur du Laboratoire de police scientifique de Lyon*

Summary : ***Chemistry and the scientific police***

The chemistry is very important in examinations, tests and analyses involved in forensic laboratories. The developement of chemical technics to fight all crime cases is the result of research in chemistry but also the creator of a specific research in forensic science..

Mots clés : ***Chimie, criminalistique, enquêtes, laboratoires.***
Key-words : *Chemistry, forensic science, investigations, laboratories*

La police et la justice peuvent condamner la chimie et son environnement pour le caractère néfaste et toxique des drogues et de certains médicaments, pour le caractère dangereux des explosifs et autres substances chimiques, ou pour le caractère polluant des déchets et rejets. Cependant, cette police et cette justice utilisent de plus en plus la chimie pour la résolution de problèmes liés aux crimes et délits.

Science et police technique et scientifique

Le rôle d'une police technique et scientifique est, à partir de traces relevées sur le terrain de crimes, viols et délits, de rechercher des indices pour fournir à la Police et à la Justice des présomptions, voir des preuves déterminantes, non seulement sur les auteurs, mais également sur le déroulement des faits. Dans le domaine concerné ici, la trace n'est pas seulement une notion de quantité, elle signifie également tout vestige laissé sur les lieux des crimes et délits ainsi que sur leurs auteurs ; ce peut être un étui de munition, un couteau, des éclats de verre ou de peinture, des traces de pas ou de pneus, une cagoule, des traces de poudre, des mégots ou toute autre trace suspecte aux yeux des enquêteurs. L'indice est ce qui va ensuite permettre d'établir la réalité du crime ou du délit, d'aider à la recherche du ou des auteurs et de collaborer à la mise en évidence du mode opérationnel suivi par ces auteurs. Ces indices peuvent être très variés : du sang sur un couteau, un vêtement, une moquette..., des hydrocarbures dans des résidus d'incendie, une arme identifiée à partir d'un projectile, des empreintes révélées sur des supports très différents tels une bouteille, un meuble en bois, un billet de banque, un outil..., une substance stupéfiante dans une poudre, de la terre sous une chaussure, dans un véhicule...

Les méthodes, les techniques et les essais mis en œuvre pour obtenir et caractériser ces indices font appel à un large éventail de sciences telles que la chimie, la biologie, la physique, la toxicologie, le traitement du signal, l'informatique, la balistique, l'odontologie et la médecine légale. La contribution de la chimie est très importante, notamment par la chimie analytique et l'analyse physico-chimique. Ces recherches et études d'indices sont réalisées, en France, principalement dans les services techniques et les laboratoires de police (*tableau I*) ou gendarmerie, mais il peut également être fait appel à certains laboratoires « experts », privés ou publics, spécialisés dans certains domaines ; c'est le cas plus particulièrement pour l'odontologie et la médecine légale dont les activités sont concentrées dans les instituts médico-légaux ou, à défaut, dans les hôpitaux.

En France, on commence à parler de criminalistique pour regrouper l'ensemble des principes scientifiques et des techniques appliquées à l'investigation criminelle par

Tableau I - Organisation, en France, de la police technique et scientifique dépendant de la direction centrale de la Police judiciaire.

Sous-direction de la Police technique et scientifique Ecully (69)	
Service central des laboratoires	5 laboratoires : Lille, Lyon, Marseille, Paris, Toulouse
Service central d'identité judiciaire	33 services régionaux et locaux d'identité judiciaire
Service central de documentation criminelle	19 services régionaux de documentation criminelle
Division de la logistique opérationnelle	
Centre national de recherche de documentation et de formation	

* Laboratoire de police scientifique, 40, rue Marius Berliet, 69008 Lyon. Tél. : 04.78.78.40.40. Fax : 04.78.00.86.40.

exploitation des indices. Cependant, il ne faut pas confondre criminalistique et criminologie ; cette dernière traite de questions liées à la « politique criminelle » et au droit pénal en mettant en pratique des sciences sociales, la psychologie et la sociologie. En France, il n'existe pas d'enseignement de criminalistique ; les enseignements de physique, chimie, biologie et informatique sont dispensés dans les universités et leur application en police technique et scientifique se fait par des formations internes dans les laboratoires. Cependant, il existe des enseignements de DESS et DEA orientés plus spécifiquement sur les aspects juridiques, sociologiques et criminologiques. En Europe, seules deux institutions affichent des formations en criminalistique : l'Institut de Police Scientifique et Criminologie de Lausanne (Suisse) et l'université de Strathelyde à Glasgow (Écosse).

Chimie et criminalistique

En Angleterre et aux Étas-Unis, on parle de « forensic sciences », en Allemagne de « wissenchaftiche kriminalistik », en Suisse de « sciences forensiques », au Canada de « sciences judiciaires » et en France de « sciences criminalistiques » pour caractériser l'ensemble des sciences utilisées pour l'observation, l'expérimentation, la mesure et l'interprétation des examens et analyses réalisés sur des traces relevées sur le terrain de crimes et délits.

