

Chimie des couleurs et investigations préliminaires en police scientifique

Laurence Dujourdy, Bénédicte Santin et Thierry Soto

Résumé	La mise en œuvre de réactions colorimétriques pour l'identification de molécules, ou de familles de molécules, est une stratégie analytique simple, peu onéreuse et robuste, qui reste très utile pour de nombreux applicatifs de la vie courante. Ces tests, dits d'orientation, offrent également diverses applications dans la chaîne de l'enquête scientifique. Par delà leurs limites de spécificité, une bonne utilisation de ces tests, qui continuent à être étudiés et améliorés, permet d'avoir une première orientation, pouvant être capitale dans une enquête de police. Cet article présente quelques exemples d'analyses appliquées aux stupéfiants et aux explosifs.
Mots-clés	Criminalistique, tests d'orientation colorimétriques, mécanismes réactionnels, stupéfiants, explosifs.
Abstract	Chemistry of colors and preliminary forensic investigations The use of color reactions for the identification of molecules or group of compounds is a simple analytical strategy, inexpensive and robust, which is very useful for many applications in everyday life. These tests, called "presumptive tests", also offer various utilities in the chain of forensic investigations. Beyond the limits of their specificity, a good use of these tests, which continue to be studied and improved, provides a first orientation, which can be crucial in a police investigation. This article presents some examples applied to narcotics and explosives.
Keywords	Forensic science, presumptive tests, reaction mechanisms, controlled substance, explosives.

La lumière joue dans notre vie un rôle essentiel : elle intervient dans la plupart de nos activités. Les Grecs de l'Antiquité le savaient bien déjà, eux qui pour dire « mourir » disaient « perdre la lumière » (Louis de Broglie, 1941).

Au cœur de la matière, une molécule peut interagir de façon plus ou moins marquée avec la lumière. Le paramètre mesurable de cette interaction, et de la réponse induite, est un grandeur physique homogène, dénommée longueur d'onde.

Sans aborder les nombreux domaines et exemples livrés par la Nature, la propriété des molécules à interagir avec la lumière est recherchée, mise en œuvre et exploitée depuis des siècles dans d'innombrables domaines développés par l'Homme.

La police scientifique, discipline dont l'émergence remonte à la fin du XIX^e siècle, n'échappe pas à l'utilisation des propriétés de la lumière. Bénéficiant largement des avancées et découvertes faites dans d'autres domaines et développées au cours de l'ère industrielle, certaines réactions chimiques induisant fluorescence, phosphorescence, chimiluminescence et autres phénomènes « lumineux » ont été largement utilisées et améliorées pour une efficacité accrue [1]. À une époque où les techniques chromatographiques et spectrométriques offrent au quotidien des capacités de détection se rapprochant de l'échelle moléculaire, ces réactions, dénommées génériquement « tests colorimétriques »,

souvent très anciennes, peuvent apparaître poussiéreuses, scientifiquement obsolètes, non écologiques, voire toxiques, en résumé inutiles. Par ailleurs, les recommandations des groupes de travail spécialisés classent les tests colorimétriques en « groupe 3 » [2], c'est-à-dire que leur résultat doit être impérativement confirmé par une ou deux autres techniques plus spécifiques.

Néanmoins, la robustesse d'utilisation des tests colorimétriques et la praticité de leur mise en œuvre leur assurent des utilisations très variées, d'une part sur le terrain où il est parfois nécessaire d'avoir une information rapide sur la ou les substance(s) rencontrée(s) afin de prendre des décisions adéquates, et d'autre part dans les pays émergents où les conditions des réseaux (électricité, eau, gaz) et les approvisionnements (consommables, pièces détachées) ne permettent pas la mise en place de techniques élaborées. Sans rechercher l'exhaustivité, nous aborderons certains de ces tests au travers de leurs mécanismes réactionnels, qui pour beaucoup restent méconnus et parfois inexplorés. L'utilisation des principes de ces tests dans des développements modernes sera également illustrée.

Réactifs et réactions pour les stupéfiants

Les stupéfiants ou « drogues » sont une classe de composés de structures très variées, dont l'Organisation

mondiale de la santé (OMS, WHO en anglais) donne une définition très large : ce sont des substances qui peuvent modifier la conscience et le comportement de l'utilisateur. Un médicament peut ainsi être classé comme une drogue en raison de son activité sur la fonction psychique [3]. Ces substances sont classées selon leurs effets pharmacologiques : stimulants, hallucinogènes, sédatifs, avec au sein de chaque famille une échelle de dangerosité selon la puissance des effets. Toutefois, la législation au niveau mondial [4], avec ses déclinaisons communautaires ou nationales, vise à classer et interdire en priorité sous cette terminologie les substances susceptibles de modifier de façon très négative l'activité mentale, les sensations, les comportements... Les plus grandes classes sous surveillance mondiale sont ainsi des familles de molécules : la cocaïne et ses dérivés, les opiacés et ses dérivés, le cannabis et ses dérivés, les amphétaminiques...

Le dernier rapport de l'ONU sur le sujet estime que 230 millions de personnes (population adulte) ont utilisé au moins une fois une drogue durant l'année 2010 [5]. La disponibilité sur le marché mondial est également évaluée pour les quatre familles précitées (tableau I).

D'un point de vue économique, le marché mondial des produits stupéfiants a été estimé à 320 milliards de dollars pour l'année 2003 [6], soit quasiment 1 % du PIB annuel mondial (valeur marchande totale des biens et services produits au cours d'une période), avec des mécanismes financiers de blanchiment parfaitement adaptés à l'économie contemporaine [7].

Pour préserver, autant que possible, la sécurité et la santé de ses citoyens, ainsi que son équilibre économique, un État s'attache donc à développer une politique cohérente pour limiter les conséquences néfastes des substances classées comme produits stupéfiants. Un axe de la lutte répressive est la traque aux fins de saisie des produits et d'inculpation des trafiquants, avec une reconnaissance souvent empirique des produits découverts (RPP ou reconnaissance présumptive des produits), confortée par un premier niveau d'orientation réalisé à l'aide de tests dits présumptifs. Malgré certaines limites quant à leur spécificité, les réactions colorimétriques permettent une première orientation et restent, en raison de leur bas coût et de leur facilité de mise en œuvre, couramment utilisées sur le terrain, mais aussi dans les laboratoires.

