

Chimie analytique et expertise judiciaire

Alain Karleskind et Jean-Pierre Wolff

Cet article a été publié en deux parties dans la revue Experts, n° 51 - juin 2001 (p. 17-26) et n° 52 - septembre 2001 (p. 27-32).

Le développement de la chimie s'est appuyé sur celui d'une chimie plus spécialisée et plus discrète, mais néanmoins essentielle : la chimie analytique. Après sa création, cette discipline a connu pendant une cinquantaine d'années un développement continu étonnant. Après une longue période de lente évolution, l'apparition des techniques instrumentales d'analyses, lui a ouvert au milieu du XX^e siècle d'extraordinaires possibilités. La chimie analytique s'est avérée être un outil dont la Justice a eu fréquemment à utiliser les services dans le cadre de procès d'assises ou de correctionnelles. L'appel au chimiste auquel il est de plus en plus souvent fait recours également dans le cadre de procédures civiles, en raison de l'utilisation des produits chimiques dans les activités les plus diverses, a conduit les auteurs à faire le point sur l'histoire de la chimie analytique et de ses applications à l'expertise judiciaire. La seconde partie de cet article s'efforcera de mettre en évidence l'influence de ces évolutions sur l'expertise judiciaire.

Après avoir exposé trois procès d'Assises dont l'issue dépendait des résultats des analyses et des conclusions qu'en tiraient les experts, les auteurs exposent les difficultés que peuvent rencontrer ceux-ci dans l'exécution de leurs missions.

Celles-ci, au cours d'une lente évolution, ont eu pour origine l'identification des poisons puis la mise en évidence des fraudes et altérations des aliments, enfin la recherche des causes de désordres et de litiges dans les diverses activités industrielles.

Mot-clés

Chimie analytique, expertises judiciaires, histoire, chimistes illustres, procès célèbres, répression des fraudes, contrefaçons, litiges techniques.

Histoire de la chimie analytique

Dès la seconde moitié du XVII^e siècle, la physique était une science au sens actuel du terme.

Les lois de la réfraction étaient connues depuis Descartes. De 1660 à 1686, Mariotte qui peut être considéré comme l'un des fondateurs de la physique expérimentale énonçait les principes de l'hydrodynamique, les lois de la compressibilité des gaz et de la déformation élastique des solides, Huygens les lois de la chute des corps dans le vide et celles de la force centrifuge, Newton la loi de la gravitation universelle.

Dès le début du XVIII^e siècle, des baromètres, des thermomètres permettaient de déterminer facilement et avec précision la pression atmosphérique et la température.

La physique avait su tirer de l'expérience des lois fondamentales. La chimie, elle, n'était encore en 1775 qu'un art qui se rapprochait plus de l'alchimie¹ que d'une science.

La chimie ne s'est dégagée de l'alchimie qu'en renonçant à l'hermétisme et en s'efforçant de toucher un auditoire aussi vaste que possible.

Cette prise de position a probablement été initiée par Paracelse à Bâle dès 1526.

Palissy en France donna, de 1560 à 1575, des conférences publiques de chimie. Puis, les cours de chimie se multiplièrent au XVIII^e siècle autour du Jardin du Roi et des Facultés (Montpellier en 1667, Paris en 1696).

Au XVIII^e siècle, le besoin d'établir une cohérence entre les observations et les résultats accumulés fit très vite admettre,

comme une vérité fondamentale, la notion de phlogistique proposée par Stahl en 1723.

La phlogistique était le principe fondamental du feu et était, au même titre que l'eau, l'air et les terres, un des quatre éléments constitutifs des corps.

Cette théorie empêcha, très probablement, Cavendish, Priestley, Sheele et Black, de tirer toutes les conclusions possibles de leurs travaux sur l'air et le gaz carbonique (qualifié à l'époque « d'air fixe »).

Lavoisier en analysant l'air en 1777, puis l'eau en 1783 et en prouvant par la synthèse l'exactitude de ses analyses démontra l'inanité de la théorie du phlogistique.

En publiant en 1787 avec Berthollet, Fourcroy et Guyton De Morveau une nouvelle nomenclature chimique, débarrassée du langage hermétique de l'alchimie², Lavoisier ouvrit la voie à une chimie expérimentale, rationnelle et analytique.

La chimie analytique issue de l'alchimie, de la pharmacologie et de certaines technologies comme la métallurgie, l'orfèvrerie et la céramique leur doit :

- la majeure partie de l'équipement de laboratoire disponible au XVIII^e siècle ;
- certaines méthodes de séparation, de purification ou de transformation comme la décantation, la filtration, la dessiccation, la calcination, la distillation et l'extraction ;
- des connaissances empiriques mais notables sur divers éléments comme l'arsenic, le soufre, le phosphore, cinq acides, trois bases et quelques sels.



Figure 1 - Ancien laboratoire de l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris (ENSCP, DR).

Les techniques de laboratoires vers 1777

Le matériel

Les moyens de chauffage bien que très différents des nôtres par la nature de l'énergie utilisée, sont analogues à eux : fourneaux, fours, mouffles, bain-marie, bains de sable ou de limaille. Tous sont placés sous une hotte.

Les calories sont généralement fournies par le bois, le charbon de bois ou l'huile. Pour obtenir de très hautes températures, certains chimistes utilisaient déjà l'énergie solaire sous forme de miroirs concaves ou de lentilles qu'ils appelaient le « verre ardent ».

Les vaisseaux (qui sont dénommés aujourd'hui verreries) sont essentiellement constitués de cornues, de ballons, de ballons avec une, deux ou trois tubulures, de flacons avec ou sans tubulure (dont certains possèdent des bouchons rodés) en verre ou en cristal, des tubes, des capsules obtenues en sciant le fond des ballons.

Pour améliorer la résistance de ces vaisseaux, le verre vert et « l'engobage » ou « lutage » sont utilisés.

A ces récipients, viennent s'ajouter pour les calcinations, des creusets en terre cuite, en porcelaine, en argent ou en platine et pour les distillations des alambics en métal, en terre ou en verre où la condensation se fait par refroidissement à l'air ou à l'eau, ainsi que des thermomètres.

Les broyages, nécessaires à la préparation des échantillons ou des réactifs, sont faits à l'aide de mortiers en bronze, en porcelaine, en marbre, en agate ou en porphyre.

L'analyse des gaz impose l'emploi de cuves à mercure ou à eau, équipées de façon à permettre la récupération quantitative des gaz formés lors des combustions ou réactions chimiques.

Un appareil « pneumatique-chimique » permet de faire le vide et est indispensable pour étudier tous les produits gazeux.

Enfin, deux instruments sont essentiels pour faire de véritables analyses et vérifier la loi de la conservation de la matière, établie par Lavoisier : la balance et le trébuchet.

Dans ses travaux sur l'air et l'eau, Lavoisier appréciait le 1/10 de « grain », soit environ 5 mg.

Les méthodes et les réactifs

- Les méthodes fondamentales toujours employées sont :
 - la dessiccation (extrait sec),
 - la calcination (cendres),
 - la précipitation : par exemple, précipitation du « précipité blanc » (Calomel) par l'adjonction d'une solution de sel marin à une solution nitrique de mercure,
 - la distillation conduite au bain-marie pour les corps plus volatils que l'eau et au bain de sable pour les autres. La distillation fractionnée bien qu'observée semble avoir été peu utilisée ;
 - la dissolution, terme qui désigne trois processus totalement différents :
 - . la dissolution d'un solide dans un liquide (l'eau ou l'alcool), par exemple, le sel marin dans l'eau ;
 - . la dissolution d'un solide dans un liquide à la suite d'une réaction chimique, par exemple, la dissolution de l'argent dans l'acide nitrique ;
 - . la dissolution par mélange de deux solides après leur fusion, par exemple, les alliages ou l'attaque des minerais par la potasse fondue.

- Les réactifs

Le mot n'est pas employé mais les chimistes de cette époque ont à leur disposition :

- trois bases : la potasse, la soude et l'ammoniac ;
- quatre acides minéraux : « l'acide marin » (chlorhydrique), « l'acide nitreux » (nitrique), l'acide phosphorique, « l'acide vitriolique » (sulfurique) ;
- au moins un acide organique : l'acide « acéteux ou vineux » (acétique), connu comme moins fort que les acides minéraux ;
- un grand nombre d'oxydes métalliques, dont la chaux utilisée dans l'eau de chaux comme réactif analytique ;
- deux solvants organiques « l'esprit du vin » (alcool éthylique) et l'éther sulfurique ;
- au moins deux indicateurs colorés, révélateurs de l'acidité : le tournesol et le sirop de violette.

Ils utilisaient, en outre, de très nombreux sels, surtout organiques comme les tartrates et disposaient de dix-sept métaux dont le mercure.

Leurs résultats constituaient un début de chimie analytique mais visaient plus à préparer et à purifier des corps qu'à établir leur composition. Bien que disposant de balances et de trébuchets, les chimistes de l'époque ne donnaient jamais d'indications pondérales relatives au rendement de leurs préparations ou à leur composition.

Les travaux de Lavoisier

Au début des années 1770, Lavoisier étudiait la combustion et le « calorique ».

A cette époque, de nombreux chimistes dont Macker et Rouelle, s'intéressaient au comportement à la chaleur du diamant. Était-il inaltérable comme le pensait la plupart des joailliers ou brûlait-il comme semblaient l'indiquer certaines expériences ?

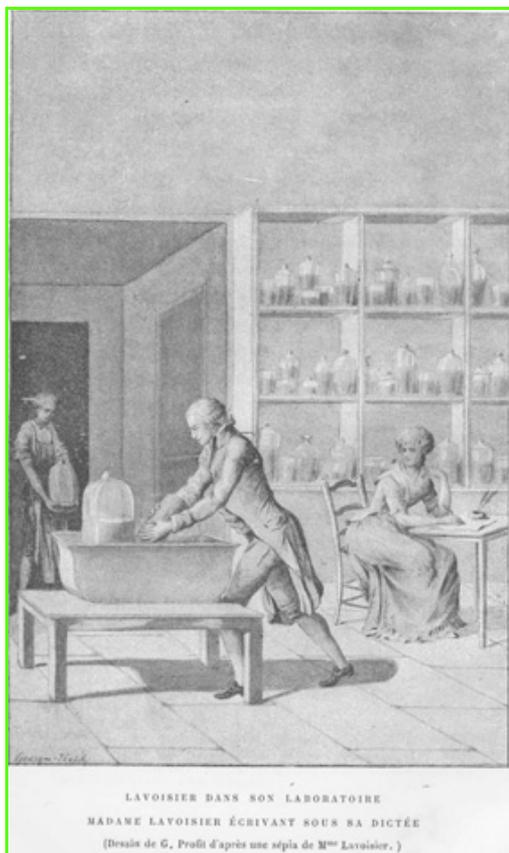


Figure 2 - « La révolution chimique » (illustration datant de 1890).

Celles-ci étant faites sur des poids très inférieurs à un carat (soit moins de 200 mg), il était difficile d'affirmer que le chauffage avait lieu en l'absence de toute trace d'air et que la disparition partielle ou totale du diamant lorsqu'elle était constatée était due à une sublimation et non à une combustion.

Pour résoudre ce problème, Macker demanda le concours de Lavoisier qui pouvait disposer d'un « verre ardent » permettant d'atteindre des températures très supérieures à celles des autres moyens de chauffage.

L'expérience eut lieu en présence de Macker et de Buffon en utilisant un matériel en cristal spécialement conçu pour cela. Les résultats obtenus ne purent pas être, à l'époque, interprétés clairement. Cependant, ils montraient l'analogie de comportement du diamant et du charbon, leur résistance à la chaleur en l'absence d'air, leur combustion totale en présence d'air et leur transformation totale en gaz troublant l'eau de chaux.

Tout ceci prouvait que le diamant est du carbone pur mais cette conclusion ne fut pas formulée.

Quelques années plus tard, en deux expériences décisives, Lavoisier établissait les bases de la chimie contemporaine en inventant l'analyse élémentaire.

L'analyse de l'air faite en 1777 en établissant le bilan pondéral du chauffage du mercure en présence d'un volume et d'un poids connus d'air et par l'analyse de l'oxyde rouge de mercure qui s'est formé.

Lavoisier en conclut que l'air est constitué par un mélange de deux « fluides élastiques » ou gaz :

l'un, qui éteint les combustions qui tue les animaux et qu'il appelle azote ;

l'autre, qui permet les combustions, s'est combiné au mercure pour donner l'oxyde rouge et qu'il appelle oxygène. Ces deux gaz sont en volume dans le rapport 73/27.

L'analyse de l'eau est obtenue en 1783 par décomposition à haute température de l'eau par le charbon.

Cette décomposition conduit à l'obtention de gaz carbonique et d'un gaz inflammable que Lavoisier appelle hydrogène.

Le gaz carbonique est composé par 72 % en poids d'oxygène et 28 % de carbone. Il en résulte que l'eau est constituée par 84 % d'oxygène et 16 % d'hydrogène³.

Ce résultat paraît sans doute dérisoire aux yeux des spécialistes de l'analyse élémentaire, mais compte tenu des moyens et des connaissances de l'époque, il est révolutionnaire.

Lavoisier confirma ses résultats en faisant la synthèse de l'eau par combustion dans un eudiomètre de l'hydrogène dans l'oxygène.

Lavoisier multiplia les analyses élémentaires et établit que les acides organiques sont constitués d'hydrogène, de carbone, d'oxygène, la teneur en carbone étant en excès par rapport à l'oxygène.

Il a réalisé un bilan pondéral de la fermentation qui établit de façon rigoureuse :

la loi de la conservation de la matière et la composition élémentaire (y compris l'azote) du gaz carbonique, de l'alcool, de l'eau, de l'acide acétique, des sucres, de la levure.

La publication en 1787 par Lavoisier, Berthollet, Fourcroy, Guiton De Morveau de leur nouvelle nomenclature apporta aux chimistes non seulement une simplification considérable⁴ mais aussi la possibilité d'avoir une vue d'ensemble sur les résultats déjà acquis.

Dès 1787, Berthollet déterminait la composition de « l'acide prussique » (cyanhydrique) et de l'hydrogène sulfuré (par la suite, il mettra en évidence les facteurs permettant de rendre complètes les réactions incomplètes, ouvrant ainsi la voie à l'étude des réactions réversibles).

La publication par Lavoisier en 1789 de son « *Traité élémentaire de chimie* » apporta aux chimistes un véritable manuel de laboratoire, commençant par la thermométrie et la calorimétrie et décrivant la manière d'étudier les gaz (comportement des modèles de calcul de correction en fonction de la température et de la pression). Ensuite venaient les moyens mécaniques de préparation des échantillons et de séparation sans chauffage (tamisage, filtration, décantation) puis les techniques de séparation avec l'aide de la chaleur (évaporation, cristallisation, distillation, sublimation), puis les dissolutions des métaux, l'étude de la combustion et pour terminer des tables de constantes.

La chimie analytique au XIX^e siècle

Gay Lussac et Thenard perfectionnèrent les techniques d'analyse ainsi que Chevreul.

En onze publications de 1813 à 1823, celui-ci établit la composition des corps gras qui (à l'exception du glycérol isolé par Sheele), était complètement inconnue⁵.

La publication par Chevreul en 1823 et 1824 de deux ouvrages (« *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale* » puis « *Considérations générales sur l'analyse organique* » confirma l'importance de ses travaux pour la chimie analytique.

Ces résultats remarquables avaient été obtenus grâce à l'analyse élémentaire et à des techniques de fractionnement basées sur la gravimétrie, longues et difficiles à mettre en œuvre.

Ceci prouvait que l'analyse ne devait pas, malgré ses progrès, se limiter à ces deux types de méthodes et qu'il fallait rechercher des méthodes plus simples et plus rapides. A la seule gravimétrie allait rapidement s'ajouter la volumétrie généralement plus rapide et d'une exécution plus facile.

La nouvelle nomenclature – quels que soient ses mérites – n'avait pas répondu à toutes les questions.

En particulier, si à l'époque de sa parution, les chimistes connaissaient au moins vingt-six acides différents, ils n'étaient pas sûrs de l'origine de leur propriété acide.

Au début du XVII^e siècle, Glaubert avait déjà observé la force relative des différents acides. En 1774, Rouelle avait défini les sels comme le résultat de l'action d'une base sur un acide. En 1786, Guyton De Morveau estimait que la notion d'acide est fondamentale. Lavoisier soutenu par Berthollet attribuait l'acidité à l'oxygène (c'est d'ailleurs pour cela qu'il l'avait baptisé oxygène).

Mais, « l'acide marin » posait un problème. Davy en 1811 prouva qu'il ne contenait pas d'oxygène. Il fallut attendre 1838 pour que Liebig montre que l'acidité était liée à l'hydrogène et 1898 pour qu'Arrhenius fournisse une théorie précise de l'acidité.

La publication par Dalton en 1807 d'une théorie atomique impliquant que la combinaison de deux corps simples doit renfermer un atome de chacun d'eux, conduisit Berzelius à publier en 1818 une première table des masses atomiques (basée sur l'oxygène et non sur l'hydrogène), utilisant une représentation symbolique des éléments par une ou deux lettres, représentation qu'il avait proposée en 1814. C'était la base de la théorie des équivalents. La formule de l'eau était HO.

Malgré les travaux d'Avogadro et d'Ampère, il en sera ainsi pour les chimistes jusqu'à ce que Canizaro leur fasse abandonner la théorie des équivalents en 1860.

Wurtz s'efforça en France de faire abandonner la théorie des équivalents. Mais l'hostilité de Berthelot⁶ fit que pour les chimistes français, la formule de l'eau resta HO et ne devint H₂O qu'en 1890 !

Les progrès de la chimie et de l'industrie chimique pendant la première moitié du siècle furent considérables, comme le montre le « *Cours élémentaire de chimie* » de Regnault publié en 1859 : les grandes lois de la chimie ont été établies, plus de soixante éléments ont été identifiés, ainsi que la plupart de leurs composés minéraux.

En chimie organique, les alcools, les aldéhydes, les cétones sont connus ainsi que les dérivés chlorés, bromés, iodés du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et des corps plus complexes comme les mercaptans et les cacodylates⁷.

La chimie analytique a bénéficié de ces progrès.

L'analyse élémentaire perfectionnée par J.-B. Dumas et Liebig permet de connaître la formule brute de tous les composés organiques, y compris les amines et les dérivés azotés. Les dosages volumétriques se substituent aux dosages gravimétriques, par exemple le dosage de l'argent par une solution de chlorure de sodium ou celui du chlore « actif » dans l'eau de Javel par l'anhydride arsénieux.

Marsh a proposé dès 1836 une méthode de dosage de l'arsenic qui jouera très vite un grand rôle dans les procès criminels.

Fresenius proposa en 1841 une méthode d'analyse qualitative en chimie minérale, basée sur la solubilité des sulfures qui restera la méthode d'analyse qualitative jusqu'à ce que G. Charlot mette au point en 1942 une méthode basée sur l'utilisation rationnelle de complexes et de précipités colorés spécifiques.

Ce n'est qu'à la fin du siècle que les méthodes volumétriques furent proposées pour mesurer quantitativement les fonctions acides, alcools, esters, aldéhydes ainsi que certaines caractéristiques structurales des molécules organiques, comme l'insaturation des chaînes aliphatiques mesurée par l'indice d'iode⁸.

La chimie analytique au XX^e siècle

Après l'essor extraordinaire qu'elle avait connu au XIX^e siècle, la chimie analytique évolua plus lentement au début du XX^e siècle.

Ainsi, le recueil des méthodes utilisées par le Laboratoire Municipal de Paris et le Comité Consultatif d'Hygiène de France pour l'analyse des denrées alimentaires publiés par Girard en 1904 est pratiquement resté pendant la première moitié du siècle la base des analyses du service de la répression des fraudes et des expertises qui pouvaient en résulter. Les perfectionnements du matériel de laboratoire se limitaient essentiellement aux balances avec l'introduction des balances « amorties » (amortissement à air, puis plus tard, amortissement à huile) qui rendaient les pesées plus simples et beaucoup plus rapides.

La mise au point par Pregl⁹ des techniques de micro analyse permettant de travailler sur des prises d'essai inférieures à 5 mg permit d'étendre l'analyse à des domaines où il est impossible de disposer de prises d'essai importantes.

Mais une révolution se préparait dans les laboratoires de physique et dans quelques laboratoires de chimie : l'avènement des techniques instrumentales.

La théorie d'Arrhenius¹⁰ sur l'ionisation (1887) avait ouvert la voie aux techniques potentiométriques :

- la pHmétrie à la suite de la définition du pH¹¹ par Sorensen en 1909 ;

- la polarographie mise au point par Heyrovsky¹² en 1922.

La découverte de Tswett en 1906 de la séparation sur colonne d'inuline des colorants végétaux va servir de base à toutes les techniques chromatographiques qui vont se développer au cours du siècle.

L'étude des spectres d'émission et d'absorption par les physiciens conduira au développement de toutes les formes de spectrométries.

Ces techniques allaient devenir les méthodes de base de la chimie analytique dès que les fabricants de matériel de laboratoire mirent à la disposition des chimistes des instruments fiables, d'emploi facile et conduisant à des résultats reproductibles.

Cette évolution a commencé à la fin des années trente avec l'apparition des pH mètres à électrodes de verre, et de colorimètres (en lumière visible) à écrans, puis à réseau et enfin à prisme.

L'expansion des méthodes instrumentales, au cours de la seconde moitié du XX^e siècle, a été si rapide et si diversifiée qu'il est impossible d'en faire un exposé détaillé. Les principales d'entre elles regroupées en fonction des principes de base auxquels elles font appel, sont rappelées ci-après.

Potentiométries

Parmi ces techniques, il peut être cité :

- la pHmétrie qui permet l'étude des variations de pH, des réactions acido-basiques interprétées à l'aide de la théorie de Brønstedt (1923) et l'extension de la notion de pH aux solvants autre que l'eau (Kotlhoff, 1930) ;

- l'étude des réactions d'oxydoréduction ;
- la polarographie qui permet l'identification et le dosage des ions.

Spectrométries

La colorimétrie visible permet de doser, à l'aide de réactifs colorés, aussi bien des métaux que des composés organiques.

La spectrométrie ultra-violette permet d'identifier et de doser les corps ayant un spectre d'absorption dans l'UV (hydrocarbures aromatiques, anti-oxygènes ...).

La spectrométrie infra-rouge fournit des renseignements sur la structure des molécules organiques, et dans certains cas, permet leur dosage.

La spectrographie de masse : bien que le premier spectrographe de masse ait été réalisé par Aston en 1919, la méthode ne s'est développée en chimie analytique que lorsqu'elle a pu être couplée avec la chromatographie en phase gazeuse et permettre l'identification des composés élués.

La spectrographie Raman inventée en 1928 a maintenant perdu beaucoup de son intérêt en raison de la durée des déterminations.

La spectrométrie d'absorption atomique permet de doser en quelques secondes un métal, qualitativement connu, à des concentrations extrêmement faibles (inférieures à 1 mg/t). Elle a été proposée en 1955 par Walsh et Alkemade.

Les spectrométries d'émission, appliquées dès la fin du XIX^e siècle pour identifier les métaux, sont maintenant employées pour doser la teneur en plusieurs éléments sur une seule prise d'essai en utilisant des instruments équipés d'une torche à plasma permettant d'atteindre des températures de 6 000 à 10 000 °K.

La spectrométrie électronique, telle la spectrométrie proposée par Auger en 1928, la microscopie électronique à balayage équipée avec diode, ou la spectrométrie photo électronique telle l'ESCA ou de fluorescence X, ou encore la spectrométrie ionique telle la spectrométrie de décharge luminescente ou la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), constituent un ensemble de techniques particulièrement adaptées à l'analyse de surface.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) basée sur les propriétés magnétiques des noyaux des atomes d'hydrogène permet dans les appareils dits « à basse résolution » de doser les liquides contenant de l'hydrogène (eau, huiles) dans un mélange de substances organiques solide ou pâteux, le dosage demandant que quelques minutes, et surtout de réaliser dans les autres cas des analyses de structure.



Figure 3 - Premier spectromètre de masse d'Aston (1877-1945).

Chromatographies

Les techniques chromatographiques ont connu dans la deuxième moitié du XX^e siècle un développement extraordinaire aussi bien par la variété des techniques mises en œuvre que par la qualité des résultats qu'elles permettent d'obtenir.

Toutes ont pour but de séparer les divers constituants d'un mélange complexe en utilisant les différences de l'une de leurs propriétés physiques (polarité, solubilité, tension de vapeur, ionisation, dimension moléculaire).

Ces séparations sont le plus souvent effectuées à l'aide de colonnes remplies d'une phase fixe traversée par un effluent contenant le mélange à analyser¹³ et concernant :

- les chromatographies d'absorption basées sur les différences de polarité des constituants du mélange ;
- les chromatographies de partage (basées sur les différences de solubilité) ;
- la chromatographie liquide haute performance (ou CLHP), forme perfectionnée des deux précédentes où les éluats traversent des détecteurs (réfractométriques, UV...) permettant de quantifier et parfois d'identifier les composés élués ;
- les chromatographies en phase gazeuse¹⁴ (basée sur les différences de tension de vapeur) avec toutes leurs variantes (colonnes remplies, colonnes capillaires, températures isothermes ou programmées) et leurs multiples systèmes de détection (catharomètre, thermistance, ionisation de flamme, capture d'électrons...) ;
- les chromatographies d'échanges d'ions qui utilisent comme phase fixe des résines échangeuses d'ions ;
- les chromatographies de perméation de gel qui séparent les molécules en fonction de leur encombrement stérique.



Figure 4 - Chromatographe en phase gazeuse ClarusTM500 GC (PerkinElmer instruments).

Autres méthodes

Il peut être cité parmi les multiples méthodes mises à la disposition des analystes :

- l'extraction à contre courant, comparable à la chromatographie de partage, mais nécessitant un appareillage complexe ;
- l'électrophorèse combinant la chromatographie en couche mince à une réaction électrolytique ;
- la thermogravimétrie, application directe de la thermobalance perfectionnée par Chevenard en 1944 ;
- l'analyse thermique différentielle (ou ATD) qui est une méthode d'étude des changements d'états physiques d'un corps ou d'un mélange de corps.

Les méthodes biochimiques d'analyse

La très grande spécificité d'action des enzymes a incité à les utiliser comme réactifs, par exemple pour préciser la position d'une fonction ester sur un polyol.

La très grande spécificité et la très grande sensibilité des réactions antigène-anticorps a conduit les fabricants de réactifs à proposer aux analystes des « kits » de dosage spécifique : par exemple, pour le dosage de toxines (aflatoxines) dans les aliments.

La chimie analytique au XXI^e siècle

Au début du XXI^e siècle, quels sont les résultats obtenus par la chimie analytique ? Quels sont ses objectifs et quelles sont ses limites ? Dès 1824, Chevreul avait annoncé qu'elle trouverait des applications « à la médecine légale, à l'anatomie pathologique, à la physiologie et à la thérapeutique ».

Résultats

Née il y a moins de 250 ans de l'alchimie, elle est devenue une science exacte qui ne doit pas être une fin en soi mais s'affirmer comme un moyen de connaissance utile à la plupart des activités humaines.

Elle est indispensable dans les recherches scientifiques : l'isolement du Radium par Pierre et Marie Curie et Bemont en 1898¹⁵ nécessita la mise en œuvre des techniques de séparation de la chimie analytique.

Le développement de la biochimie moléculaire n'a été possible que grâce à l'existence des méthodes fines d'analyses des protéines et des corps gras.

Elle est indispensable dans l'industrie chimique comme dans l'industrie pharmaceutique à toute recherche et à la réalisation de toutes les synthèses.

Par exemple, la synthèse d'un produit naturel impose la connaissance de sa structure chimique aussi détaillée que possible. L'opération doit ensuite être précédée de l'étude analytique des réactions mises en œuvre pour optimiser les conditions de fabrication.

Enfin, il faut vérifier par l'analyse que le produit fabriqué est identique à son modèle.

Ceci prouve l'inanité de la querelle qui a opposé au XIX^e siècle Chevreul et Berthelot sur l'importance respective de la synthèse et de l'analyse en chimie.

Les deux sont indispensables et ils n'auraient pas pu en douter en pensant aux expérimentations de Lavoisier sur l'eau.

Dans les industries chimiques et pharmaceutiques, comme dans toutes les industries qui commercialisent leurs productions, il appartient au producteur de contrôler la qualité de ses produits.

Ce « contrôle qualité » comprend toujours une part plus ou moins grande d'analyses chimiques.

Fait par le producteur, il peut être vérifié par les pouvoirs publics.

Dans le domaine de la santé publique, la chimie analytique a joué et joue un rôle considérable.

C'est grâce à elle qu'ont été découvertes les vitamines, les hormones, la structure chimique des cellules, la nature des neurotransmetteurs...

Elle contribue quotidiennement à la santé publique par les innombrables analyses médicales demandées par les médecins, dont la plupart sont des dosages chimiques.

Elle sert - ou devrait servir - de base à toutes les études nutritionnelles qui n'ont de sens que lorsqu'elles reposent sur la connaissance exacte de la composition des aliments. Les aliments doivent être sains. Ils ne peuvent donc contenir de substances potentiellement dangereuses (résidus de pesticides, polluants accidentels...) qu'à des doses inférieures à celles estimées sans danger par les toxicologues.

Ce contrôle impose l'emploi de méthodes d'analyses très sensibles, puisque les limites admissibles sont très faibles (1 mg/kg ou 1 mg/t).

La pollution atmosphérique et la pollution des eaux ne peuvent être contrôlées que par analyses chimiques, le plus souvent entièrement automatisées.

Objectifs

Un certain nombre d'objectifs se dessinent nettement depuis la seconde moitié du XX^e siècle.

- La diminution du rôle de l'opérateur dans les différents stades de l'analyse

Les balances à deux plateaux (mécaniques) sont remplacées par des balances mono plateau (électroniques) qui suppriment la manipulation des masses et affichent directement le poids pesé, qui est souvent imprimé, voire capté et transféré informatiquement.

Les successions de séries de mesures ponctuelles sont remplacées par l'enregistrement de courbes (chromatogrammes, spectres...). Sur ces courbes, l'exploitation quantitative est faite par intégrations automatisée et informatisée.

Les instruments mis à la disposition des analyses sont de plus en plus mécanisés et informatisés. Le prélèvement de l'échantillon et son injection dans l'appareil sont automatiques. L'emploi de capteur spécifique permet dans de nombreux cas l'affichage direct du résultat.

- La diminution de la durée de l'analyse et du poids des prises d'essai

Initialement, la diminution de la durée de l'analyse n'a été qu'une conséquence des progrès des méthodes d'analyse.

Par exemple, des déterminations de composition qualitative et quantitative¹⁶, qui étaient presque des travaux de thèse et demandaient plusieurs jours de travail sont remplacées par des techniques instrumentales qui permettent d'avoir des résultats dans de très courts délais.

Sur le même principe, la diminution du poids des prises d'essai est spectaculaire. Aux centaines de grammes nécessaires, il a été substitué une prise d'essai de quelques dizaines de mg.

Un autre exemple de cette double tendance a été celui de l'introduction du « four graphite » en spectrométrie d'absorption atomique qui réduit la durée de l'analyse et permet de diminuer le poids de la prise d'essai.

- L'accroissement de la sensibilité des méthodes est considérablement accru par le couplage de plusieurs méthodes. Dans les années 40, la colorimétrie ne permettait pas de déceler des impuretés métalliques à des concentrations inférieures à 1 mg/kg.

25 ans plus tard, des polluants minéraux ou organiques pouvaient être décelés jusqu'à 1 mg/t. Actuellement, des concentrations de l'ordre de 1 mg/1 000 T peuvent être déterminées, soit des teneurs un million de fois inférieur à celles des années 40.

Mais détecter et *a fortiori* doser des quantités aussi infimes n'est pas sans problème. Cette sensibilité impose le respect

de procédures très lourdes, diminue considérablement la répétition des dosages qui deviennent comme le montrent les résultats d'analyses inter laboratoires des « évaluations » plus que des dosages.

L'intérêt technologique, nutritionnel ou économique du seuil de détection à un niveau aussi bas n'est en outre pas prouvé.

Conclusions

Née il y a un siècle, encore considérée il y a un siècle par beaucoup de chimistes comme un ensemble sans cohérence de « recettes », la chimie analytique est devenue une discipline indispensable dont l'emploi s'impose à toutes les activités techniques et scientifiques (à l'exception des mathématiques).

Néanmoins, pour que la chimie analytique donne tous les résultats qu'on est en droit d'en attendre, il faut qu'elle ne soit pas considérée comme une fin en soi mais comme le moyen de résoudre ou d'aider à solutionner les problèmes qu'on lui pose.

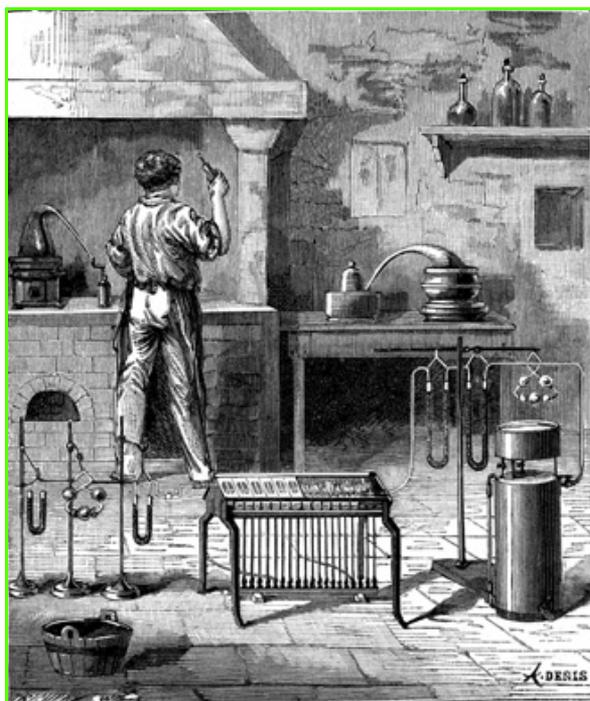


Figure 5 - Dosage du carbone et de l'hydrogène de substances organiques par combustion en présence d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb.

L'eau et le gaz carbonique qui en résultent sont recueillis dans des flacons en U, préalablement tarés dont on détermine ensuite le poids, duquel on déduit celui du carbone et de l'hydrogène. L'appareil destiné à absorber l'eau se compose d'un tube en U plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique; celui pour absorber le CO₂ est un tube de Liebig rempli de potasse (illustration du XIX^e siècle).

La chimie analytique appliquée aux procédures pénales

Les procédures pénales concernent les mesures d'instruction mises en place par les Cours d'assises, les tribunaux de police ou correctionnels. L'expert intervient généralement

dans les phases d'enquêtes et d'investigations des juges d'instruction.

Les expertises dans les procédures d'assises

Ces expertises qui concernent les crimes, infractions les plus graves, ont souvent connu une certaine notoriété.

A la suite des travaux de Lavoisier, Chevreul, Thenard et Gay-Lussac, les progrès de la chimie analytique ont été suffisants pour que la Justice ait recours à elle pour étayer ses jugements.

• Un des premiers cas connu date de juillet 1837.

Un faux monnayeur, se disant alchimiste et se prétendant capable de fabriquer de l'or et de l'argent, recusa lors de son procès la déposition d'un chimiste attaché à la monnaie sur la composition de ses fausses pièces.

Il voulait un « *adversaire compétent* » capable de comprendre ses justifications et demanda que l'on fasse « *appeler Monsieur Thenard ou Monsieur Gay-Lussac : je les crois dignes de discuter avec moi* ».

Impressionné, le président de la Cour d'assises se laissa convaincre et fit demander Gay-Lussac.

A l'époque, celui-ci était professeur au Muséum d'Histoire Naturelle, directeur du « *bureau de la Garantie de la Monnaie* », député et auteur en 1832 d'une « *Instruction sur l'essai des matières d'argent par voie humide* ».

A la barre, Gay-Lussac réfuta les affirmations confuses de l'accusé qui déclarait que « *le métal, c'est de l'alcali, du carbone et de l'acide sulfurique* » ! Il accepta de procéder séance tenante à un examen qualitatif comparatif de la composition des fausses pièces et de celle d'un culot métallique retrouvé chez l'accusé.

Dans la journée, en deux heures, Gay-Lussac conclut à l'identité des pièces et du culot constitués par un mélange d'étain et de cuivre.

L'accusé qui avait en plus sur la conscience le meurtre de l'épicier qui avait détecté la fausse pièce, fut condamné aux travaux forcés à perpétuité après avoir été reconnu coupable avec circonstances atténuantes « *à l'espèce de folie qu'il a montrée dans les débats chaque fois qu'il a voulu discourir sur la chimie* ».

Ce procès n'eut un certain retentissement qu'en raison de la personnalité scientifique et politique de Gay-Lussac. Il ne souleva pas de façon durable l'intérêt de la population.

• Il n'en a pas été de même trois années plus tard, en 1840, lors du procès de Madame Lafarge.

Ce procès divisa à l'époque la France en deux camps : les partisans de l'innocence et ceux de la culpabilité de l'accusée. En 1919, les toxicologues discutaient encore de la validité des expertises réalisées à l'époque.

Au cœur de ce procès, les experts ont été confrontés à toutes les difficultés qui peuvent se présenter lors d'une expertise chimique : doute sur la représentativité des échantillons soumis à l'analyse ; difficulté pour le magistrat pour désigner un expert, notamment dans le ressort de sa juridiction ; demande de contre expertise ; demande de nouvelles expertises.

Charles Lafarge est mort le 14 janvier 1840 à son domicile de Brive dans des conditions suspectes, laissant présumer un empoisonnement à l'arsenic, diagnostiqué par l'un des trois médecins appelés à son chevet. Une autopsie fut pratiquée le 16 janvier par des médecins de Brive. L'analyse¹⁷ des prélèvements anatomiques limitée à l'estomac, ne permit pas à la suite d'une erreur de manipulation, de conclure formellement.

Les examens d'un lait de poule, d'une panade et d'une eau de fleurs d'oranger, saisis par le juge d'instruction chez les Lafarge, révélaient par contre la présence d'arsenic. Le rapport d'expertise fut remis le 22 janvier. Madame Lafarge était arrêtée le 26 janvier. Son avocat vint consulter Orfila, doyen de la Faculté de Médecine de Paris et titulaire de la chaire de chimie médicale. Orfila critiqua le rapport des experts de Brive et suggéra d'utiliser la méthode de détection de l'arsenic, récemment proposée par Marsh.

Le procès de Madame Lafarge s'ouvrit à Tulle le 3 septembre 1840. L'avocat de la défense présenta l'étude d'Orfila et obtint facilement une nouvelle expertise. Le président de Barny désigna trois experts de Limoges, dont Dupuytren.

Le 5 septembre, les experts déclaraient ne pas avoir décelé d'arsenic dans des prélèvements anatomiques. Le procureur Decous, qui savait que les échantillons examinés avaient été conservés dans de mauvaises conditions et qui avait été alerté par la présence d'arsenic dans des aliments, demanda et obtint de la Cour une nouvelle analyse faite par tous les experts sur de nouveaux prélèvements de viscères et d'aliments.

Le 9 septembre, Dupuytren annonça au nom de ses confrères qu'ils n'avaient trouvé aucune trace d'arsenic dans le corps de Charles Lafarge, en utilisant la méthode de Marsh. Par contre, ils avaient trouvé de l'arsenic dans les aliments saisis chez l'inculpée. La Cour décida alors de faire venir Orfila et deux autres experts pour trancher la question. Orfila arriva à Tulle le 13 septembre avec son matériel et ses réactifs. Les analyses furent effectuées dans l'enceinte du Palais de Justice et Orfila présenta les conclusions des experts à l'audience du 14 septembre :

« Il y a de l'arsenic dans le corps mais l'estomac en contient environ douze fois moins que les autres viscères ; ce qui explique les résultats négatifs des expertises précédentes conduites sur des prises d'essais insuffisantes. Cet arsenic ne provient ni des réactifs ni de la terre du cimetière qui n'en contient pas ».

Parlant de la méthode de Marsh, Orfila ayant dit que son extrême sensibilité, lorsqu'elle était bien employée, permettait d'en trouver partout *« même dans les bras de votre fauteuil, Monsieur le Président »*, la défense reprit espoir et essaya de faire revenir Raspail devant la Cour. Il arriva trop tard ; Madame Lafarge venait d'être condamnée aux travaux forcés à perpétuité.

- Cent douze ans plus tard, en 1952, s'ouvrit à Poitiers un procès qui, par l'intérêt médiatique qu'il souleva, et par des difficultés analytiques rencontrées, évoque de façon étonnante le procès de Madame Lafarge. Il s'agit de celui de Marie Besnard accusée d'avoir empoisonné treize de ses familiers à l'arsenic.

Il comporte : une première expertise chimique qui montre la présence de doses importantes d'arsenic dans tous les corps exhumés, sauf un ; la contestation par la défense des conclusions de l'expertise, la terre du cimetière de Loudun étant chargée en arsenic (ceci avait été prouvé par une étude faite à la demande de la défense par deux chimistes réputés) et les corps exhumés y ayant séjourné de deux à vingt-deux ans ; une contre expertise décidée lors de l'audience du 21 février 1952 qui fut confiée à trois experts parisiens ; effectuée sur de nouveaux prélèvements, elle confirma la présence d'arsenic dans sept des corps exhumés et conclut à l'empoisonnement.

Devant la Cour d'assises de Bordeaux, la défense obtint le 1^{er} avril 1954 la déposition d'un toxicologue parisien

affirmant que la contamination des cheveux par l'arsenic pouvait être due à l'arsenic entraîné par les eaux de ruissellement. La Cour décida d'un nouveau renvoi et désigna trois nouveaux experts (dont F. Juliot-Curie). Ceux-ci confirmèrent les conclusions des experts précédents.

L'affaire revint devant la Cour d'assises de Bordeaux le 28 novembre 1961. Ébranlée par les travaux d'un toxicologue parisien et d'un spécialiste de la dynamique des sols sur la pénétration de l'arsenic dans les corps en décomposition, elle conclut que, compte tenu de la teneur en arsenic de la terre du cimetière de Loudun et du temps de séjour des corps dans cette terre, il était impossible de prouver qu'il y avait eu empoisonnement. En conséquence, Marie Besnard fut acquittée.

Heureusement, d'aussi âpres discussions sur les analyses et leurs interprétations sont très rares. Dans les procès d'assassinat par empoisonnement, l'analyse est essentielle. Elle permet d'identifier le poison et parfois de fournir des indications sur son mode d'emploi... mais elle est impuissante à identifier le coupable.

Dans le cas de crimes liés à l'emploi d'explosifs, en particulier les attentats, c'est encore une analyse chimique très spécialisée qui permettra d'identifier non seulement la nature chimique mais aussi, dans certains cas, la provenance de l'explosif¹⁸.

Enfin, la détermination de l'identité de deux ADN, faite par des spécialistes et utilisée maintenant dans la plupart des procès criminels, met en œuvre des techniques découlant des méthodes de la chimie analytique.

De manière plus générale, la chimie analytique dans les procès d'assises peut trouver d'autres applications par exemple pour l'identification d'un véhicule par l'analyse de sa peinture dans le cas d'un délit de fuite.

Les expertises pour les procédures correctionnelles

Il existe des expertises diligentées dans le cadre de procédures pendantes devant les tribunaux de police, traitant des faits relevant de contraventions ou d'infractions de caractère limité, par exemple l'identification de la peinture de graffitis avec celle portée par les vêtements de leur auteur présumé. Mais les expertises chimiques les plus fréquentes relèvent d'un cas particulier qui permet de suivre l'évolution en un siècle des conditions de l'expertise sous l'influence de l'évolution de la chimie analytique et des technologies. Il s'agit des expertises dans le cadre de la répression des fraudes.

C'est un cas particulier car les conditions de l'expertise ont été définies par la loi de façon rigoureuse. C'est la seule expertise où la dualité d'expert est obligatoire et où l'expert ne prend aucune part au prélèvement des échantillons qu'il devra analyser.

C'est à l'occasion de la lutte contre les fraudes alimentaires que le rôle de l'expert et les conditions de l'expertise chimique furent définies par une législation nationale : la loi du 1^{er} août 1905.

La fraude sur les produits commercialisés était connue depuis l'Antiquité. Selon Maxime Toubreau, directeur général de la répression des fraudes, à Rome, les édiles curules qui avaient la police des marchés et pouvoir de juridictions, obligeaient le vendeur à promettre indemnité en raison de vices qui viendraient à se révéler dans les choses vendues.

En 1396, le prévôt de Paris publia une ordonnance pour préserver le beurre des mélanges ; en 1662, une ordonnance

interdisait de protéger le poisson de la corruption par des substances dangereuses ; en 1735, une ordonnance imposait sur les bouteilles l'indication de leur contenance.

Mais ce sont surtout les règlements corporatifs qui édictaient pour « *chaque profession les dispositions de nature à prévenir et réprimer les fraudes de toutes sortes* ».

Si des fraudes étaient découvertes, des peines infamantes frappaient le coupable : carcan, exposition publique, parfois même la peine de mort¹⁹.

En 1789, le régime corporatif fut aboli ; la législation révolutionnaire conféra « *aux municipalités... le pouvoir d'assurer la sécurité et la salubrité publiques par des arrêtés* ». Lorsque les fraudeurs étaient déférés aux tribunaux, ils tombaient sous le coup de sanctions pénales « *rendues plus sévères à mesure que les fraudes se multipliaient* ».

A partir de 1810, date d'établissement du Code pénal, l'article 423 du Code pénal punissait de peine correctionnelle les tromperies sur la nature et les quantités de toutes les marchandises.

A cet article, s'est ajoutée la loi du 27 mars 1851 qui punissait non seulement la tromperie mais les tentatives de tromperie et la détection de produits alimentaires falsifiés. La loi du 5 mai 1855 mit fin à une anomalie concernant les boissons falsifiées non nuisibles à la santé qui avaient échappé à la loi du 27 mars 1851.

Les progrès de la chimie analytique au cours du siècle ont permis la création de nombreux laboratoires municipaux à Paris puis dans les grandes villes de province. Ouverts au public, en particulier pour les analyses de lait, ils permettaient aux municipalités de contrôler à partir de données scientifiques le respect des lois et arrêtés.

Malgré cela, et bien que de nombreuses méthodes d'analyses des denrées alimentaires aient été connues²⁰, les fraudes prirent une telle ampleur qu'elles devinrent un problème de santé publique (mouillage du lait) et un problème socio-économique (la falsification des vins aurait été en partie responsable de la révolte des vignerons du Médoc en 1907). La prise de mesures répressives s'imposa (M. Toubeau).

Il n'existait pas en France de législation nationale comme c'était le cas en Angleterre depuis 1875, en Allemagne depuis 1879, en Belgique depuis 1890 et en Autriche depuis 1898. En Suisse, une société savante « la Croix Blanche » s'en préoccupait et une loi fédérale sera promulguée en 1905.

La loi du 1^{er} août 1905 remédia en France à cette lacune et organisa dans le détail tous les stades du contrôle et de la répression en définissant en particulier le rôle de l'expert et les modalités de l'expertise chimique : prélèvement de quatre échantillons ; analyse d'un échantillon par un laboratoire agréé ; en cas de non conformité, expertise contradictoire par deux experts désignés l'un par le juge, l'autre par le vendeur du produit contesté, sur une liste établie par le tribunal.

Les laboratoires agréés doivent obligatoirement utiliser pour l'analyse les méthodes officielles alors que les experts sont libres (individuellement) du choix de la méthode qu'ils mettent en œuvre²¹ se devant néanmoins de discuter en commun leurs conclusions et de dresser un seul rapport.

Le Ministère de l'Agriculture fut chargé de la mise en application de la Loi du 1^{er} août 1905 :

les conditions de prélèvement et d'analyse des échantillons et celles de l'expertise contradictoire sont définies par le décret du 31 juillet 1906 ; le service central de la répression des Fraudes est créé par le décret du 24 avril 1907.

La Loi du 25 juin 1908 étend aux pharmaciens, aux dépôts de médicaments et d'eaux minérales la loi du 1^{er} août 1905, mais l'inspection des pharmacies et des dépôts de médicaments ne pourra être faite que par des pharmaciens. Une circulaire précisera ultérieurement qu'ils doivent être pharmaciens de 1^{ère} classe (applicable au 1^{er} novembre 1908).

Le décret du 6 août 1908 étend aux substances médicamenteuses les règles concernant le contrôle des aliments. Il résulte de l'article 14 que si l'expert doit être pharmacien pour l'inspection des officines, il n'a pas besoin de l'être pour déterminer la toxicité d'un médicament ou pour dire si un produit est ou non un médicament (*An. Fraudes*, 1919).

Dans les années qui précèdent la guerre de 1914, une jurisprudence se crée concernant l'expertise.

En 1911, la Cour de Riom confirme que si la communication entre les deux experts est souhaitable, elle n'est pas obligatoire (*An. Fraudes*, 1911). Le président du tribunal de la Seine (F. Monier) dans un article des *Annales des Fraudes* (1911) rappelle l'impossibilité pour le juge de refuser la désignation du second expert.

L'apparition de nouveaux produits alimentaires (margarine, confitures industrielles...), le développement des industries agroalimentaires (laiteries, sucreries, conserveries, engrais chimiques...), l'apparition de nouvelles technologies compliquaient d'année en année la tâche des experts. Les listes dressées par les tribunaux ne faisaient pas mention d'une quelconque spécialité. L'expert devait être omniscient, ce qui forcément n'était pas toujours le cas. Cette constatation amena le Sénateur Cazeneuve (qui était lui-même expert et premier président de la société des experts chimistes en 1912) à présenter une proposition de loi instituant un diplôme d'État de chimiste expert (*An. Fraudes*, 1911). Cette proposition suscita beaucoup d'intérêt, fut discutée par une commission mixte de la Société d'hygiène alimentaire et de la Société des experts chimistes de France, récemment créée, qui exprima le souhait que le diplôme d'État ne soit pas obligatoire pour être expert et qu'il soit décerné à la suite d'études et d'examens à des élèves déjà pourvus de titres officiels. Ceci aboutit à la Loi du 6 juin 1913 suivie d'un arrêté créant une Commission chargée de fixer les conditions de scolarité, de fonctionnement, le programme d'études et d'examens de ce nouvel enseignement.

La guerre de 1914-18 semble avoir fait disparaître tout ce projet.

En 1918, l'enseignement général de la chimie a fait l'objet de discussions au sein de la Société des experts chimistes qui a souligné l'importance des travaux de laboratoire (*An. Fraudes*, 1918).

En 1919, la Société des experts chimistes a demandé la révision du montant des frais de justice, en d'autres termes, du tarif de l'expertise judiciaire. Le sujet semblait d'importance puisqu'il a été traité à huit reprises dans les *Annales des Fraudes* au cours de l'année 1920.

Le désir de créer des liens entre les experts chimistes européens s'est manifesté dès le début du siècle. Un premier congrès²² d'information sur la répression des fraudes se tint à Paris en octobre 1909, sous la présidence du Ministre de l'Agriculture, le Président du Congrès étant le professeur Bordas du service de la répression des fraudes.

La guerre de 1914 interrompt les relations internationales et il fallut attendre 1960 pour que l'association internationale d'expertise chimique organise des congrès annuels.

Au début du XX^e siècle, dire si un lait (ou un vin) était « mouillé » en utilisant une méthode d'analyse bien

définie ne présentait pour l'expert aucune difficulté analytique. Celles qu'il pouvait rencontrer étaient d'un autre ordre : il ne pouvait remplir sa mission que dans la mesure où il disposait d'un échantillon analysable... et ce n'était pas toujours le cas ; les cachets pouvaient avoir été brisés par négligence ou le flacon contenant l'échantillon être plus ou moins détérioré ; les détails et conditions de conservation des échantillons pouvaient rendre les résultats analytiques inexploitable.

Très rapidement, le développement des industries agroalimentaires et de la réglementation les concernant compliquèrent les problèmes d'analyse et d'interprétation des résultats.

Une autre difficulté est liée à la représentativité des échantillons. C'est le cas du contrôle des teneurs en contaminant d'origine naturelle du type des mycotoxines, comme l'aflatoxine dans les fruits secs. Les aflatoxines sont des toxines, parmi les plus cancérigènes sécrétées par de nombreuses moisissures (dont *Aspergillus flavus*). Des fruits secs, comme les pistaches ou les arachides, peuvent être contaminés. Mais la répartition de cette toxine est extraordinairement hétérogène. Une graine moisie peut en contenir des quantités plusieurs millions de fois supérieures aux doses tolérables. Un échantillon d'une centaine de grammes ne peut donc pas être représentatif. Il faudrait prélever des échantillons d'une dizaine de kilogrammes, ce qui est économiquement impensable mais néanmoins nécessaire. Il en est de même des OGM (organismes génétiquement modifiés) dans les céréales du type des maïs. Une troisième difficulté est liée au fait que la réglementation ne peut que suivre avec un certain retard les innovations technologiques. En l'absence d'un règlement précis, les conclusions tirées de l'analyse dépendront d'une appréciation personnelle.

Enfin, l'accroissement des quantités mises en œuvre dans les installations industrielles, l'allongement des canalisations dans les usines et les installations portuaires relativisent la notion de pureté et imposent des tolérances pratiques qui, lorsqu'elles sont commercialement acceptées, ne sont néanmoins pas précisées par la loi. Il en résulte fréquemment une spécialisation des lignes de production et des citernes de transports dédiées.

Le développement des emballages plastiques pourra conduire l'expert à étudier la migration des constituants de l'emballage dans le produit emballé.

Cette étude fait, bien entendu, appel aux techniques les plus performantes de la chimie analytique. Mais elle implique souvent des essais pratiques qui ne peuvent conduire à des résultats reproductibles que si ils sont exécutés dans des conditions normalisées. Ceci impose à l'expert de participer (ou au moins de suivre très attentivement) les travaux des organismes de normalisation (AFNOR²³, ISO²⁴).

Les procès dans le cadre de la répression des fraudes sont, dans la plupart du temps, ignorés du grand public.

Il n'en est pas de même de certains procès en correctionnel. Trois cas dramatiques d'empoisonnements collectifs de la seconde moitié du XX^e siècle ont largement retenu l'attention.

Un médicament contenant un dérivé de l'étain (le Stalidon) s'est révélé toxique. L'expertise chimique a montré que la toxicité découlait d'une réaction non prévue de ce constituant avec un autre composant du médicament, réaction qui donnait naissance à un composé toxique.

Deux talcs de marques différentes ont entraîné la mort de plusieurs nourrissons. Les expertises chimiques ont permis

d'établir qu'il s'agissait dans les deux cas d'erreurs de fabrication. Dans un cas (talc Baumol), un sac d'anhydride arsénieux avait été confondu avec un sac de talc. Dans l'autre, une dose importante de bactéricide avait été introduite par erreur dans un talc qui ne devait pas en contenir (talc Morhange).

La réalisation de ces missions qui relève encore fréquemment du domaine :

- de la toxicologie (même s'il existe une tendance à distinguer la toxicologie de la chimie), sachant que les conclusions de l'expert reposent sur les résultats d'analyses chimiques ou physico-chimiques et qu'en effet, ce sont souvent des chimistes qui sont désignés pour étudier l'origine d'intoxication mortelle qui ne sont pas à l'évidence d'origine bactériologique ;

- du contrôle de la conformité des produits commercialisés aux réglementations où dans sa mission, l'expert aura à déterminer le caractère loyal et marchand, l'absence de toxicité de toute substance mise à la disposition des consommateurs (aliments, produits d'entretien, produits cosmétiques...) ainsi que la conformité aux appellations et étiquetages ;

pourra se heurter à un certain nombre de difficultés liées :

- au développement de plus en plus rapide des méthodes d'analyses qui deviennent de plus en plus performantes mais aussi de plus en plus onéreuses ;
- à la représentativité des échantillons soumis aux examens ;
- à l'existence, dans l'exploitation des résultats, de tolérances pratiques qui ne sont pas toujours reconnues ou précisées par la loi ;
- à l'adoption fréquente comme limites réglementaires des limites de sensibilité des méthodes les plus performantes.



Figure 6 - Nouveau spectromètre d'absorption atomique AAAnalyst 200 (PerkinElmer instruments).

La chimie analytique appliquée aux procédures civiles

Ces procédures concernent :

- les tribunaux d'instance pour les affaires civiles de caractère limité (sommés inférieures à 30 000 F) ;
- les tribunaux de grande instance pour les affaires civiles qui ne sont pas du ressort des tribunaux spécialisés²⁵ (adoptions, divorces...);
- les tribunaux de commerce.

Échantillonnage

Contrairement aux expertises faites dans le cadre de la répression des fraudes, la dualité d'experts n'existe généralement pas. En outre, l'expert doit très souvent procéder préalablement à la mise en œuvre de travaux de laboratoire, aux prélèvements des échantillons ou y faire procéder sous son contrôle. L'opération n'est pas toujours simple²⁶, mais elle est essentielle. Quels que soient les progrès de la chimie analytique, les résultats d'une analyse ne peuvent avoir de signification que si l'échantillon analysé est bien représentatif de l'ensemble dans lequel il a été prélevé.

Réaliser des prélèvements représentatifs et significatifs :

- d'échantillons de revêtement des œuvres vives ou des parois des ballasts d'un navire ou d'une plate-forme offshore, voire des bardages d'une usine dont les subjectiles, les produits appliqués, les techniques de mise en œuvre peuvent relever de fabrications différentes, de l'intervention d'équipes multiples ;
 - d'échantillons de matériaux d'isolation, de revêtement de façades, de produits d'étanchéité fabriqués sur un même site industriel, pendant une longue période et ayant fait l'objet d'une mise en œuvre sur des sites disséminés et sur des subjectiles variables ;
 - d'échantillons de biens de consommations ou de produits alimentaires, pouvant imposer des démarches analogues à celles mises en œuvre lors des procédures de retour de fournitures défectueuses ;
- n'est pas un problème simple.

Dans tous les cas, la mise en place de démarche statistique, ainsi que la disposition d'informations sur l'existence de système d'assurance qualité et l'exploitation de traçabilité existantes CO²⁷ constitueront les outils devant être utilisés pour assurer une démarche significative et non critiquable.

Dans les procédures relatives aux procès en contrefaçon, l'expert est toujours accompagné lors du prélèvement des échantillons par un commissaire de police qui peut, le cas échéant, éviter une obstruction systématique de la part du contrefacteur présumé.

Analyses

Les expertises relevant des procédures civiles n'obligent pas, pour la réalisation des travaux de laboratoires à mettre en œuvre les méthodes d'analyses officialisées par les services publics²⁸.

Néanmoins, l'emploi des méthodes reconnues par des normes nationales (AFNOR, BSI, DIN, ASTM, AOCS)²⁹, communautaires (CEN) et surtout internationales (ISO) s'impose ainsi que leur mise en œuvre par des laboratoires disposant d'un système d'assurance qualité accrédité (en France par le COFRAC) au regard de la norme NF EN ISO/CEI 17025 (ex 45001) ou reconnu BPL (bonnes pratiques de laboratoires³⁰) ainsi que leur exploitation dans le cadre des réglementations et spécifications nationales ou internationales (Codex Alimentarius...).

Dans le cas des laboratoires, leur indépendance conduit en général à admettre de les laisser fonctionner seuls³¹ sous la direction de l'expert.

Dans tous les cas³², les opérations d'échantillonnages et de prélèvements comme les travaux de laboratoire doivent faire l'objet :

- d'un programme établi préalablement et contradictoirement, commenté, discuté précisément et validé avec et par

les Parties au niveau du choix :

- . des laboratoires et de leur système d'assurance qualité,
- . des méthodes d'analyses ;
- d'un rapport factuel, établi conformément à l'article 278 du NCPC diffusé pour avis et commentaires des parties, préalablement au dépôt du rapport de l'expert.

Dans ses diverses interventions, dans le cadre des procédures civiles, le chimiste pourra être appelé à :

- effectuer des travaux d'analyses à titre de sapiteur pour l'assistance d'un expert judiciaire, par exemple dans le secteur de l'étude des œuvres d'art :

- . l'analyse des pigments blancs mettant en évidence du blanc de titane (oxyde de titane) dans une toile du douanier Rousseau permettra de conclure qu'elle n'est pas de sa main : l'usage de ce pigment étant postérieur à sa mort ;

- . la présence de stéarine dans une cire de Houdon permettra d'identifier un faux, l'emploi de la stéarine datant de 1831 et Houdon étant mort en 1828 ;

- procéder à la détermination de la conformité aux normes de la teneur en soufre d'un fuel dans le cas de corrosion sur une chaudière ou des caractéristiques d'une eau chaude sanitaire dans un cas de corrosion sur un réseau de distribution ;

- identifier des polluants dans l'eau, l'air ou les sols contaminés ou identifier des déchets.

Par suite des concentrations industrielles et commerciales ainsi que de l'évolution des technologies, le chimiste pourra voir sa mission porter, par exemple : dans les industries chimiques sur des problèmes de contrôles de procédés industriels, de contamination, de pollution de matières premières, de défaillances des produits fabriqués ou des process ; dans les industries agroalimentaires qui ne se limitent plus à la simple mise en œuvre des principes traditionnels mais à celle de pratiques élaborées tant dans la sélection des matières premières que dans le traitement des produits eux-mêmes (ultracentrifugation en laiterie, hydrogénation, fractionnement inter-estérification des huiles et des graisses, traitement de conservation par ionisation, désossage mécanique des viandes, conditionnement) sur des problèmes analogues ; dans le secteur du bâtiment où l'industrialisation a conduit au remplacement des matériaux traditionnels (en toitures, en huisseries et produits d'étanchéité, en revêtement de finition, en isolation) par des matériaux à usage spécifique dont la fabrication relève des industries chimiques, sur des problèmes de phénomènes d'incompatibilité ou de défauts de vieillissement ; dans le domaine de l'eau où le développement de la consommation conduit de plus en plus de la simple exploitation de ressources par captage à la mise en œuvre de techniques à caractère chimique, biochimique ou physique de régénération (traitement des eaux usées) ou de purification (dessalement), soulevant fréquemment des problèmes complexes de mise en œuvre ou de fonctionnement.

Dans nombre de ces cas, l'explication des causes et origines des désordres pourra relever du savoir du chimiste associé à celui des spécialistes originellement désignés.

Conclusion

Après deux siècles de tâtonnements, la chimie s'est dégagée de l'alchimie grâce aux travaux de Lavoisier ; ces derniers créèrent à la fin du XVIII^e siècle la chimie analytique et la synthèse chimique.

La chimie analytique, discipline nouvelle, connut en cinquante ans un développement remarquable et fut à la

base des progrès de la chimie au cours du XIX^e siècle. Dans la seconde moitié du XX^e siècle, l'apparition des méthodes instrumentales accrût de façon spectaculaire les possibilités de la chimie analytique.

Quelle que soit son importance, la chimie analytique ne doit pas et ne peut être une fin en soi mais un outil à la disposition de la plupart des activités humaines : connaissance de la matière vivante ou minérale, industries, commerces, médecine, pharmacologie, arts...

Comme l'avait prévu Chevreul, dès 1822, elle a trouvé une de ses importantes applications dans le cadre judiciaire : l'expertise chimique.

Initialement utilisée à l'occasion de procès criminels, l'expertise chimique fut définie et codifiée par la loi du 1^{er} août 1905, promulguée pour lutter contre la fraude et la falsification des denrées alimentaires. Dans ce domaine, l'expertise chimique n'a pas connu, en près d'un siècle, de transformations radicales³³. Par contre, dans les procédures civiles, le rôle du chimiste s'est profondément développé.

En effet, le remplacement des techniques traditionnelles, le développement de l'usage de produits industriels issus notamment des industries chimiques ont conduit et conduiront de plus en plus souvent à requérir son intervention, souvent conjointement à celles de spécialistes (ingénieurs, architectes...) pour déterminer les causes et l'importance du litige.

D'autre part, dans l'avenir, il est probable que le chimiste qui est devenu, depuis l'introduction des méthodes instrumentales d'analyses, un physico-chimiste, sera également un biochimiste. En effet, les progrès de cette discipline complémentaire de la chimie et de la physico-chimie lui conféreront probablement un champ d'application de plus en plus étendu.

Notes

¹Alchimie :

- Clément Duval et al., *Dictionnaire de la chimie et de ses applications*, Presses Scientifiques Internationales, Paris, **1959** : Doctrine de la transformation des métaux non nobles en or et en argent. Cette doctrine venue d'Égypte en Europe par l'Arabie était très en faveur au Moyen Âge.

- *Dictionnaire alphabétique et analogique de la langue française*, Paul Robert, **1967** : Science occulte, née de la fusion de techniques chimiques gardées secrètes et de spéculations mystiques.

²Cette nomenclature comporte un dictionnaire donnant l'équivalence entre les nouveaux termes et les anciens, plus ou moins dérivés du langage des alchimistes.

³Une autre expérience basée sur la décomposition de l'eau par le fer donne 85 % d'oxygène et 19 % d'hydrogène.

⁴Par exemple : l'oxygène était auparavant appelé « air déphlogistique », « l'air du feu de Scheele » : « air vital » ; l'azote : « air phlogistique », « air gâté », « air vicié », « mophète » ; le gaz carbonique : « air factice », « air fixe ».

⁵Par l'analyse élémentaire des fractions, séparées en fonction de leur solubilité, il montra que les corps gras avaient comme constituants principaux des acides gras saturés et insaturés de longueur de chaîne variable (de C₄ à C₁₈), et que ces acides gras étaient uniquement constitués de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Les compositions centésimales qu'il en a données sont très proches de celles qui ont été trouvées en 1989 sur ses échantillons conservés au Muséum et dont la pureté (déterminée par chromatographie en phase gazeuse en 1989) variait de 92 à 98 %.

⁶Qui était non seulement un grand scientifique mais aussi Ministre de l'Instruction Publique de 1886 à 1887.

⁷Dérivés organiques de l'arsenic.

⁸La première méthode de mesure ne fut proposée par Huble qu'en 1884.

⁹Ce qui lui valut le Prix Nobel en 1923.

¹⁰Ce qui lui valut le Prix Nobel de chimie en 1903.

¹¹Potentiel en ions hydrogène.

¹²Ce qui lui valut le Prix Nobel en 1959.

¹³La chromatographie sur couche mince (ou CCM) est une variante de la chromatographie sur colonne où la phase fixe n'est pas dans une colonne mais répartie en couche mince sur une plaque.

¹⁴Proposée par James et Martin en 1952 – Martin avait eu le prix Nobel en 1952 pour ses travaux sur la chromatographie de partage.

¹⁵Marie Curie obtint le Prix Nobel de Chimie en 1911 après avoir reçu, avec son mari, le Prix Nobel de Physique en 1902.

¹⁶Par exemple celles des acides gras constitutifs d'une huile végétale par chromatographie en phase gazeuse.

¹⁷Fait selon la méthode de Hahnemann (l'inventeur de l'homéopathie) – méthode peu sensible et peu sûre.

¹⁸Dans le cas de crime avec des armes à feu, la recherche de traces de poudre peut être parfois un moyen d'identification d'un suspect.

¹⁹En 1481, dans le Livradois, les falsificateurs étaient condamnés au pilori (E. Roux, *Science de la Vie*, 1913).

²⁰Le livre de Ch. Girard « *Analyse des matières alimentaires et recherche de leur falsification* » publié chez Dunod en 1902 ne comportait pas moins de 860 pages.

²¹Cette dernière disposition a été modifiée par la suite ; l'expert n'étant libre du choix de la méthode qu'en cas de carence des méthodes officielles qui sont maintenant celles de la CGDUMA (Commission Générale d'Utilisation des Méthodes d'Analyses) de la DGCCRE (Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes).

²²Après un premier Congrès sur l'aliment pur à Genève en 1902.

²³AFNOR : Association Française de Normalisation.

²⁴ISO : International Standard Organisation.

²⁵Il existe également des expertises chimiques pour les tribunaux des affaires de sécurité sociale : par exemple, dans le cas des litiges concernant des reconnaissances de maladies professionnelles, suite à des expositions à des substances dangereuses.

²⁶Réaliser un ou des échantillon(s) représentatif(s) du chargement d'un cargo transportant un minerai peut demander plusieurs jours de travail d'une équipe de personnes spécialisées et l'utilisation d'un matériel de prélèvements spécifique et lourd, dont la disponibilité ne peut exister que sur certains sites bien définis et dont la mise en œuvre en particulier postérieurement au déchargement peut être particulièrement coûteuse.

²⁷Y compris les systèmes de traçabilité descendante et ascendante.

²⁸Qui peuvent ne pas être des méthodes normalisées (voir note 21).

²⁹BSI : normes britanniques – DIN : normes allemandes – ASTM : normes US – AOCS : American Official Chemical Society.

³⁰Les laboratoires d'analyses des spécialités pharmaceutiques relèvent de la qualification des laboratoires pharmaceutiques attribuée par l'Agence du Médicament.

³¹Pour des raisons d'efficacité et surtout de confidentialité notamment imposées par l'accréditation ou la certification des systèmes d'assurance qualité.

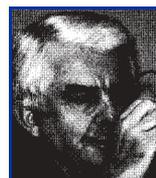
³²A l'exception des procès en contrefaçon où l'expert doit procéder aux analyses et au dépôt de son rapport dans un délai très réduit. S'il ne conclut pas à la contrefaçon, le demandeur sera presque toujours attaqué par le contrefacteur présumé, pour violation du secret de fabrication.

³³Le progrès technique a permis dans certains cas, en particulier celui des vins, de substituer l'analyse à la dégustation.

Bibliographie

- [1] Baume, *Chimie expérimentale et raisonnée*, Didot, Paris, 1773.
 [2] Macquer, *Dictionnaire de chimie*, Didot Jeune, Paris, 1778.
 [3] Glaser, *Traité de chimie*, J. d'Houry, Paris, 1673.
 [4] De Morveau, Lavoisier, Berthollet, De Fourcroy, *Méthode de nomenclature*, Cuchet, Paris, 1787.
 [5] Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet, Paris, 1793.
 [6] Fourcroy, *Éléments d'histoire naturelle et de chimie*, Cuchet, Paris, 1783.
 [7] Bouillon-Lagrange, *Manuel d'un cours de chimie*, Bernard, Paris, 1801.
 [8] Chevreul, *Recherche chimique sur les corps gras d'origine animale*, Paris, 1822 ; *Considérations générales sur l'analyse organique*, Paris, 1823.
 [9] Regnault, *Cours élémentaire de chimie*, Langlois, Masson, Paris, 1859.
 [10] Girard, *Analyse des matières alimentaires et recherche de leur falsification*, Dunod, Paris, 1904.

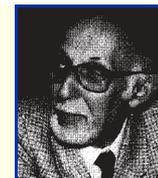
- [11] Toubeau, Williers, Collin, Fayolle, *Traité des falsifications*, Doin, Paris, 1909.
 [12] Toubeau, *Fraudes et falsifications*, Berger-Levrault, 1957.
 [13] Wostkoviak, *Histoire de la chimie*, Tec et Doc, Paris, 1988.
 [14] Laitinen, *History of analytical chemistry in USA*, Tatenta, 36-1, 1989.
 [15] Truffert, L'empoisonnement à l'arsenic de Marie Lafarge à Marie Besnard, *Journ. Méd. Légale*, 32-2, 1989.
 [16] Bram, Nguyen Trong Anh, Gay-Lussac aux assises, *New J. Chem.*, 16-835, 1992.
 [17] *Encyclopédie internationale des sciences et techniques*, Presse de la Cité, Paris, 1975.
 [18] *Histoire mondiale des sciences*, Le Seuil, Paris, 1988.
 [19] *Encyclopaedia Universalis*, France, 1990.
 [20] *Inventeurs et scientifiques* (dictionnaire de biographies), Larousse, Paris, 1994.



A. Karleskind

Alain Karleskind

est expert agréé par la Cour de cassation, vice-président de la Compagnie des Ingénieurs, expert près la Cour d'Appel de Paris.



J.-P. Wolff

Jean-Pierre Wolff

a été président de la division Chimie analytique de la Société Chimique de France (1971-1973), et membre du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (1976-1992).

Chronologie

Paracelse	1493-1541	Premier enseignement de la chimie à Bâle
B. Palissy	1499-1589	Premier enseignement public de la chimie en France
J.-B. Vanhelfmont	1577-1644	Introduction de la notion de pesée rigoureuse et la distinction entre gaz et vapeur
R. Boyle	1627-1691	Première utilisation d'un réactif (nitrate d'argent)
E. Sthal	1660-1734	Proposition de la théorie du phlogistique
P. Rouelle	1703-1770	Enseignement de la chimie au Jardin des Plantes à Paris
A. Baume	1728-1804	Un des derniers défenseurs de la théorie de phlogistique
J. Black	1728-1799	Découverte du « gaz fixe » (gaz carbonique) dans l'air
H. Cavendish	1731-1831	Découverte du « gaz fixe » et de l'hydrogène
J. Priestley	1733-1804	Isolement de « l'air vital » (oxygène) de l'air
J. Bergman	1735-1784	Début de l'analyse qualitative minérale en milieu aqueux
L.B. Guyton De Morveau	1737-1816	Un des auteurs de la « nouvelle nomenclature »
C.G. Sheele	1742-1786	Séparation de l'air phlogistique (azote) et de l'air dé-phlogistique (oxygène) – découverte du glycérol, du chlore, de la baryte
A. Lavoisier	1743-1794	Formulation de la loi de conservation de la matière – analyse de l'air et de l'eau en créant la chimie analytique – principal rédacteur de la « nouvelle nomenclature »
B. Berthollet	1748-1822	Établissement de la composition des acides cyanhydrique et sulfhydrique – un des rédacteurs de la « nouvelle nomenclature »
A.F. Fourcroy	1755-1809	Un des rédacteurs de la « nouvelle nomenclature »
L.N. Vauquelin	1763-1829	Isolement du chrome
Dalton	1766-1844	Proposition de la théorie atomique
L.J. Thenard	1778-1867	Perfectionnement, avec Gay-Lussac, de l'analyse élémentaire
J.L. Gay-Lussac	1779-1850	Perfectionnement, avec Thenard, de l'analyse élémentaire
J.J. Berzelius	1779-1850	Établissement d'une table des masses atomiques et proposition de symboliser les atomes par des lettres
M.E. Chevreul	1786-1889	Perfectionnement de l'analyse élémentaire établissement de la composition des lipides
Marsh	1794-1846	Mise au point d'une méthode de dosage de l'arsenic
J.B. Dumas	1800-1884	Dosage de l'azote, composition des acides organiques
J. Liebig	1803-1873	Développement de la chimie analytique organique et minérale
A. Wurtz	1817-1884	Promotion de la théorie atomique en France
C.R. Fresenius	1818-1897	Proposition d'une méthode d'analyse qualitative minérale basée sur les propriétés des sulfures
S. Arrhenius	1859-1927	Introduction de la notion d'ions liant l'acidité à H+
P. Curie	1859-1906	Découverte du radium et du polonium
M. Curie	1867-1934	Découverte du radium et du polonium
Sorensen	1868-1939	Introduction de la notion de pH
F. Pregl	1889-1930	Mise au point la micro analyse
M.S. Tswett	1872-1919	Invention de la chromatographie
J.M. Bronstedt	1879-1947	Proposition de la notion du couple acide/base de l'acidimétrie actuelle
C.V. Raman	1888-1970	Découverte de la spectrométrie RAMAN
J. Heyrowski	1898-1967	Invention de la polarographie