Ces sciences sont désormais fortement reconnues par leurs applications dans la police technique et scientifique, mais aussi par la recherche dans ce domaine avec plus de 800 références dans chaque revue bibliographique biannuelle sur Forensic Science dans *Analytical Chemistry* [1]. Cette recherche spécifique se développe dans des orientations répondant aux besoins de la police et de la justice : recherche de méthodes rapides pour répondre à des réquisitions souvent liées à des « gardes à vue », recherche de méthodes non destructrices pour répondre à des expertises et contre-expertises, recherche de méthodes sensibles pour travailler sur des prélèvements, le plus souvent en très faibles quantités, et recherche de méthodes fiables pour donner des résultats dignes de confiance et incontestables pour les policiers et magistrats.

La place occupée par la chimie est conséquente. Les techniques analytiques d'extractions, séparations et dosages sont d'un usage courant dans les laboratoires. L'utilisation de réactifs chimiques est classique ; elle permet la révélation d'empreintes digitales sur des supports très variés, l'examen d'encres et de pigments dans la recherche d'authenticité de documents et d'œuvres d'art, la mise en évidence de numéros d'armes ou de moteurs de véhicules grattés ou limés... ; elle permet également la mise en œuvre de tests de terrain, notamment dans la recherche de stupéfiants. La plupart des domaines d'activités de la police technique et scientifique sont concernés par la chimie (*tableau II*). De nombreuses applications en criminalistique des techniques analytiques chimiques, physico-chimiques et biochimiques ont fait l'objet d'un numéro spécial de la revue *Analusis* en 1993 [2]. Notre objectif, sans être exhaustif, est de passer en revue les principaux domaines où la chimie est utilisée en ne mentionnant pour chacun qu'une des principales références d'articles généraux et récents.

Tableau II - Domaines techniques et scientifiques de la criminalistique concernés par la chimie.

Empreintes	Empreintes digitales Empreintes de pas, d'outils, de pneus... Marques d'estampage
Substances chimiques et toxiques	Stupéfiants, médicaments psychotropes substances toxiques
Traces et résidus	Résidus de tirs, d'explosions et d'incendies, verres, peintures, fibres, encres..., terres et sols
Fluides et tissus biologiques	Taches de sang, sperme, salive..., cheveux Empreintes génétiques, analyse d'ADN

La chimie dans les révélations d'empreintes [3]

Les empreintes digitales permettent une identification spécifique et incontestable des personnes par les dessins digitaux propres à chacun. Ces dessins sont immuables et laissent des dépôts sur tout objet manipulé à main nue. La détection et la révélation de ces empreintes sont des opérations courantes mais essentielles en criminalistique. En fonction de la nature du support sur lequel peut se trouver une ou des empreintes, il faut effectuer des traitements particuliers, chimiques ou physico-chimiques, dans un ordre défini, afin de révéler les empreintes invisibles à l'œil nu ou d'améliorer la visibilité des empreintes faibles ou de mauvaises qualité. Le problème de la révélation ne se pose pas pour les empreintes moulées - sur mastic, peinture... ou les empreintes visibles ; il se pose pour les empreintes latentes. Les dépôts des secrétions des glandes sudoripares varient d'une personne à l'autre, mais aussi dans le temps. La plupart des empreintes naturelles contiennent des secrétions des glandes sébacées - acides gras, glycérides, hydrocarbones et alcools - et des glandes eccrines - chlorures, ions métalliques, ammoniaque, sulfate, phosphate, acides aminés, urée, acides lactiques, sucres, choline, acide urique. Dans des cas particuliers, il est possible de trouver des secrétions de glandes apocrines - fer, protéines, hydrates de carbone, cholestérol. Les révélateurs utilisables sont spécifiques de ces espèces chimiques qui peuvent se trouver dans les empreintes, par exemple la ninhydrine pour les acides aminés, le nitrate d'argent pour les chlorures... Les révélations peuvent être effectuées dans le visible, dans l'ultraviolet, par fluorescence ou par photoluminescence. Les poudres conventionnelles et les poudres magnétiques peuvent être utilisées sur le terrain ; les autres traitements ne sont mis en œuvre qu'en laboratoire. C'est surtout la nature du support qui conditionne la technique et l'ordre dans lequel les réactifs peuvent être utilisés (*tableau III*).

Il faut signaler que de nombreux réactifs sont utilisés sous des noms commerciaux sans indication de leur nature et composition chimique ; en effet, la plupart des utilisateurs sont des spécialistes de dactyloscopie et non des chimistes, même dans les laboratoires.

Dans les enquêtes criminelles, il est possible de retrouver du sang ou de la salive sur les empreintes latentes. Les colo-

rants traditionnels sont le noir amido, le réactif diaminobenzidine (DAB) et le leuco crystal violet (LCV) ; ils sont très sensibles pour ces empreintes dans le sang. Cependant, avec la réalisation de plus en plus courante des typages génétiques sur les taches de sang et de salive, il est nécessaire d'effectuer un choix correct du révélateur des empreintes digitales afin de ne pas modifier la qualité de l'ADN ni influer sur son extraction (*tableau III*) ; des études très sérieuses sont menées actuellement sur la combinaison des deux bases actuelles de la criminalistique : les empreintes digitales et les empreintes génétiques.

Tableau III - Réactifs de révélation des empreintes digitales sur différents supports et taches.

Nature et types de surfaces	Principaux réactifs utilisables
Surfaces lisses, non poreuses (verre, plastique, vernis, peinture...)	Poudres, cyanoacrylate, fluorescence,...
Surfaces poreuses (papier, bois non traité...)	Poudres, ninhydrine, nitrate d'argent, DFO (1,8 diazo 9 fluorénone)...
Billet de banque	Métallisation sous vide (or-zinc)
Caoutchouc, cuir, métal, cire	Poudres, cyanoacrylate...
Rubans adhésifs	Cristal violet...
Sang sur support plastique ou sur métal	Cyanoacrylate
Sang sur support adhésif	Violet de gentiane
Sang sur papier et salive sur timbre	Ninhydrine
Sang sur verre	Carbone amorphe

Les laboratoires de police scientifique examinent également les empreintes laissées par les chaussures et les pneus de véhicules, mais aussi par les outils utilisés lors d'effractions de locaux et de meubles. Les examens sont le plus souvent techniques, mais il est possible de renforcer l'apparence des traces en utilisant des réactifs chimiques (bleu de bromophénol, vert de bromocrésol, leuco crystal violet...). Les moulages sont à base de plâtre ou de silicones.

La révélation des marques d'estampage laissées pour l'identification d'une arme à feu, d'un moteur de voiture, d'une plaque d'immatriculation de voiture... fait également appel à des réactifs chimiques. Il est possible de reconstituer des numéros de séries effacés par grattage ou limage, à condition que la région de déformation plastique n'ait pas été entièrement éliminée. Les solutions utilisées sont à base d'acides minéraux et peuvent contenir divers chlorures de fer et cuivre ; leur nature et composition dépend du support (acier, aluminium, laiton...). Par exemple, pour les armes, on peut utiliser un mélange acide chlorhydrique + eau déminéralisée + chlorure cuivreux + chlorure cuivrique. Des méthodes magnétiques, thermiques et électrolytiques sont signalées mais peu utilisées.

La chimie dans la recherche des substances dangereuses

Sous le vocable de « substances dangereuses », sont regroupés des produits chimiques, en majorité de synthèse, qui ingérés ou inhalés, sont responsables d'accidents, de suicides ou de meurtres. Dans cette catégorie, nous avons les stupéfiants, les substances toxiques, l'alcool et les médicaments, principalement les psychotropes. Dans les laboratoires de police scientifique, ces substances peuvent être recherchées et analysées, soit sur des saisies de ces produits par la police lors de production et/ou la commercialisation illicite, soit sur des prélèvements biologiques après accident, suicide ou délit, mortels ou non.

Les stupéfiants

Les principales drogues du type héroïne, cocaïne, cannabis et amphétamines, sont saisies le plus souvent sous forme de poudres, comprimés, liquides en ampoules, cigarettes... mais, aussi, parfois sous des aspects très inattendus : imprégnation de cocaïne dans des peaux de bovins, sur des sacs en cuir...

Il peut s'agir de saisies très importantes de production ou de transformation - plusieurs dizaines de kilogrammes -, de saisies de dealers - plusieurs dizaines ou centaines de grammes -, ou de saisies de consommateurs - plusieurs dizaines ou centaines de milligrammes. Il peut également s'agir de traces dans des seringues, sur des balances, sur des emballages ou dans des véhicules. Ces drogues sont d'origine naturelle : opium, morphine, cocaïne, cannabis, ou synthétique : héroïne, amphétamines. La majorité des saisies contiennent des impuretés, naturelles ou de synthèse, des résidus de précurseurs et solvants, des adultérants et des diluants (*tableau IV*). Une analyse complète est souvent difficile et longue.

Il existe des tests basés sur des réactions chimiques colorées et utilisés par les policiers sur le terrain ; cependant, l'application en est très délicate ; les résultats sont à prendre avec précaution et demandent confirmation en laboratoire. Tous les laboratoires de police, ou assimilés, français et étrangers sont capables d'identifier le principe actif d'une drogue, tous ne sont pas capables d'en évaluer la teneur et très peu sont en mesure de faire l'analyse complète et surtout *le dosage* complet de tous les composants d'une saisie.

Les techniques de chromatographie sur couches minces (CCM) et de chromatographie en phase gazeuse (GC) sont utilisés dans la majorité des laboratoires internationaux. Les techniques de chromatographie en phase liquide (HPLC) et de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont utilisées dans les laboratoires bien équipés. Quelques laboratoires utilisent la spectrométrie infrarouge. Les techniques d'électrophorèse capillaire se développent dans ce domaine.

En dehors de ces caractérisations de saisies de stupéfiants, des études sont entreprises dans deux directions :

– une recherche d'origine des drogues, par exemple d'origine géographique pour les substances naturelles, opium et cocaïne, ou d'origine de synthèse pour la production des amphétamines ou la transformation de morphine en héroïne ;

Tableau IV - Impuretés, adultérants et diluants les plus souvent trouvés dans les saisies actuelles de stupéfiants.

Familles de stupéfiants	Impuretés principales	Familles d'adultérants	Diluants
Héroïne (diacétylmorphine)	Alcaloïdes ; éléments minéraux ; substances naturelles ; monoacétylmorphine. Acétylcodéïne ; carbonates ; traces de dérivés acétylés d'alcaloïdes.	Barbituriques (phénobarbital...)	Sucres : mannitol, lactose, inositol,
Cocaïne	Norcocaïne ; tropacocaïne ; tropine ; cocaïne... carbonates, cis et trans cinnamoyl-cocaïne...	Stimulants (caféine...) Analgésiques (paracétamol...)	Amidon
Cannabis (cannabidiol) (tétrahydrocannabinol	Dérivés des cannabinoïdes.	Anesthésiques (cocaïne...)	Bicarbonates
Amphétamines Les principes actifs : MDA (méthylène dioxyamphétamine) MDMA (méthylène dioxyméthamphétamine) MDEA (méthyélène dioxyéthamphétamine)	Précurseurs et solvants de synthèses dérivés des méthyl, éthyl et butylamphétamines. ----------	-------- ...	----------

– l'élaboration de banques de données et fichiers analytiques pour effectuer des rapprochements entre saisies et pour suivre l'évolution de la composition de ces saisies au cours du temps.

Ces études nécessitent une amélioration permanente des méthodologies et techniques analytiques afin d'obtenir les profils chromatographiques des impuretés, de doser les impuretés minérales (par spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique avec ICP ou ICP-MS), d'identifier les précurseurs et les solvants des produits synthétiques (par GC-MS, HPLC...), de déterminer les formes chirales des principaux constituants (par HPLC, électrophorèse capillaire...). L'utilisation des isotopes stables et la détermination des rapports isotopiques $^{12}C/^{13}C$ et $^{14}N/^{15}N$ dans les principes actifs, mais aussi dans les adultérants et diluants, se développent pour remonter éventuellement des filières de production et/ou de transformation ; le couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse isotopique (CG-IRMS) est utilisé dans plusieurs laboratoires.

Les substances toxiques [5]

Les laboratoires de police scientifique français ont des sections « toxicologie », mais ils n'ont pas l'exclusivité des recherches pour la police ou des expertises dans ce domaine ; il existe des laboratoires hospitaliers et des laboratoires privés. Les activités en toxicologie concernent, principalement, la recherche et l'identification des substances médicamenteuses psychotropes et stupéfiants, ou leurs métabolites, dans les fluides biologiques (sang, urine, contenu gastrique, bile...) ; les cheveux deviennent également des supports très intéressants pour ces recherches. Elles concernent également la recherche et l'identification de toxiques organiques (pesticides ou résidus...) et minéraux (métaux, oxyde de carbone, acide cyanhydrique...) dans ces fluides biologiques ; des produits ménagers ou industriels (soude, eau de Javel, acétone...) sont recherchés car leur absorption cause des accidents parfois mortels. Elles concernent, enfin, le dosage de l'alcool dans le sang, le plus souvent dans le cadre de la sécurité routière.

La procédure analytique pour ces recherches et identifications commence par des tests d'orientation et est poursuivie par des techniques de dosage. Pour l'orientation, des tests sont utilisés et principalement le test EMIT (enzyme multiplied immunoassay test), mais aussi la CCM avec détection sous UV ou révélation par des réactifs spécifiques. Les résultats obtenus, lors de ces tests, mettent en évidence des familles de substances : amphétamines, barbituriques, benzodiazépines, opiacés, méthadone... L'identification des substances à l'intérieur de ces familles nécessite ensuite

la mise en œuvre de techniques chromatographiques et spectrométriques plus sélectives et spécifiques ; ce sont des techniques couramment utilisées en chimie. Le choix des techniques d'extraction, de séparation, d'identification et de quantification doit tenir compte des quatre types de toxiques recherchés : les gazeux (exemple de CO), les volatils ou entraînables (exemple de l'alcool), les organiques extractibles (exemple des stupéfiants) et les minéraux (exemple des métaux lourds). Ces analyses sont complexes car les substances recherchées sont à l'état de traces et souvent métabolisées, les prélèvements, sensibles par leur nature, sont plus ou moins dégradés, et, enfin, parce que toutes les techniques sont destructives alors que les prélèvements sont uniques.

La chimie dans la réalisation d'empreintes génétiques [6]

Ce domaine relève plus des activités du biologiste que de celles du chimiste, mais la chimie n'en est pas absente. Le support chimique de l'information génétique est une macromolécule du type polynucléotique : l'acide désoxyribonucléïque (ADN) dont l'élément de base est un nucléotide constituté d'un sucre (désoxyribose), d'un groupement phosphate (PO_4^{3-}) et d'une base azotée (base purique ou pyrimidique). La structure se présente sous forme d'une double hélice dont les brins sont liés par liaisons hydrogène entre les 4 bases azotées (double liaison hydrogène entre l'adénine (A) et la thymine (T) et triple entre la guanine (G) et la cytosine (C). Il y a 6 x 10^9 nucléotides dans l'ADN de chaque cellule humaine nucléée. C'est le nombre de ces bases et leur séquence sur la molécule d'ADN qui caractérise le profil génétique propre à chaque individu ; seuls les vrais jumeaux ont le même profil. Le grand intérêt également, en criminalistique, est que ce profil est le même dans chaque noyau de cellule, que ce soit le globule blanc du sang, le spermatozoïde du sperme, le bulbe du cheveu, la cellule épithéliale de la salive, ou la pulpe des dents ; il est donc possible de comparer les profils obtenus sur des traces de sang, de sperme, de salive, sur des cheveux... avec n'importe quel fluide ou tissu biologique, contenant des cellules avec noyaux, d'un suspect. Seules les séquences en des loci[1] bien déterminés sur les chromosomes sont examinées. Avant de mettre en œuvre les techniques appropriées : RFLP (restriction fragment lenght polymorphisme), PCR (polymer chain réaction) ou STR (short tandem-repeat) qui permettent d'identifier les allèles[2] en différents loci de l'ADN, l'important pour le biologiste est d'avoir suffisamment d'ADN de qualité, donc des prélèvements en quantité suffisante et non dégradés. Les traces ou taches prélevées sont d'abord localisées et identifiées sur les lieux, habits, objets... par des tests chimiques appropriés. Ces tests sont à base de réactions chimiques colorées typiques pour l'hémoglobine (sang), les cellules épithéliales (salive), les spermatozoïdes (sperme)... L'ADN doit être ensuite extrait, soit en utilisant un mélange phénol-méthanol, soit sur des résines du type Chelex. Les techniques utilisées, sans amplification (RFLP) ou avec amplification (PCR-STR), suivent des protocoles très rigoureux et sont de plus en plus automatisées. Elles font appel à l'électrophorèse classique sur gel de polyacrylamide ou sur agarose et à l'électrophorèse capillaire. Les révélations des spots se font par des colorations visibles à l'œil nu, par chimiluminescence, par fluorescence ou par utilisation du marquage au ^{32}P. L'interprétation des résultats relève de la compétence de spécialistes en biologie moléculaire.

La chimie et l'identification des traces et résidus

La principale caractéristique de ces traces (fibre, verre, peinture, terre...) et résidus (de tir, d'incendie et d'explosion) est la compléxité de leur composition dans des prélèvements le plus souvent en très faible quantité. Une analyse complète et encore moins un dosage quantitatif sont rarement réalisés. En général, il est recherché un certain nombre d'éléments caractéristiques permettant une comparaison, pour les traces, entre les prélèvements sur le terrain et sur les suspects.

Les peintures et les encres [7] et [8]

Les peintures analysées dans les laboratoires de police scientifique sont de 3 catégories. Pour les peintures artistiques, il est demandé l'authenticité, la date et la mise en évidence d'éventuelles retouches. Pour les peintures domestiques, l'analyse est demandée le plus fréquemment dans le cas de cambriolages avec effraction, car il peut y avoir eu transfert de ces peintures sur les outils ayant servi à l'effraction ou sur les habits de suspects. Cependant, le plus grand nombre de cas traités concerne les peintures automobiles où il est demandé de comparer des traces sur des lieux ou des individus avec la peinture d'un véhicule suspect. Les peintures sont des mélanges complexes de constituants minéraux, organiques et de polymères, souvent en multicouches. Elles contiennent des pigments, des liants, des résines, des adjuvants et des solvants. Après des examens optiques de la couleur, de la texture, du nombre et de l'épaisseur des couches... il est fait appel à des analyses non destructives pour certaines, mais destructives pour d'autres : les techniques de spectrométrie visible, UV et IR pour les substances organiques, la spectrométrie de fluorescence X pour l'analyse élémentaire, la pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse pour caractériser les macromolécules des liants. Des techniques encore plus lourdes, comme la spectrométrie Raman, la diffraction de rayons X et l'analyse par activation sont également utilisées. Mais il y a, auparavant, la possibilité d'utiliser des tests microchimiques avec des réactifs tels que les acides minéraux et l'acétone, le chloroforme, le diméthylformamide et autres substances organiques permettant d'observer des changements de couleur ou de texture relativement caractéristiques ; la chromatographie sur couches minces, après extraction par des hydrocarbures chlorés, permet l'analyse des colorants et des pigments organiques.

L'identification et la comparaison d'encres ressemble à celle des peintures. Les encres sont également des mélanges avec colorants, pigments, solvants, résines synthétiques,

polymères et autres substances organiques. Ces mélanges sont différents dans les encres à base aqueuse - encres fluides pour plumes à bec ou stylos avec réservoir -, dans les encres à base organique - stylos à pointe feutre, poreuse ou à bille flottante - et dans les encres des stylos à billes. Pour caractériser ces encres et pour comparer des écrits ou des documents tapés à la machine, la chromatographie sur couches minces (CCM) est très utilisée après des examens optiques et microspectrophotométriques non destructifs. Pour dater une encre, dans les six dernières années au maximum, on détermine le rapport composants volatils-colorants qui diminue avec le temps ; le couplage chromatographie gazeuse (GC)-spectrométrie (IRFT et masse) est utilisé. L'analyse de l'évolution de certains composants, par oxydation, après exposition à la lumière du jour ou autre lumière, est possible par chromatographies CCM pour les non volatils et GC pour les volatils. Les pigments peuvent être analysés en fluorescence X. La chromatographie liquide HPLC a été utilisée, après extraction de familles de substances, pour comparer différents lots d'encres. Pour comparer les toners des photocopieuses, des techniques basées sur la pyrolyse et les couplages GC-MS et GC-IRFT sont mentionnées dans la littérature.

Les verres [9]

Comme pour les peintures, les verres peuvent être classés dans les mêmes trois catégories artistiques, domestiques, véhicules. Les verres domestiques (vitres, vitrines...) et les verres et optiques de véhicules sont le plus souvent analysés lors d'effraction, d'accidents avec fuite, utilisation de véhicules béliers... Il s'agit dans la majorité des cas de faire des comparaisons. Les méthodes physiques de mesures d'indice de réfraction et de densité sont les plus utilisées, en combinaison avec des programmes statistiques pour l'interprétation des résultats obtenus sur des micro- et multifragments. L'analyse de la composition chimique n'est pas négligée, mais elle apporte peu de renseignements en ce qui concerne les éléments majeurs (analyse par fluorescence X) ; par contre, elle apporte beaucoup plus de renseignements au niveau des éléments à l'état de traces. Les spectrométries de masse à étincelle, de fluorescence X à dispersion d'énergie, d'absorption atomique et l'analyse par activation neutronique sont de plus en plus abandonnées pour l'utilisation de la spectrométrie d'émission à plasma. Cette dernière, couplée avec la spectrométrie de masse, est utilisée directement sur le solide à condition de disposer en amont d'un système d'ablation laser ou sur des solutions après attaque du verre à l'acide fluorhydrique. Des développements sont encore nécessaires pour permettre des comparaisons indiscutables.

Les fibres et les cheveux [10]

Les fibres, qu'elles soient d'origine naturelle, synthétique ou animale, peuvent aussi servir pour établir des rapprochements entre victimes, suspects et lieux de crimes et délits. Ce type de traces ou vestiges est souvent négligé par des enquêteurs et des analystes peu formés dans ce domaine. Les découvertes et prélèvements sont difficiles et délicats. Les techniques mises en œuvre sont surtout des tests et examens physiques macro- et microscopiques et des mesures d'indice de réfraction, simples mais pas très efficaces alors que les techniques les plus intéressantes sont souvent destructives et nécessitent la mise en œuvre d'équipements de haut de gamme. La chimie est très utilisée dans les tests les plus simples pour identifier des fibres végétales ou rechercher l'azote ou le chlore dans les fibres synthétiques. La chromatographie sur couches minces et la chromatographie liquide sont utilisées pour analyser les colorants extraits par des mélanges (eau-solvant organique) appropriés au type de fibre. La spectrométrie IRFT est cependant actuellement la méthode préférée car elle permet de déterminer la classe générique d'une fibre, mais également des sous-classes en présence de copolymères. Le couplage pyrolyse-chromatographie gazeuse est très utilisé pour les fibres synthétiques mais d'un usage limité pour les fibres naturelles. D'autres techniques sont utilisées dans les laboratoires : la microscopie électronique à balayage, la diffraction X, la pyrolyse couplée à la spectromètre de masse... mais elles nécessitent des équipements lourds et des personnels spécialisés à la fois dans la technique et dans le domaine des fibres.

Le cheveu est imputrescible et a l'avantage de garder en mémoire un certain nombre d'éléments, ou de substances métabolisées ou non, absorbés par les individus. Cependant, de par sa complexité structurelle, le cheveu est un échantillon difficile à analyser. Son apparence et sa texture sont modifiés par tous les artifices de l'art capillaire et de la cosmétologie. Une chevelure n'est pas homogène ; c'est pourquoi les examens macro- et microscopiques rendent difficiles les comparaisons. Par sa porosité, il fixe de nombreux cations et anions, les colorants et certains médicaments ou leurs métabolites ; c'est pourquoi le cheveu est devenu un support très intéressant pour la recherche de stupéfiants, par exemple pour la mise en évidence de toxicomanie à l'héroïne, lors de la présence de morphine et de codéine. Le cheveu est également utilisable, avec précaution, pour une analyse d'ADN classique à condition d'avoir encore son bulbe en bon état ou pour une analyse d'ADN mitochondrial s'il n'a plus de bulbe.

Les terres et les sols [11]

L'application de la géologie à la criminalistique date du début du siècle où une affaire a été résolue grâce à l'examen de la séquence des dépôts accumulés sous les chaussures d'un suspect. Cette géologie est mise en œuvre généralement pour des problèmes de localisation géographique : déplacement de cadavre, relation entre un suspect ou un véhicule et un lieu ; elle permet d'infirmer ou confirmer des hypothèses, mais pas la détermination de culpabilité d'un suspect. La base de cette application est que chaque sol est caractérisé par un assemblage minéralogique, une couleur, une texture et un contenu paléontologique spécifique. Des traitements sont nécessaires pour effectuer des discriminations par la couleur et la taille des particules avant les analyses minéralogiques. Les outils utilisés pour ces analyses sont d'origine physique et chimique : la loupe binoculaire, le microscope optique polarisant, le microscope électronique à balayage, le spectromètre infrarouge, le diffractomètre à rayons X, la microsonde et les analyseurs classiques de métaux.

Le problème le plus important dans ce domaine est celui de la représentativité de l'échantillon. Les méthodes quantitatives sont à éviter.

Les résidus de tir [12]

Une cartouche d'arme à feu est constituée d'un étui, en général en laiton, d'un projectile, la balle, d'une amorce et de charge de poudre. La poudre d'amorçage est le plus souvent constituée d'un mélange de styphnate de plomb, de nitrate de plomb et de sulfate d'antimoine. La charge de poudre « sans fumée » est composée de nitrocellulose ou d'un mélange de nitrocellulose et nitroglycérine ; la poudre noire est constituée d'un mélange de nitrate de potassium, charbon et soufre. La caractérisation des résidus de tir, c'est-à-dire des restes de poudre brûlés et non brûlés, sur les mains ou les vêtements de la victime, peut permettre de conclure à un suicide ou à un crime et peut contribuer à l'estimation de la distance de tir. En cas de crime, cette caractérisation sur les mains ou les vêtements de suspects peut permettre, si les prélèvements sont faits rapidement et correctement avec des tamponnoirs, de confondre le coupable.

Les laboratoires cherchent à identifier les produits de combustion de la poudre d'amorçage, c'est-à-dire les éléments plomb, baryum et antimoine et/ou ceux de la poudre de la charge propulsive, c'est-à-dire les nitrites et la nitrates. Des tests colorimétriques sont encore utilisés, « test à la paraffine » pour mettre en évidence les nitrates à l'aide d'un réactif à base de diphénylamine dans de l'acide sulfurique et « test aux métaux » pour mettre en évidence les éléments Pb, Sb, Ba, mais plus spécifiquement le plomb en utilisant du rhodizonate de sodium dans de l'acide chlorhydrique dilué. Ces tests sont peu sensibles et peu spécifiques ; la présence de plomb seul, très fréquente à cause des contaminations, n'est pas caractéristique d'un résidu de tir. Dans de nombreux laboratoires, la microscopie électronique à balayage est utilisée associée à la microanalyse X. L'identification des trois éléments Pb, Sb, Ba dans une même particule est déterminante pour caractériser un résidu de tir ; la présence de deux de ces éléments est caractéristique si elle est alliée à une morphologie de la particule significative d'un refroidissement rapide.

La microscopie électronique à balayage a remplacé l'analyse par activation neutronique qui posait deux problèmes : la nécessaire proximité d'un réacteur et des difficultés pour le plomb. Elle remplace également de plus en plus, malgré son prix, l'absorption atomique avec four qui pose quelques problèmes pour le dosage du baryum et de l'antimoine dans les microparticules. Certaines munitions peuvent contenir d'autres éléments que les trois recherchés ; il a été mis en évidence, dans certains résidus, du cuivre, du fer et du zinc.

Les résidus d'incendies et d'explosions [13-14]

Dans les incendies volontaires, il est souvent utilisé des accélérants dont la majorité est à base de produits pétroliers. Ils peuvent être de trois catégories : les légers (éthanol, acétone et autres solvants, essence), les moyennement volatils (les spirits minéraux, les huiles de moteur, les hydrocarbures naphténiques) et les lourds (kérosène et fioul). En criminalistique, il est nécessaire de mettre en évidence, dans les débris, des restes de ces accélérants pour pouvoir prouver le caractère non accidentel de l'incendie. La difficulté réside, d'une part, dans le choix du prélèvement et, d'autre part, dans l'extraction des accélérants à partir des débris prélevés. Il y a deux méthodologies utilisables : extraction par solvant, avec utilisation des techniques dites de « head space » dynamique ou statistique et un solvant volatil, tel le sulfure de carbone par exemple, et extraction sans solvant avec désorption sur tenax et piégeage cryogénique, ou micro extraction sur phase solide de polydiméthylsiloxane déposée sur fibre de silice. La chromatographie en phase gazeuse est la technique la plus utilisée pour l'identification des produits ; elle est, cependant, difficilement utilisable si les débris sont contaminés par la pyrolyse de matériaux organiques tels que tapis, moquettes, plastiques, laine... La chromatographie sur couches minces (CCM) et la chromatographie liquide (HPLC) sont également utilisées.

Pour ce qui concerne les explosifs, la difficulté ne réside pas dans l'analyse elle-même, mais dans la recherche de résidus. Il y a deux types d'explosifs, les explosifs minéraux, dits également « artisanaux », à base de nitrates, chlorates, soufre..., et les explosifs organiques, dits également « professionnels », contenant surtout des dérivés nitrés aromatiques et des esters nitriques. Dans les résidus d'explosion des premiers, on cherche principalement à caractériser les ions nitrates et chlorates par des réactions colorées, par chromatographie ionique ou par électrophorèse capillaire. Les seconds sont des mélanges complexes qui peuvent contenir du nitrate d'ammonium, des composants du type fioul, des huiles, des composés nitroaromatiques, de la nitroglycérine, de la nitrocellulose, de la farine de bois, des colorants et des traces d'ingédients spécifiques du fabricant.

Les résidus d'explosion sont collectés avec des cotons imprégnés puis extraits à l'acétone et soumis aux ultrasons ; les extraits sont analysés en CCM ou en GC et l'identification peut se faire en spectrométrie de masse (CG-MS). La spectrométrie Raman, la spectrométrie de RMN, la chromatographie liquide avec détection électrochimique sont également mentionnées dans la littérature pour les composants nitroaromatiques ; l'électrophorèse capillaire avec détection par fluorescence se développe. Il est difficile de reconstituer la composition de l'explosif d'origine car la réactivité et l'évaporation à la chaleur différentes selon les constitutants modifient cette composition ; il est encore plus difficile d'en déterminer la marque même si on identifie les isomères du toluène spécifiques de certaines fabrications.

Notes

1 Locus : emplacement d'un gène sur le chromosome qui le porte.
2 Allèle : se dit de chacun des 2 gènes situés au même niveau sur 2 chromosomes d'une même paire.

Références

[1] Bretell T.A., Saferstein R., *Forensic Science, Anal.Chem.*, **1995**, *67*, p. 273 R ; **1997**, *69*, p. 123 R.

[2] Chimie et criminalistique, *Analusis*, **1993**, vol 21, n° 6.

[3] Stein C., Kycek S.H., Henssge C., *J..Forensic Sci.*, **1996**, *41* (6), p. 1012.

[4] Moore J.M., Casale J.F,. Fedor G, Jones A,.*Forensic Sci. Rev*, **1995**, 7 (2), p. 77.

[5] Suzuki O, *Forensic Sci.Int.*, **1996**, p. 80.

[6] Duncam T.G., Traccy M.I., Serology and DNA Typing, *Introduction to Forensic Sciences*, CRC Press, **1997**, chapitre 11, p. 233-293.

[7] Castle D.A,. *Surf. Coat. Int*,. **1992**, *75* (7), p. 247.

[8] Tebett I.R., *Forensic Science Rev.*, **1991**, *3*, p. 71.

[9] Pitto S.J., Kratchovil B, *J.Forensic Science*, **1991**, *36* (1), p. 22.

[10] Grieve M., *Forensic Science Rev.*, **1994**, *6* (1), p. 60.

[11] Junger E.P., *J. Forensic Sci.*, **1996**, *41* (1), p. 27.

[12] J. Sunger R.I., Dusty M.S., Houck M.M., *J. Forensic Sci.*, **1996**, *41* (2) p. 195.

[13] Furton K.G., Almirall H.R., *J. Forensic Sci.*, **1996**,*41* (1), p. 12.

[14] Kolla P., Sprunkel A.J., J. *Forensic Sci.*, **1995**, *40* (3), p. 406.

SANOFI CHIMIE

78-84, avenue Raspail - 94255 GENTILLY Cédex
Tél. : 01 41 24 70 00 - Fax : 01 41 24 76 06