Hydroxyalkylation, vanilline et cannabinoïdes

Les principaux constituants actifs du cannabis sont des cannabinoïdes : le Δ^9 -tétrahydrocannabinol (THC), le cannabidiol (CBD) et le cannabinol (CBN). Historiquement, un protocole associant un examen macroscopique de la plante, combiné avec le test de Duquenois-Levine, est recommandé [8]. Ce test met en œuvre une solution alcoolique de vanilline et d'acétaldéhyde (solution 1), d'acide chlorhydrique concentré (solution 2) et d'un solvant d'extraction (solution 3). Le mécanisme de réaction proposé repose sur une hydroxyalkylation du fragment hydroxy aromatique de la

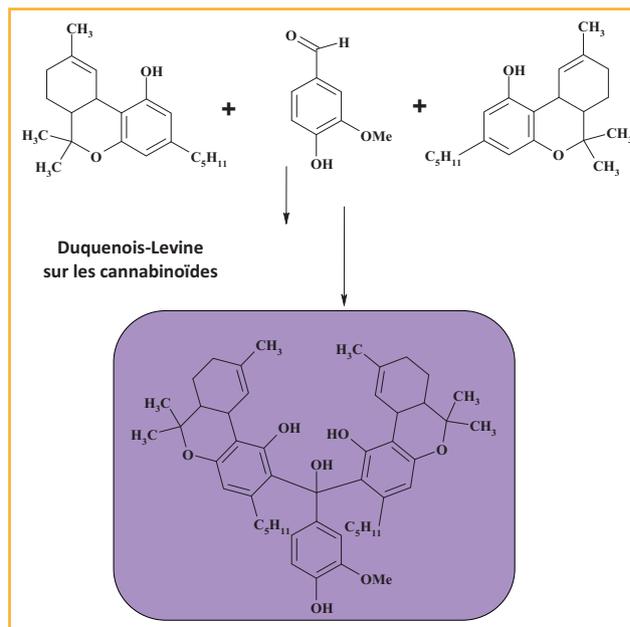


Figure 1 - Hydroxyalkylation du Δ^9 -THC par le test de Duquenois-Levine.

structure des composés actifs du cannabis (figure 1). Un test positif donne une coloration violette.

Ce protocole a fait l'objet de mises en cause critiques, principalement sur l'argument initial d'infaillibilité du test de Duquenois-Levine [9]. De surcroît, le cannabis ne se présente pas toujours sous forme de plante au consommateur final. La substitution du solvant d'extraction contenu dans la solution 3 permet dans des kits actuellement commercialisés de s'affranchir de certains faux positifs, sans garantir toutefois une spécificité absolue [10].

Réaction de Griess ou formation des cannabinoïdes diazoïques

Une alternative au test de Duquenois-Levine met en œuvre le réactif azoïque Fast Blue BB (le Fast Blue B utilisé à l'origine est considéré comme plus cancérigène [11]), largement employé pour les tests histochimiques de l'activité de la phosphatase alcaline des leucocytes [12]. La structure aromatique activée des cannabinoïdes permet un couplage diazoïque avec ce réactif issu de la chimie des colorants (figure 2). Le test positif donne une couleur rouge-violet.

Ce réactif a été très utilisé pour la visualisation des cannabinoïdes sur plaques CCM (chromatographie sur couche mince) ou sur papier filtre [13]. Néanmoins, sa conservation doit se faire à basse température car la solution se dégrade à température ambiante (formation d'un précipité puis d'un solide inutilisable), ce qui limite son utilisation dans les régions chaudes et lorsqu'il n'est pas possible de le maintenir au frais [14].

Tableau I - Estimation de la disponibilité des quatre principales familles de stupéfiants sur le marché mondial.

^aPureté chimique supérieure à 95 % ; ^bsous forme de résine – pour l'herbe, production estimée à 38 000 tonnes (2010) ;

^cATS : « amphetamine-type stimulants » ; ^dsaisies mondiales réalisées par les services dits répressifs (douanes, police-gendarmerie).

Familles	Opium (2011)	Cocaïne (2010) ^a	Cannabis (2010) ^b	ATS (2010) ^c
Production ou saisies (tonnes)	7 000	800 - 1 000	1 900 - 4 500	68 ^d

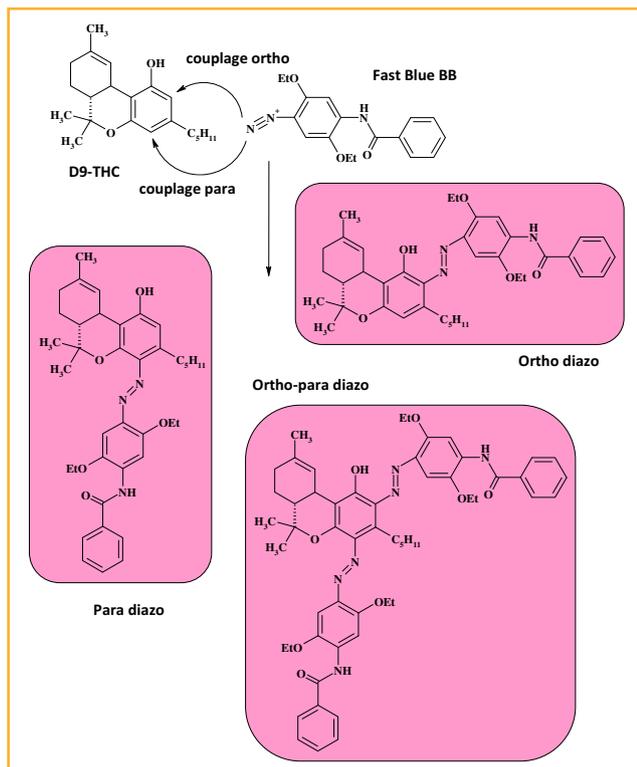


Figure 2 - Formation des cannabinoïdes diazoïques par réaction du Fast Blue BB.

Chimie du cobalt et cocaïne

Le thiocyanate de cobalt(II) réagit avec la cocaïne pour former un complexe organométallique de couleur bleue. L'addition d'acide chlorhydrique entraîne un changement de couleur de la solution, qui devient rose (figure 3). Ce changement de coloration est induit par une modification de la coordination : tétraédrique (bleu), octaédrique (rose). L'addition d'un solvant organique (chloroforme dans la recette originelle) transfère le complexe sous sa forme tétraédrique (bleu) dans la phase organique (figure 4).



Figure 3 - Test de Scott commercial explicitant les changements de couleur en fonction de la coordination du complexe au cobalt (source : tests NARK® II).

Les modifications de coordination et les changements de coloration permettent d'orienter la suspicion vers un composé illicite (cocaïne en l'occurrence). Toutefois, de nombreuses structures organiques peuvent réagir comme ligands du thiocyanate de cobalt, par exemple le diltiazem ou la lidocaïne, souvent utilisées comme produits de couplage de la cocaïne par les trafiquants [15].

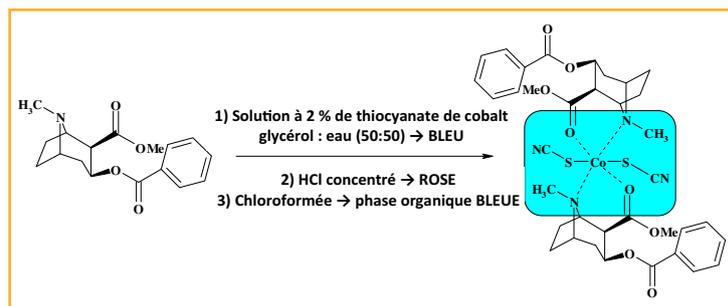


Figure 4 - Formation d'un complexe du cobalt à partir de la cocaïne.

Une amélioration récente des tests commercialisés consiste à compléter le test de Scott précédemment décrit par une étape de confirmation utilisant un dérivé de la phénolphthaléine. Celle-ci forme un complexe de transfert de charge de couleur verte avec la cocaïne, tandis que les structures amine tertiaire donnant des faux positifs à l'étape précédente conduisent à un complexe ammonium de couleur rouge-violet (figure 5).

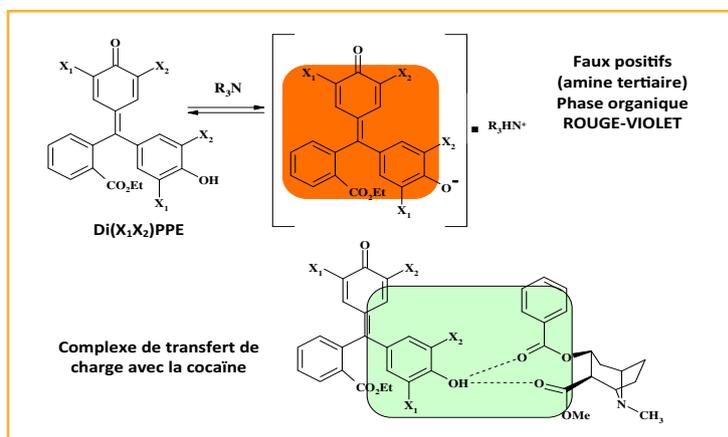


Figure 5 - Confirmation du test de Scott avec un dérivé de la phénolphthaléine ; formation d'un complexe de couleur verte avec la cocaïne.

L'utilisation du glycérol permettrait également de stabiliser le complexe formé et de rendre ce test plus spécifique [16].

Polycondensation phénolique et opiacés

La structure des principaux alcaloïdes de l'héroïne est montrée à la figure 6.

La condensation entre deux molécules de phénol et une molécule de méthanal est une réaction de substitution électrophile sur aromatique, de type Lederer-Manasse [17]. Cette condensation est à la base du premier plastique dérivé de polymères synthétiques (Bakélite®), qui a donné accès à la famille des résines phénol-formaldéhyde. Le test de Marquis (formaldéhyde dans l'acide sulfurique) fonctionnerait selon ce mécanisme sur la structure des opiacés.

Une structure dimérique intermédiaire conduit à un équilibre tautomérique carbénium-oxonium responsable de la couleur pourpre-violet (figure 7).

Amphétamines, Marquis et nitroprusside

Les amphétamines et leurs dérivés forment une classe de structure chimique relativement simple. La présomption de leur présence est déterminée essentiellement par dimérisation

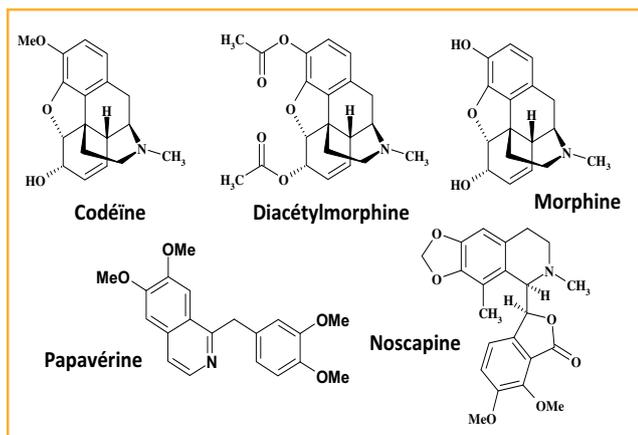


Figure 6 - Structure des principaux alcaloïdes de l'héroïne.

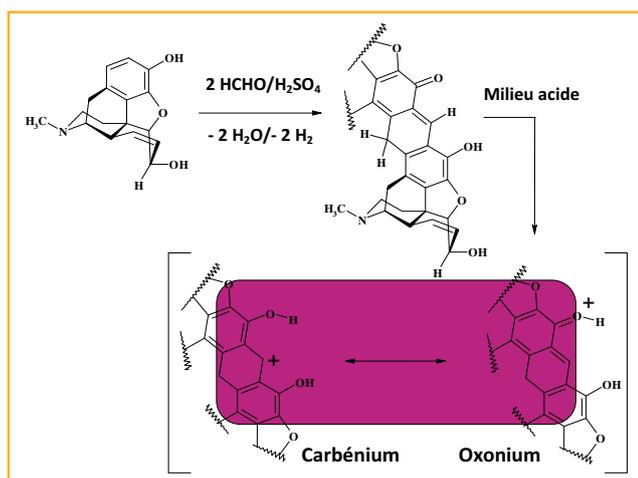


Figure 7 - Mécanisme du test de Marquis sur la morphine.

(réactif de Marquis) ou formation d'un complexe d'Awe-Simon.

Dans le premier cas, le mélange formaldéhyde/acide sulfurique est utilisé sur les structures des amphétamines pour former une structure carbénium dimérique, prenant différentes teintes selon le groupement fonctionnel (figure 9).



Figure 8.

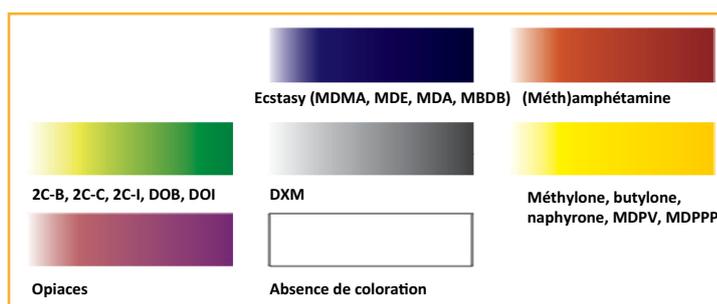


Figure 9 - Colorations du test de Marquis en fonction des différentes structures de produits illicites (source : EZTEST®).

L'origine historique du second test est intéressante : le nitroprusside de sodium (NPNa) Na₂[Fe(CN)₅NO], ou disodium-pentakis(cyano-C)-nitrosylferrate(II), est surtout connu pour ses propriétés dans la pathologie de l'hypertension. Mais ce composé fut utilisé à la fin du XIX^e siècle par le chimiste français Simon pour identifier les amines aliphatiques secondaires [18]. Cette réactivité est mise à profit dans le test dit de Simon, qui permet de différencier les amphétamines dont le groupement amine est secondaire, une spécificité intéressante pour différencier l'amphétamine de la méthamphétamine, les deux structures les plus couramment rencontrées dans les saisies répressives. Après condensation de la fonction amine secondaire sur l'acétaldéhyde, l'énamine formée réagit avec la fonction nitrosyle du NPNa, puis l'iminium organométallique intermédiaire s'hydrolyse en complexe de Simon-Awe de couleur bleue [19] (figure 10).

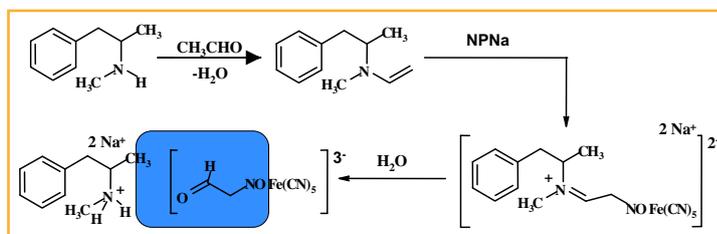


Figure 10 - Complexe de Simon-Awe à partir de la méthamphétamine.

De nombreuses autres réactions colorimétriques sont utilisées dans les tests présomptifs appliqués sur des substances suspectées d'être illicites, les exemples précédents donnant un aperçu des plus communément rencontrées. Certains kits commerciaux font l'objet d'améliorations visant à faciliter leur mise en œuvre et la rapidité de l'orientation (figure 11).



Figure 11 - Kit de « screening » général mis au point par la firme Identia® (EP Patent No. 0983514 & US Patent No. 7829019).

Validation analytique et capacités de détection

Les exigences normatives font maintenant partie intégrante de l'activité des laboratoires d'analyse. La nécessité de démontrer que l'on maîtrise les méthodes utilisées implique de valider le processus au travers de tests et d'un traitement statistique des résultats obtenus.

La plupart des réactions colorimétriques ont été découvertes il y a de nombreuses années et ont donc rarement été confrontées à un processus de validation. Il existe néanmoins quelques recommandations en ce sens dans le domaine des stupéfiants. Ainsi, le National Institute of Justice (États-Unis) a édité en 2000 un standard à destination des fabricants de kits d'orientation colorimétrique pour les drogues [20], explicitant les différents réactifs communément utilisés, leur préparation, la spécificité connue, et recommandant la classification des couleurs obtenues selon le système de Munsell⁽¹⁾, ainsi que la nécessité de spécifier la limite de détection du kit proposé. Parallèlement, la validation de douze tests était publiée [21], indiquant des limites de détection variant de 1 à 50 µg, avec cinq répétitions.

Réactifs pour les explosifs et compositions énergétiques

Les compositions énergétiques et les explosifs sont couramment utilisés pour certaines activités humaines, mais également dans tout conflit armé, et de façon récurrente pour des actions terroristes. Par delà les souffrances humaines induites, une attaque terroriste peut potentiellement provoquer des dommages matériels colossaux et induire des impacts économiques désastreux. À titre illustratif, les attentats du 11 septembre 2001 restent par leur ampleur et leur impact psychologique un événement régulièrement commenté, quelques données économiques peuvent être citées. Le premier impact des attaques, selon une estimation de l'OCDE [22], a été une perte économique cumulée pour le revenu national (des États-Unis) jusqu'à la fin de 2003 atteignant 5 points de PIB annuel, soit 500 milliards de dollars (sans correctif des prévisions de croissance naturelle de l'époque). Même si certains indicateurs boursiers ont indiqué une reprise assez rapide de l'activité économique (*tableau II*), c'est sur le moyen terme que les conséquences indirectes lourdes apparaissent : système commercial ralenti, chaîne d'approvisionnement perturbée, production en baisse, investissements diminués... Les projections et recherches sur le sujet sont rares, mais une étude de cas consacrée à une région sujette au terrorisme, le Pays basque espagnol,

indique ainsi un processus de diminution permanente de l'activité économique [23].

Comme pour la lutte contre le trafic de drogue précédemment exposée, le recours à un premier niveau d'orientation à l'aide de révélateurs colorimétriques est un des outils des forces de sécurité intérieure dans le domaine des explosifs [24]. Il n'est donc pas rare que les services de terrain spécialisés (douane, police, gendarmerie), mais aussi les équipes de la sécurité civile (déminage), utilisent certains kits commerciaux pour disposer d'une première information. Dans le cadre de scènes d'explosion, ces kits sont également mis en œuvre dans certains pays pour effectuer une première sélection des fragments les plus pertinents pour les analyses d'identification par des méthodes discriminantes de laboratoire. Ce type d'outil est également utilisé par les équipes de sécurité aéroportuaire dans certains pays. Dans tous les cas, les conséquences judiciaires d'un faux positif ou d'une interprétation erronée de la réponse de ces réactifs nécessitent, comme précédemment, l'utilisation de techniques analytiques plus discriminantes pour confirmer ou infirmer l'orientation donnée.

Classification générale des explosifs

Le domaine des explosifs recouvre de nombreuses molécules, macromolécules ou compositions dites énergétiques, c'est-à-dire susceptibles de se décomposer en entraînant la libération brutale d'une grande quantité d'énergie pendant un temps très court. Les explosifs (ou compositions) sont en général classés en fonction de leur structure organique, de leurs caractéristiques physico-chimiques (vélocité, sensibilité, volume des gaz dégagés...) ou de leur usage (civil ou militaire). À titre indicatif, dans le domaine du génie civil, les compositions autorisées en France sont actuellement classifiées en six catégories [25]. Nous nous limiterons aux catégories classiques présentées dans un article précédent [26], complétées par certains explosifs artisanaux (*figure 12*).

Griess, esters nitrés et nitramines

Le test de Griess est basé sur la détection des ions nitrites, libérés classiquement par l'action d'une base alcaline sur la fonction ester nitré ou nitramine du composé énergétique testé. Après formation des ions nitrite [27], ceux-ci réagissent avec un dérivé de l'aniline (acide sulfanilique ou sulfanilamide) en milieu acide pour former un ion diazonium. Cet ion réagit facilement selon un mécanisme de substitution

Tableau II - Redressement du cours des actions après différents conflits ou événements terroristes (indicateur S&P 500, variation en pourcentage).

^aSix mois plus tard dans le cas des attentats du 11 septembre ; ^bla période de réaction se termine lorsque débute la concentration des forces militaires américaines.

Sources : Bank of England, *Financial Stability Review*, déc. 2001 et OCDE.

	Période de réaction	Réaction	Un an plus tard ^a
<i>Pearl Harbor</i>	7-29 déc. 1941	- 10,2	15,3
<i>Guerre de Corée</i>	23 juin-17 juillet 1950	- 12,9	31,4
<i>Crise de Cuba</i>	23 août-26 oct. 1961	- 8,8	36,6
<i>Offensive du Têt, guerre du Vietnam</i>	31 janv.-5 mars 1968	- 5,6	13,7
<i>Invasion du Koweït par l'Irak</i>	2 août 1990-16 janv. 1991	- 11,1	32,3
<i>11 septembre 2001</i>	11-19 sept. 2001 ^b	- 7,0	15,0

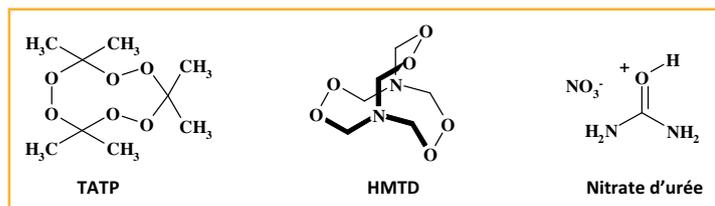


Figure 12 - Quelques explosifs artisanaux.

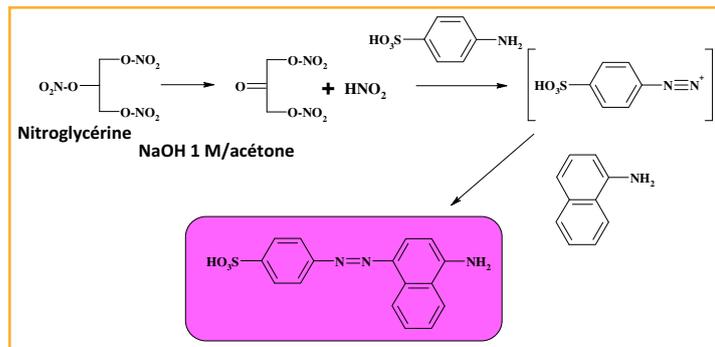


Figure 13 - Réaction de Griess sur un ester nitré, la nitroglycérine.

électrophile sur un composé aromatique riche en électrons, tel que l' α -naphtyl-amine (figure 13).

Ce test réagit avec les esters nitrés tels que la nitroglycérine (NG), la nitrocellulose (NC), l'éthylène glycol dinitraté (EGDN), le pentaérythritol tétranitrate (PETN), et les nitramines RDX (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane) ou HMX (1,3,5,7-tétrinitro-1,3,5,7-tétra-azacyclooctane).

Les limites de spécificité, et d'interprétation, du test de Griess ont conduit à une erreur judiciaire majeure dans un double attentat revendiqué par l'IRA (Irish Republican Army). Le 21 novembre 1974, deux bombes explosent à Birmingham (Grande-Bretagne), tuant 21 personnes et en blessant 162. Six suspects sont rapidement interpellés [28]. Les tests préliminaires (prélèvements par frottis sur les mains et application du réactif de Griess) réalisés au poste de police donnent deux résultats positifs, avec une suspicion d'utilisation d'explosifs à base de nitroglycérine. Ultérieurement, ces résultats ne sont pas validés par la technique de chromatographie sur couche mince (CCM), traditionnellement utilisée dans le protocole du laboratoire de police local, ni par les analyses de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, technique récemment mise à disposition des « policiers scientifiques ». Néanmoins, seul le résultat des tests d'orientation sera considéré comme probant lors du procès, avec une forte conviction de culpabilité portée par la partie accusatoire. En raison de l'émotion provoquée par les attentats de l'IRA à cette époque, les questions remettant en cause le résultat des tests d'orientation ne furent examinées que bien plus tard. Les études réalisées en 1986 et 1987 montrèrent ainsi que le résultat positif était certainement dû à la nitrocellulose, potentiellement présente dans les tampons de frottis utilisés, ou dans différents objets manipulés par les suspects (magazines, cartes de jeu, etc.). Les « Birmingham Six » furent acquittés et libérés le 27 mars 1991, après 17 ans d'incarcération (figure 14).

Explosifs nitroaromatiques, complexe de Meisenheimer et réactif de Bratton-Marshall

Les composés polynitroaromatiques (déficients en électrons) réagissent facilement avec les bases fortes. Cette



Figure 14 - Libération des « Birmingham Six » (© Rex Feature).

substitution nucléophile conduit à un intermédiaire réactionnel, chargé négativement, coloré, appelé complexe de Meisenheimer [29]. Appliquée au TNT (trinitrotoluène), la réaction de la base se fait sur le groupement méthyle de la structure aromatique (figure 15).

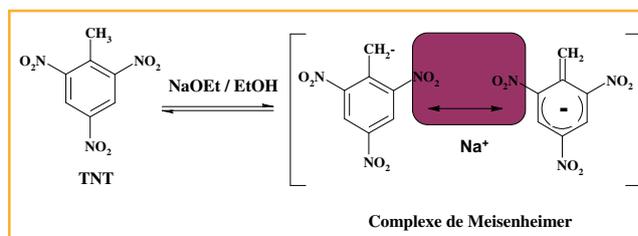


Figure 15 - Formation du complexe de Meisenheimer à partir du TNT (trinitrotoluène).

Les interactions de type transfert de charge entre une structure aromatique déficiente en électrons (nitroaromatique, π accepteur) et une molécule aromatique riche en électrons (amine aromatique, π donneur) sont également mises à profit pour la formation de complexes colorés. Cet effet a été utilisé pour la révélation et la différenciation, après séparation chromatographique sur couche mince, de 29 explosifs à structure nitroaromatique et cinq dérivés nitrés du musc [30].

Enfin, la réduction de la fonction nitro, avec des réducteurs métalliques de types zinc, chlorure d'étain ou de titane en milieu acide, conduit à une structure amino-aromatique prompte à réagir avec un aldéhyde aromatique pour former une base de Schiff colorée. La fonction amino-aromatique peut également réagir avec un ion nitrite pour former un intermédiaire diazonium qui conduit à un composé diazoté coloré (figure 16), par réaction avec le réactif de Bratton-Marshall (N-1-naphthyléthylènediamine) [31].

Les composés polynitroaromatiques étant réduits naturellement par dégradation enzymatique en composés amino-aromatiques, ce sont ces deux dernières réactions qui ont souvent été utilisées sur le terrain pour détecter la pollution des sols sur d'anciens sites industriels produisant ou ayant utilisé du TNT.

Explosifs artisanaux

Le triacétone triperoxyde (TATP) et l'hexaméthylène triperoxyde diamine (HMTD) sont apparus dans des actes terroristes en Israël à la fin des années 1970 [32]. Le TATP était préalablement bien connu dans l'industrie chimique, en

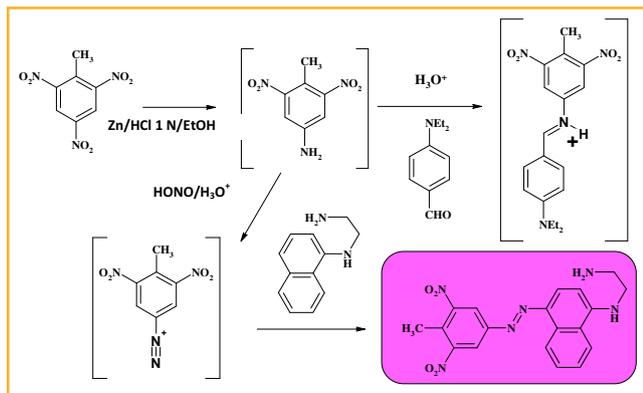


Figure 16 - Formation d'une structure diazotée à partir du TNT et du réactif de Bratton-Marshall.

particulier en raison de sa propension à se former par oxydation de l'éther isopropylique, à l'origine de nombreux accidents [33]. Ces structures cycliques, incorporant plusieurs fonctions peroxydes, développent des puissances équivalentes au TNT et présentent des sensibilités comparables à celles d'explosifs primaires. Leur extrême instabilité entraîne leur abandon progressif de la part des organisations projetant un acte terroriste, mais ils restent à l'origine de nombreux accidents, souvent mortels, chez les apprentis chimistes.

Les équipes israéliennes ont été les premières à concevoir différents kits d'orientation, commercialisés⁽²⁾, basés sur la détection du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), produit de dégradation [34]. Le peroxyde cyclique (TATP ou HMTD) est hydrolysé par un acide fort dans une première étape. Puis, après ajustement du pH, il réagit avec le sel de diammonium de l'acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzthiazoline-6-sulfonique) ou ABTS, utilisé pour les tests enzymatiques ELISA (« enzyme-linked immunosorbent assay »), prompt à produire un radical cation coloré en présence d'une peroxydase (figure 17).

Une équipe allemande a également mené une étude prospective similaire, la dégradation de la structure peroxyde étant provoquée par une irradiation UV [35]. La détection est réalisée à l'aide de l'acide para-hydrophénylacétique (*p*-HPAA), qui produit un dimère fluorescent en présence de peroxyde d'hydrogène et d'une peroxydase.

Le nitrate d'urée est un autre explosif improvisé, principalement rencontré en Israël, mais qui aurait également été utilisé lors du premier attentat contre le World Trade Center, en février 1993 [36]. Un test spécifique a été mis au point par l'Université de Jérusalem [37], basé sur la formation d'une base de Schiff colorée, à partir d'un dérivé du cinnamaldéhyde (figure 18). La capacité de détection est rapportée comme étant proche de 100 ng/cm^2 .

Réactions colorimétriques dans d'autres domaines de l'enquête scientifique

L'interaction de molécules ou réactifs avec des traces « criminelles » ne se limite pas aux domaines préalablement exposés. La révélation chimique de traces biologiques aux fins d'analyse génétique a été traitée dans un précédent article [1], tout comme a été abordée celle des traces papillaires [38] (et des réactions d'orientation sur matériel biologique), y compris dans ses dernières orientations [39]. Ce

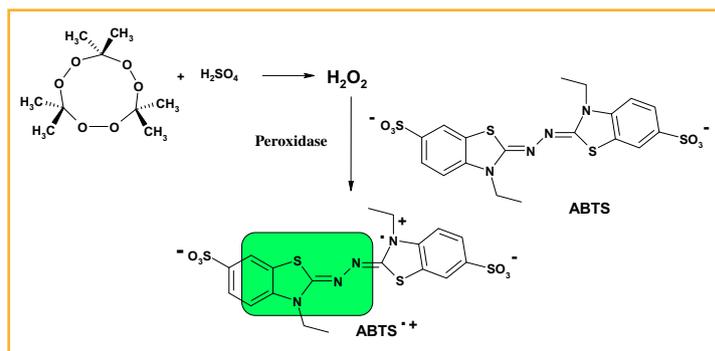


Figure 17 - Mécanisme de détection du TATP (triacétone triperoxyde) par dégradation et réaction de l'eau oxygénée avec l'ABTS.

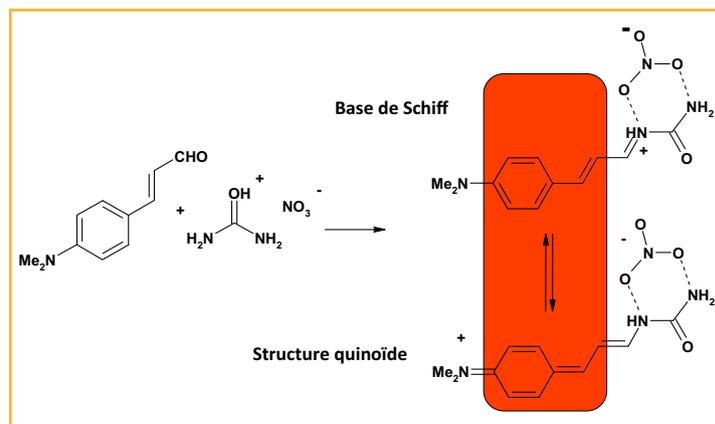


Figure 18 - Test spécifique du nitrate d'urée par le cinnamaldéhyde.

dernier sujet présente à lui seul de nombreux exemples de réactions chimiques entre un réactif et les dépôts biologiques des traces digitales, et pourrait faire l'objet d'un développement spécifique.

D'autres domaines ont été revisités, et améliorés, principalement sous l'impulsion d'équipes israéliennes, qui appréhendent la possibilité d'une orientation rapide, très peu onéreuse et robuste, comme étant un outil primordial à mettre à la disposition des unités de terrain, « *les sciences judiciaires ne débutant pas au laboratoire* » [40].

Développements et microcapteurs colorimétriques

Le développement des nanotechnologies irrigue bien évidemment les différents domaines de la police scientifique. L'utilisation des phénomènes « lumineux » aux fins de développement de microcapteurs spécifiques de molécules données est ainsi un axe prospectif que l'on peut retrouver dans divers programmes de recherche.

Un dispositif microfluidique (MFD) a été développé par l'Université de West Virginia (États-Unis) afin de réaliser en parallèle plusieurs tests colorimétriques et microcristallins pour la détection des stupéfiants [41]. Les tests de Marquis (opiacés et amphétamines), de Simon (méthamphétamine) et de Scott (thiocyanate de cobalt, cocaïne) présentés dans cet article sont ainsi mis en œuvre. L'utilisation de la technologie microfluidique permet également d'abaisser les capacités de détection : 50 à 125 picogrammes selon la molécule, ceci à partir d'échantillons représentatifs de cas réels, c'est-à-dire que la molécule cible est diluée avec différents produits de coupage.

Le département Nanotech de l'Université technique du Danemark (DTU Nanotech) explore la réactivité de divers « nano » outils, pour mettre au point des microcapteurs réactifs à différentes molécules. Le projet X-Sense, dans l'une de ses composantes, fait ainsi intervenir des capteurs colorimétriques pour les explosifs [42] (figure 19).

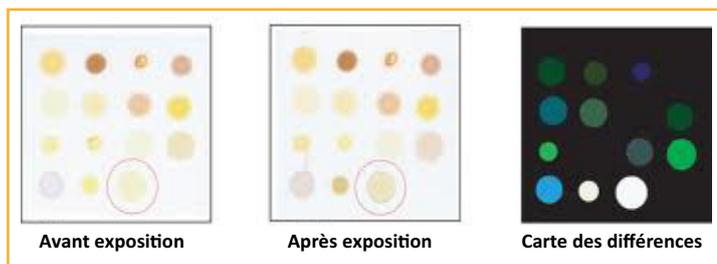


Figure 19 - Microcapteur colorimétrique (représentation DTU-Nanotech®).

En France, parmi les différents axes développés par des organismes tels que le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), le prototype Nebulex[®] est basé sur la détection colorimétrique des explosifs, après concentration des vapeurs en phase liquide [43].

Conclusion

Ces quelques exemples, qui ne prétendent pas à l'exhaustivité, donnent une image de la variété et des possibilités offertes par les tests colorimétriques, dits d'orientation. Nombre d'entre eux reposent sur des réactions chimiques connues de longue date, sans que leurs mécanismes aient été toujours bien élucidés.

Malgré leurs limites, réelles, ces outils présomptifs restent très utilisés, de par leur facilité de mise en œuvre sur le terrain, mais aussi en laboratoire, pour une première orientation permettant de fluidifier les analyses, et avec un coût associé extrêmement bas.

Leur robustesse suggère par ailleurs diverses études prospectives, qui replacent les mécanismes réactionnels associés au cœur des développements de nouveaux dispositifs plus sensibles et plus spécifiques, tout en restant rapides et peu onéreux.

Les auteurs remercient vivement Paule Le Pogam, ingénieure documentaliste de l'INPS, pour le partage de ses connaissances encyclopédiques en « sciences judiciaires » et son support précieux dans les recherches documentaires.

Notes et références

- (1) Albert Henry Munsell (1858-1918) était un peintre américain. Il est à l'origine d'un système de classification et d'organisation des couleurs qui porte son nom. Ce système chromatique vise à organiser les couleurs selon un plan logique, tout en respectant leurs rapports visuels. Il reste une référence industrielle largement utilisée. Pour un exemple d'application commerciale industrielle, voir www.xrite.com/top_munsell.aspx.
- (2) Les sociétés AcroSec, Identa et Mistral commercialisent différents kits d'orientation rapide. Seules les sociétés Identa et Mistral ont une gamme complète pour les explosifs (y compris les amorces balistiques) et les stupéfiants. Aux États-Unis, la société Field Forensic commercialise une gamme de kits d'orientation sur les explosifs, mis au point par le laboratoire national « Lawrence Livermore ». Dans le cadre des missions d'appui aux services d'enquête dévolues à l'INPS (décret n° 2004-1211 du 9 novembre 2004, Titre I, Art. 1 § 5), certains de ces kits ont fait l'objet d'évaluations internes : *Évaluation et comparaison des kits de détection de stupéfiants*, Rapport interne INPS, 17 avril 2007 ; *Sécurité des kits de détection de stupéfiants Identa et NIK vis-à-vis des explosifs peroxydiques*, Rapport interne INPS, 13 juin 2007 ; *Évaluation des kits*

de détection d'explosifs de marque Identa, Rapport interne INPS, 20 décembre 2007.

- [1] Pour un exemple récent : Briant E., La chimie dans les empreintes génétiques, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 45.
- [2] *Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs (SWGDRUG) – Recommendations*, United States Department of Justice, Drug Enforcement Administration, SWGDRUG, 7 juil. 2011 ; *Recommended Guidelines for Forensic Identification of Intact Explosives*, Technical Working Group for Fire and Explosions, National Institute of Justice, en ligne sur www.nij.gov/topics/forensics/lab-operations/standards/scientific-working-groups.htm.
- [3] *Lexicon of alcohol and drug terms*, World Health Organization, Genève, 1994, en ligne sur www.who.int/substance_abuse/terminology/who_lexicon/en.
- [4] Convention ONU de 1971 sur les substances psychotropes et transposition en droit national par le décret n° 77-41 du 11 janvier 1977.
- [5] UNODC, *World Drug Report 2012*, United Nations Publ., Sales No. E.12.XI.1.
- [6] UNODC, *World Drug Report 2005, vol. 1, Analysis*, United Nations Publ., Sales No. E.05.XI.10.
- [7] HSBC let drug gangs launder millions: First Barclays, now Britain's biggest bank is shamed - and face a £640 million fine, *Daily Mail*, 17 juil. 2012.
- [8] Thornton J.L., Nakamura G.R., The identification of marijuana, *J. Forensic Sci.*, 1972, 12, p. 461.
- [9] Hughes R.B., Warner V.J., A study of false positives in the chemical identification of marijuana, *J. Forensic Sci.*, 1978, 23, p. 304. Note : en 1973, la cour suprême du Wisconsin a statué que le test de Duquenois-Levine n'était pas assez spécifique pour démontrer qu'une substance suspecte était du cannabis.
- [10] Hanson A.J., Specificity of the Duquenois-Levine and cobalt thiocyanate tests substituting methylene chloride or butyl chloride for chloroforme, *Microgram Journal*, 2005, 3(3-4), p. 183.
- [11] Hugues R.B., Kessler R.R., Increased safety and specificity in the thin layer chromatographic identification of marijuana, *J. Forensic Sci.*, 1979, 24, p. 842.
- [12] Kaplow L.S., A histochemical procedure for localizing and evaluating leukocyte alkaline phosphatase activity in smears of blood and marrow, *Blood*, 1955, 10, p. 1023.
- [13] El Sohly M.A., *Marijuana and the Cannabinoids*, Humana Press, 2007.
- [14] UNODC, *Recommended Methods for the Identification and Analysis of Cannabis and Cannabis Products*, United Nations New York, 2009.
- [15] *Exploitation du fichier national STUPS*[®], Rapport interne INPS, 2011.
- [16] Haddoub R., Ferry D., Marsal P., Siri O., Cobalt thiocyanate reagent revisited for cocaine identification by TLC, *New J. Chem.*, 2011, 35, p. 1351.
- [17] Schnell K., Formation and cleavage of dihydroxydiarylmethane derivatives, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1963, 2, p. 373.
- [18] Simon L., Un réactif coloré de l'aldéhyde ordinaire, *C.R. Acad. Sci.*, 1897, 125, p. 1105.
- [19] Wiegbe W., Vilbig M., Structure and formation of the coloured Simon-Awe complex, *Z. Naturforsch.*, 1981, 36b, p. 1297.
- [20] *Color test reagents/Kits for preliminary identification of drugs of abuse*, NIJ Standard-0604.01, juillet 2000.
- [21] O'Neal C.L., Crouch D.J., Fatah A.A., Validation of twelve chemical spot tests for the detection of drugs of abuse, *Forensic Sci. Int.*, 2000, 109, p. 189.
- [22] Les conséquences économiques du terrorisme, *Perspectives économiques de l'OCDE*, 2002, 71.
- [23] Abadie A., