

# Caractérisation d'indices criminels colorés par spectrométrie de masse

Bertrand Frère, Gilles Bernier, Frédéric Cottin et Patrick Arpino

**Résumé** Des traces colorées retrouvées sur une scène de crime sont identifiées au moyen de méthodes analytiques combinant en ligne la chromatographie en phase liquide, la spectrophotométrie UV-visible et la spectrométrie de masse sous ionisation à pression atmosphérique (APCI) ou en mode electrospray (ESI). L'analyse permet de déterminer la nature du colorant sur les indices matériels et de les comparer avec celui relevé sur les objets ayant appartenu à un suspect appréhendé.

**Mots-clés** **Criminalistique, couleurs, méthodes analytiques, couplage LC/MS, APCI, ESI, pigments azoïques.**

**Abstract** **Characterization of colored criminal evidence by mass spectrometry**  
Colored traces found on object present on the crime scene are identified by means of analytical methods combining liquid chromatography, UV-visible spectrophotometry and mass spectrometry under atmospheric pressure chemical ionization (APCI) or electrospray ionization (ESI) mode. The combined method identifies the colorant observed on the sampled items, and can be compared with coloring agents possessed or manipulated by suspects.

**Keywords** **Forensic sciences, colours, analytical methods, LC/MS coupling, APCI, ESI, azo-dyes.**

Plusieurs contributeurs de ce numéro thématique mettent en exergue l'importance de la couleur dans notre environnement quotidien, ainsi que celle des indices colorés retrouvés sur une scène de crime, ce qui nous autorise à ne pas en faire un rappel exhaustif ici.

La spectrométrie de masse figure au nombre des méthodes analytiques capables d'identifier la nature chimique d'une substance colorée. Nous décrivons d'abord quelques contextes particuliers où la caractérisation par spectrométrie de masse apporte des solutions élégantes, puis nous dresserons une revue succincte des méthodes de spectrométrie de masse capables d'ioniser et identifier les molécules colorées. Enfin, nous donnerons quelques exemples d'applications tirés de cas réels traités au laboratoire de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN).

## Quelques situations en criminalistique où la spectrométrie de masse apporte une aide

Certains objets solides ou liquides sont colorés naturellement, en raison de leur composition chimique intrinsèque ; d'autres voient leur aspect colorimétrique modifié après ajouts de colorants, teintures ou pigments afin de les marquer de manière persistante pour les distinguer dans leur contexte ou les embellir. Souvent, ces couleurs naturelles, ou bien intentionnellement ajoutées, ont pour caractéristiques de persister longtemps, de ne pas s'atténuer ou disparaître après contact avec l'air, l'eau, ou au contraire des solvants non aqueux. Pour cette raison, les colorants sont



Figure 1 - Billets de 20 € maculés par une encre de sécurité.

fréquemment des substances sans tension de vapeur importante à pression ambiante, de nature chimique polaire pour se lier de manière non covalente à leur support, et sont peu solubles dans les solvants usuels, dont l'eau, y compris en présence de détergents. Les pigments se différencient des colorants ou des teintures par leur grande insolubilité dans la majorité des solvants usuels.

## Maculage de billets de banque

Des dispositifs anti-effraction inclus dans des valises, des véhicules de transport ou des distributeurs de billets de banque visent à dissuader le vol de leur contenu en maculant les billets d'une encre indélébile lors d'une action criminelle (figure 1 p. 41). Ces encres dites « de sécurité », de formulation généralement confidentielle, souvent à base d'un seul ou de plusieurs pigments mélangés, ont été ainsi mises au point afin d'être à la fois distinctes des encres utilisées communément dans des stylos, des marqueurs ou des cartouches d'imprimantes, et également indélébiles. Elles peuvent également contenir des traceurs permettant de les individualiser, par rapport aux encres d'usage courant. Souvent les malfaiteurs tentent de laver ces billets, que des enquêteurs peuvent récupérer en train de sécher sur des cordes à linge ! La mise en évidence au laboratoire de traces de telles encres de sécurité sur des billets retrouvés chez des malfaiteurs permettra au pénal d'établir un lien entre un fait criminel et un individu, ou plus simplement de déterminer la provenance des billets découverts. La spectrométrie de masse permet dans certaines circonstances de caractériser des résidus de ces encres de sécurité, même après tentatives de lavage.

## Dégradations criminelles au moyen de colorants

Parfois au contraire, des actes malveillants sont commis au moyen d'agents contenant des composés colorés pour rendre inutilisables des objets, dégrader des espaces, profaner des tombes de cimetière, exercer des actes de vengeance... Les enquêteurs sont conduits à comparer les traces colorées sur les articles maculés aux colorants retrouvés en possession de suspects appréhendés. L'approche analytique est ici la même que précédemment – caractériser des traces de colorants par spectrométrie de masse –, seul le contexte diffère. Cette recherche est effectuée le plus souvent par spectrométrie infrarouge, et plus rarement par pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse, mais l'utilisation des couplages GC/MS et LC/MS (chromatographie en phase gazeuse ou liquide/spectrométrie de masse) est parfois nécessaire.

## Traces colorées échangées lors d'une action criminelle

Selon le principe formulé au début du XIX<sup>e</sup> siècle par Edmond Locard que « tout contact laisse une trace », celle-ci est d'autant plus facile à mettre en évidence si elle « saute aux yeux » de l'enquêteur grâce à sa couleur ! Nous montrons plus loin un exemple dans le cadre d'un accident de la circulation où cette situation s'est présentée, avec la mise en évidence de la substance colorée échangée lors d'un choc avec un véhicule, au moyen de la spectrométrie de masse.

## Principales méthodes de spectrométrie de masse pour caractériser les colorants

### GC/MS en mode d'ionisation électronique

Les méthodes classiques de séparation telles la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (GC/MS) en mode d'ionisation électronique n'ont permis d'étudier qu'un nombre restreint de colorants à cause de leur

manque de volatilité ou de leur fragilité à la chaleur. Toutefois, plusieurs exemples d'application de la méthode GC/MS ont été répertoriés [1], par exemple pour révéler la présence de dérivés chlorés d'encres de sécurité à base de 1-(méthylamino)anthraquinone sur des billets de banque dérobés que les malfaiteurs avaient tenté de laver au moyen de détergents chlorés [2].

### Le choix entre LC/UV-visible, LC/UV-visible/MS ou MS sans préparation chromatographique

La chromatographie en phase liquide associée à un détecteur à barrettes de photodiodes, qui permettent d'enregistrer rapidement un spectre UV-visible complet (LC/UV-visible), a été très utilisée au cours des années 1990 pour séparer et identifier de nombreux colorants, la méthode étant simple et modérément onéreuse [3-5]. Néanmoins, cette approche est peu sélective et souvent incapable de distinguer des colorants de structures chimiques proches. Progressivement, les détecteurs UV-visibles ont été complétés par des spectromètres de masse en ligne avec la méthode de chromatographie en phase liquide (LC/UV-visible/MS). L'enregistrement simultané des signaux des deux détecteurs procure souvent des informations complémentaires qui aident à identifier et doser les mélanges de colorants.

Le caractère polaire de la plupart des pigments et autres colorants – certains étant naturellement des ions préformés à pH neutre – les rend à même d'être analysés par des méthodes de spectrométrie de masse, selon deux approches : soit par couplage LC/MS, combinant la séparation chromatographique et l'analyse par spectrométrie de masse ; soit par des méthodes de désorption à pression ambiante agissant directement sur les pigments colorés déposés à l'état solide sur des cibles diverses. La première approche est possible au moyen de tous les appareils LC/MS commerciaux actuels, mais doit être précédée de la mise en solution liquide des échantillons analysés. Les pigments étant par définition peu solubles dans les solvants usuels, la solubilisation préalable des échantillons dans des solvants compatibles avec les conditions LC/MS est une étape délicate à franchir. La seconde approche par désorption *in situ* est plus directe. Elle minimise les étapes préalables de préparation des échantillons, mais nécessite que le spectromètre de masse soit équipé d'accessoires ou de sources d'ions spécifiques (voir l'article de Hopfgartner *et coll.* p. 94). De ce fait, elle a été moins souvent employée jusqu'à présent.

### LC/UV-visible/MS en mode d'ionisation APCI ou ESI

Les colorants azoïques sulfonés sont parmi les premières classes de substances chimiques testées au milieu des années 1980, lors du développement de la méthode d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) comme moyen de détection des séparations LC [6]. Les pigments analysés par APCI/MS doivent être rapidement vaporisés par la chaleur à pression atmosphérique, sans entraîner de pyrolyse, ce qui convient pour les colorants et pigments de polarité faible ou moyenne, comme dans le cas d'une série de pigments azoïques mono- ou disulfonés [7]. Cependant, l'analyse par APCI atteint ses limites pour des pigments de masses moléculaires et de polarités élevées. Il est plus efficace d'utiliser l'ionisation en mode électrospray (ESI) qui

opère à partir des substances présentes sous forme ionisée en solution liquide. Selon les fonctions chimiques présentes sur les molécules à analyser, la forme ionique est parfois inhérente à la structure de la molécule (cation ou anion préformé). Parfois, elle résulte de l'addition ou de la soustraction de protons, ou de l'addition de cations ou d'anions, obtenus après avoir ajusté le pH et la composition saline de la solution [8-9]. Plusieurs indices colorés prélevés sur une scène de crime ont été ainsi caractérisés au moyen du couplage LC/ESI/MS, par exemple pour des pigments extraits de fibres textiles [10-11] ou des traces de stylo à bille [12].

### Appareillage en modes LC/UV-visible/ (APCI ou ESI)/MS utilisé à l'IRCGN

Dans les exemples qui suivent, nous ne donnerons pas de détails précis de la préparation des échantillons depuis leur prélèvement sur la scène de crime, puis des conditions d'acquisition et de traitement des analyses LC/UV/MS, au moyen d'une chaîne analytique centrée autour d'un modèle LCQ de ThermoFisher. Il s'agit généralement de séparations chromatographiques en mode de gradient d'éluion sur des colonnes de 2 mm de diamètre interne, garnies de particules de silice greffées par des chaînes alkyles ( $C_8$  ou  $C_{18}$ ), au moyen de mélanges d'eau et d'acétonitrile acidifiés par de l'acide formique ou acétique. L'éluant en sortie de colonne traverse d'abord un détecteur UV-visible à barrettes de photodiodes, puis est introduit dans un appareil LC/MS à trappe ionique tridimensionnelle munie d'une source d'ions à pression atmosphérique, pouvant être configurée au choix en mode d'ionisation APCI ou ESI. Selon les cas, ce sont les ions positifs, ou bien les ions négatifs qui procurent les meilleurs résultats qualitatifs et quantitatifs.

### Exemples de résultats à partir de situations réelles

#### La trace d'un stylo à bille rouge

Les encres de sécurité, telles celles ayant maculé les billets de 20 € de la *figure 1*, ont des formulations complexes dont leurs fabricants sont propriétaires. Pour des raisons de confidentialité, aucun détail ne peut être donné ici quant à la préparation préalable effectuée au laboratoire sur des billets maculés avant de les soumettre à une analyse en mode LC/UV-visible/(APCI ou ESI)/MS. Nous avons choisi de montrer l'exemple d'une encre rouge banale contenue dans certains stylos à bille du commerce. Les chimistes connaissent bien ce pigment rouge, car ils l'utilisent parfois pour révéler des plaques de chromatographie sur couches minces. Il s'agit de la rhodamine B – ou sulforhodamine B,  $C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2^-$ , de masse monoisotopique  $M = 580,3$  Da quand elle est sous la forme de monosulfonate de sodium. Elle est également dénommée « Acid red 52 » dans le *Colour Index*, une banque internationale des couleurs accessible sur Internet qui répertorie les informations analytiques d'une multitude de colorants [13].

Les deux spectres de masse très simples de la *figure 2* sont les seuls qui soient présentés dans ce texte. Ils sont caractéristiques des informations moléculaires obtenues à partir de pigments introduits en solution, en sortie d'une colonne chromatographique, dans la source d'un spectromètre de masse réglé en mode APCI ou ESI, soit pour

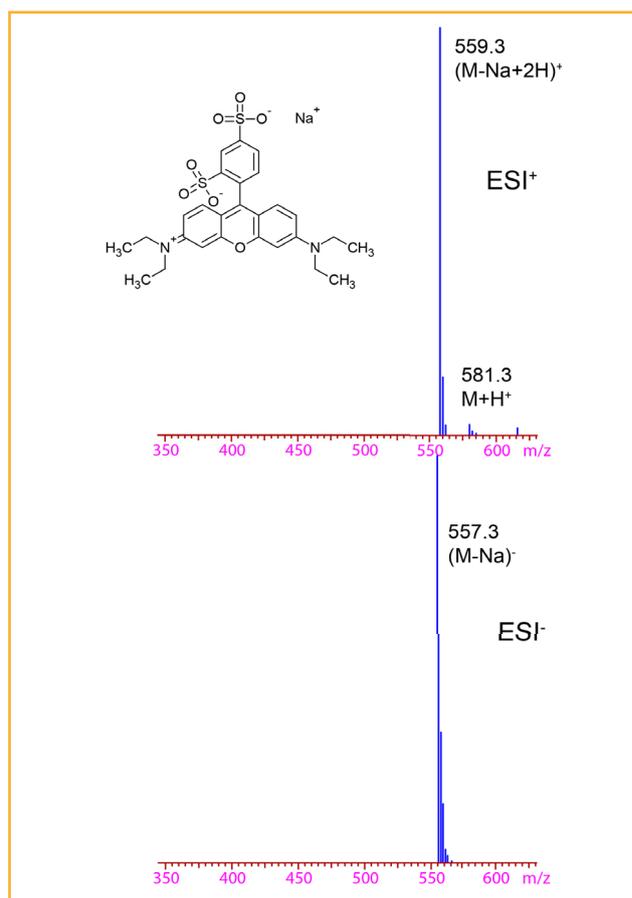


Figure 2 - Spectres de masse sous ionisation electrospray en mode positif ou négatif de la sulforhodamine B.

l'analyse des ions positifs, soit pour celle des ions négatifs. Les ions dérivés des molécules intactes confirment l'hypothèse des masses moléculaires. Ils peuvent être ensuite sélectivement dissociés selon des processus MS/MS, conduisant à des fragments spécifiques aux structures analysées. Associées à la valeur de la longueur d'onde d'absorption dans l'UV-visible, ces données sont ensuite comparées à celles répertoriées dans le *Colour Index*, ainsi qu'à celles de témoins authentiques disponibles sur le marché et analysés au laboratoire dans les mêmes conditions.

La plupart des pigments entrant dans la composition secrète des encres de sécurité fournissent des informations spectrales semblables à celles montrées ici. Elles servent à prouver que des billets tachés retrouvés proviennent bien d'un vol avec effraction d'un dispositif de sécurité.

#### Pourquoi cette eau est-elle devenue soudainement bleue ?

Une famille dépose plainte auprès de la gendarmerie. L'eau du puits situé sur le terrain en milieu rural où elle réside, utilisée pour tous ses usages domestiques et alimentaires – cette eau alimente les robinets des équipements sanitaires – est soudainement devenue de couleur bleu intense. Quelle est la cause de cette coloration ? Crée-t-elle un risque sanitaire pour les habitants, la faune ou la flore environnante ? Comment peut-on la faire cesser ? Qui est responsable ? Pour tenter de répondre à ces questions, des échantillons de l'eau, de couleur bleu translucide, sont prélevés dans le puits et en sortie d'un robinet, mis sous scellés

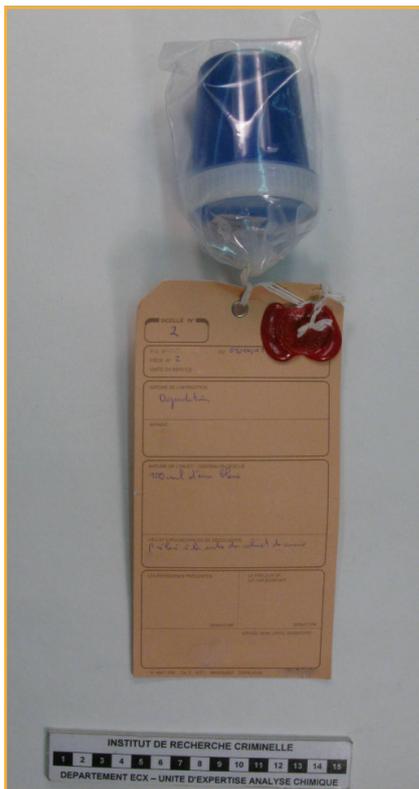


Figure 3 - Scellé de l'eau colorée en bleu prélevée en sortie de robinet dans la cuisine.

(figure 3) et transférés pour analyse au laboratoire de l'IRCGN.

L'analyse révèle la présence d'un composé caractérisé en spectroscopie UV-visible par une absorption à une longueur d'onde maximale de 660 nm, et une molécule protonée sous APCI à  $m/z = 286,1$ . Ceci induit qu'il pourrait s'agir de chlorure de méthylthionium. Cette substance est en vente libre en droguerie sous la dénomination de « bleu de méthylène » (répertoriée au *Colour Index* comme « CI basic blue 9 »). Elle est connue pour ses propriétés colorantes, ses applications médicales comme antiseptique, ou comme agent de lutte contre les méthémoglobinémies. Cependant, ce colorant n'est pas autorisé pour un usage alimentaire.

L'injection du produit de référence conduit aux mêmes résultats en termes de temps de rétention, de spectre d'absorption dans le visible et de spectres de masse, mais

offre une petite curiosité scientifique intéressante. L'espèce moléculaire protonée sous ionisation APCI<sup>+</sup> apparaît bien à  $m/z = 286,1$ , qui se fragmente en partie en éliminant un radical hydrogène ; mais en mode ESI<sup>+</sup>, l'ion à  $m/z = 284,1$  est le seul observé : pourquoi cette différence entre les deux modes d'ionisation ? Le bleu de méthylène est une molécule connue pour être très sensible aux conditions redox. C'est un sujet classique de travaux pratiques de chimie, qui met en jeu la réaction du bleu de méthylène en présence de glucose (expérience dite de « la bouteille bleue »). Le bleu de méthylène est un leuco-colorant, c'est-à-dire qu'il peut exister sous deux formes moléculaires : une forme colorée, abrégée MB (« methylene blue »), et une forme réduite transparente, la forme *leuco*, abrégée LMB (« leukomethylene blue »). Dans les conditions ESI, le cation préformé est désorbé intact et forme l'ion à  $m/z = 284,1$ . Une source APCI est riche en électrons libres susceptibles d'être capturés pour des réactions de réduction. Dans les conditions APCI, le cation MB est réduit en LMB, puis protoné pour former l'ion à  $m/z = 286,1$  (figure 4). Ainsi, au détour d'une analyse criminalistique, une séance de travaux pratiques scolaires a été reproduite à l'échelle moléculaire dans la source d'un spectromètre de masse !

Dans l'enquête décrite ici, il s'agissait d'un acte de malveillance d'un propriétaire visant à chasser les occupants de leur habitation.

### Qu'ont donc utilisé ces manifestants anti-OGM pour maculer ainsi des champs de maïs ?

Ce mercredi 5 septembre 2007, les membres d'une organisation anti-OGM manifestent, reprochant à l'exploitant d'un champ de maïs, non seulement d'utiliser des semences

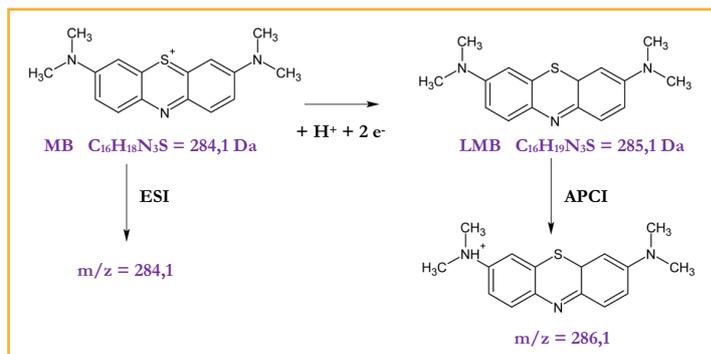


Figure 4 - Structure du bleu de méthylène et ions observés sous ESI<sup>+</sup> par désorption naturelle, ou sous APCI<sup>+</sup> après réduction électrochimique dans la source, suivie de protonation.

MON-810 de Monsanto, dont la culture est cependant autorisée depuis mi-mars en vertu d'une directive européenne, mais également de ne pas se conformer à la législation, car depuis cette date, les exploitants sont dans l'obligation de déclarer au Ministère de l'Agriculture les parcelles transgéniques qu'ils cultivent [14].

Plutôt que de piétiner ou faucher les plants de maïs, comme d'autres manifestants anti-OGM ont pu le faire dans le passé, ceux-ci trouvent plus efficace et rapide de les maculer par un colorant leur conférant un aspect rose qui les rend invendables (figure 5). Indépendamment de l'action répréhensible, la question qui se pose, comme dans le cas de la dégradation par du bleu de méthylène, est de savoir si le colorant employé par les manifestants présente un risque sanitaire pour la faune, la flore environnante ou les personnes susceptibles de manipuler le maïs maculé.



Figure 5 - Maculage en rouge d'un champ de maïs par des manifestants anti-OGM, le 5 septembre 2007.

L'analyse au laboratoire de l'IRCGN d'échantillons prélevés dans le champ de maïs concerné (figure 6) indique la présence d'un colorant mélangé à un autre produit de nature minérale. Le colorant n'est pas un pigment, car il est bien soluble dans l'eau et le méthanol. L'analyse en infrarouge de l'extrait sec suggère que ce pourrait être le colorant désigné au *Colour*



Figure 6 - Épi de maïs maculé transmis au laboratoire pour analyse du colorant.

obtenues à partir des échantillons sont identiques à celles enregistrées à partir d'un témoin authentique de ce colorant, de même que la longueur d'onde d'absorption maximale dans le visible à 510 nm.

Les manifestants avaient ainsi pris la précaution de maculer les plants de maïs transgénique au moyen d'un colorant inoffensif, largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire.

### La preuve par la betterave

Sur une route, un véhicule dont la conduite ne nécessite pas de permis, dénommé « voiturette », effectue le dépassement d'une cycliste qui tombe dans le fossé. Le conducteur de la voiturette s'arrête, alerte les secours, mais la dame âgée qui roulait à bicyclette décèdera plus tard des suites de cet accident. La chute dans le fossé était-elle la conséquence d'un choc avec la voiturette, ou d'une perte de contrôle de la cycliste sous le coup d'une émotion lors du

Index comme « Acid red 18 » (aussi connu sous une multitude d'appellations : E124, Ponceau 4R, Rouge cochenille A...) (figure 7). Les spectres obtenus après chromatographie par un mélange eau/méthanol, tamponné par de l'acétate d'ammonium et de l'acide acétique, et l'enregistrement des ions formés sous ESI en mode positif ou négatif, de même que les spectres de collisions obtenus par fragmentation contrôlée des espèces moléculaires intactes formées dans la source d'ions, confirment cette hypothèse. Les données

dépassement ? La cycliste transportait sur le porte-bagage un cageot rempli de betteraves. L'officier de gendarmerie chargé de l'enquête relève sur le côté avant droit de la voiturette une trace rouge foncé, pouvant résulter d'un choc. Un prélèvement sur place de cette trace au moyen d'un écouvillon est mis sous scellé, puis est transmis pour analyse au département ECX de l'IRCGN.

La couleur pourpre foncée caractéristique de la betterave est due principalement à deux bétacyanines épimères. La première est la bétanine, ou E162 lorsqu'elle est employée dans l'industrie agroalimentaire en tant que colorant naturel rouge. La bétanine présente dans le jus de betterave est un hétéroside de glucose (5-O-glucose bétanidine) et son aglycone est la bétanidine (figure 8a).

La bétanine est accompagnée de son épimère, l'isobétanine, qui de la même façon est un glycoside de l'isobétanidine (figure 8b). Bétanidine et isobétanidine ne se différencient que par la stéréochimie d'un atome d'hydrogène (marqué ici en rouge).

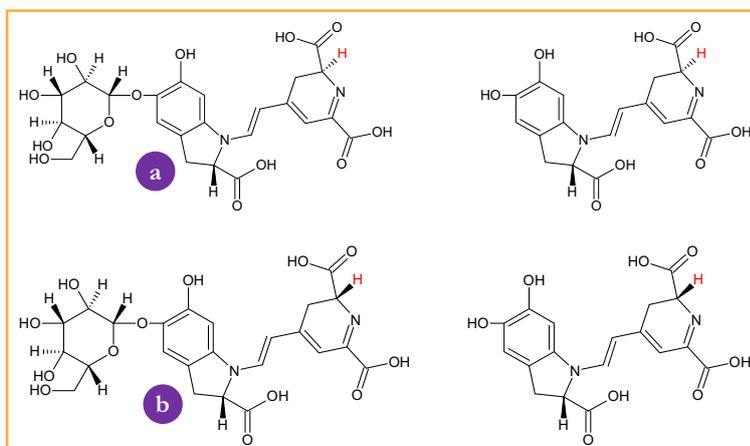


Figure 8 - Formules de a) la bétanine et son aglycone, la bétanidine ; b) l'isobétanine et son aglycone, l'isobétanidine.

Ces deux glycosides naturels sont très solubles dans l'eau. Ils ne sont pas directement analysables par GC ou par spectrométrie de masse sous ionisation électronique. En revanche, la bétanine et l'isobétanine présentes dans le jus de betterave absorbent dans le visible à 535 nm, sont aisément séparées par chromatographie en phase liquide sur support de silice greffée  $C_{18}$ , et sont facilement mises en évidence par LC/ESI/MS.

Dans un éluant à pH acide, la bétanine ou son épimère sont protonés et forment dans une source ESI l'ion intact  $C_{24}H_{27}N_2O_{13}^+$  à  $m/z = 551,2$  (par commodité, la stéréochimie de l'hydrogène rouge est remplacée par une liaison non définie). Cet ion peut être dissocié sélectivement par collision avec un gaz neutre (CID pour « collision induced dissociation »), qui élimine une molécule neutre de déhydroglucose pour former l'aglycone protonée (bétanidine ou isobétanidine)  $C_{18}H_{17}N_2O_8$  à  $m/z = 389,1$  (figure 9).

L'analyse de l'extrait de la trace rouge prélevée sur la carrosserie de la voiturette montre deux pics chromatographiques, possédant toutes les caractéristiques de la bétanine et de l'isobétanine. Ce sont notamment la bande d'absorption maximale dans le visible ; les pics de base pour les deux épimères protonés à  $m/z = 551,2$  ; les fragment à  $m/z = 389,1$  obtenus par CID des ions  $MH^+$  ; les données identiques acquises à partir de l'extrait de l'écouvillon et

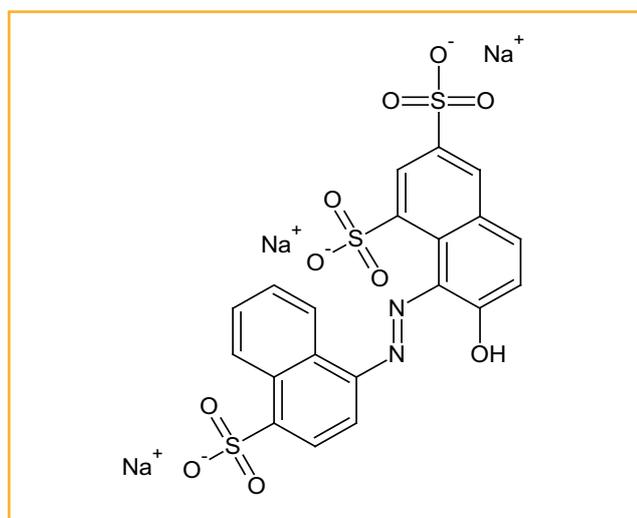


Figure 7 - Formule du colorant CI Red 18 identifié sur des prélèvements de maïs maculés.

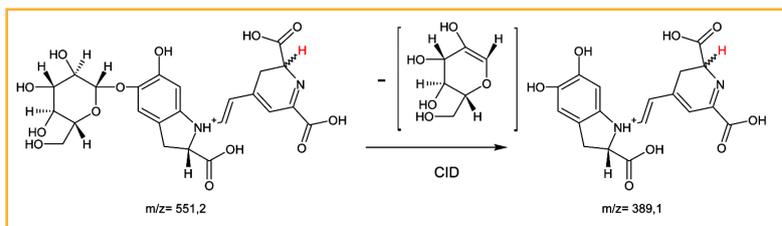


Figure 9 - Mécanisme de dissociation des ions précurseurs sous CID, et rapports m/z des ions précurseurs et fragments observés expérimentalement.

d'une solution de colorant E162 authentique. Tous ces résultats prouvent que la trace colorée sur la voiturette est bien celle laissée par un contact avec de la betterave. Ceci n'explique pas les circonstances de l'accident, ni n'indique le moment où la trace a été laissée, mais induit la présomption qu'un choc s'est produit entre la voiturette et la cycliste au moment du dépassement.

## Conclusion

Ces quelques exemples illustrent la nature des renseignements que procurent aujourd'hui les méthodes de couplage LC/MS pour l'analyse des colorants, et leur intérêt lors d'enquêtes criminelles. Longtemps limitée à ne pouvoir analyser qu'un nombre restreint de colorants, soit directement, soit après des étapes fastidieuses de préparations de dérivés volatils, la spectrométrie de masse est aujourd'hui à même d'indiquer la masse moléculaire et celles de fragments caractéristiques d'un très grand nombre de colorants. Ces données peuvent soit être interprétées afin de déduire la structure chimique, en complément avec la panoplie des méthodes spectroscopiques également disponibles au laboratoire (UV-visible, IR...), soit être comparées à des données spectrales incluses dans des banques de données chimiques désormais facilement accessibles.

## Références

- [1] Martz R., Reutter D., Lasswell L., A comparison of ionization techniques for gas chromatography/mass spectrometry analysis of dye and lachrymator residues from exploding bank security devices, *J. Forensic Sci.*, **1983**, 28, p. 200.
- [2] Egan J.M., Rickenbach M., Mooney K.E., Palenik C.S., Golombek R., Mueller K.T., Bank security dye packs: synthesis, isolation, and characterization of chlorinated products of bleached 1-(methylamino)anthraquinone, *J. Forensic Sci.*, **2006**, 51, p. 1276.
- [3] Laing D.K., Gill R., Blacklaws C., Bickley H.M., Characterisation of acid dyes in forensic fibre analysis by high-performance chromatography using narrow-bore columns and diode array detection, *J. Chromatogr.*, **1988**, 442, p. 187.
- [4] Fischer C.H., Bischof M., Rabe J.G., Identification of natural and early synthetic textile dyes with HPLC and UV/VIS spectroscopy by diode array detection, *J. Liquid Chromatogr.*, **1990**, 13, p. 319.
- [5] Blanc R., Espejo T., Lopez-Montes A., Torres D., Crovetto G., Navalon A., Vilchez J.L., Sampling and identification of natural dyes in historical maps and drawings by liquid chromatography with diode-array detection, *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1122, p. 105.
- [6] Bruins A.P., Weidolf L.O.G., Henion J.D., Budde W.L., Determination of sulfonated azo dyes by liquid chromatography/atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, p. 2647.
- [7] Rafols C., Barcelo D., Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 777, p. 177.
- [8] Holcapek M., Jandera P., Zderadicka P., High performance liquid chromatography-mass spectrometric analysis of sulphonated dyes and intermediates, *J. Chromatogr. A*, **2001**, 926, p. 175.
- [9] Holcapek M., Volna K., Vanerkova D., Effects of functional groups on the fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra, *Dyes and Pigments*, **2007**, 75, p. 156.
- [10] Tuinman A.A., Lewis L.A., Lewis S.A. Sr., Trace-fiber color discrimination by electrospray ionization mass spectrometry: a tool for the analysis of dyes extracted from submillimeter nylon fibers, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, p. 2753.
- [11] Huang M., Yinon J., Sigman M., Forensic identification of dyes extracted from textile fibers by liquid chromatography mass spectrometry (LC-MS), *J. Forensic Sci.*, **2004**, 49, p. 238.
- [12] Ng L.K., Lafontaine P., Brazeau L., Ballpoint pen inks: characterization by positive and negative ion-electrospray ionization mass spectrometry for the forensic examination of writing inks, *J. Forensic Sci.*, **2002**, 47, p. 1238.
- [13] www.colour-index.com
- [14] Vitkine B., Greenpeace dénonce la présence de cultures OGM illégales dans le Gers, *Le Monde*, 5 sept. **2007**.



B. Frère



G. Bernier



F. Cottin



P. Arpino

**Bertrand Frère** est chef du département Environnement, Incendie et Explosifs (ECX) de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN)\*, **Gilles Bernier** et **Frédéric Cottin** y sont techniciens.

**Patrick Arpino**\*\* (auteur correspondant) est ingénieur ENSCS (Strasbourg), ancien directeur de recherche au CNRS, conseiller scientifique auprès du département ECX de l'IRCGN, et collaborateur

bénévole à Chimie-ParisTech. Il est membre du Comité éditorial de l'*Actualité Chimique*.

\* Département Environnement, Incendie et Explosifs (ECX), Pôle judiciaire de la Gendarmerie nationale, IRCGN, F-93111, Rosny-sous-Bois.  
Courriels : bertrand.frere@gendarmerie.interieur.gouv.fr, gilles.bernier@gendarmerie.interieur.gouv.fr, frederic.cottin@gendarmerie.interieur.gouv.fr

\*\* Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie (LECIME), Chimie-ParisTech, UMR 7575 du CNRS, F-75231 Paris Cedex 05.  
Courriel : patrick-arpino@chimie-paristech.fr

La SCF sur Facebook, vous aimez ?  
Parlez-en autour de vous,  
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !  
www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance?ref=profile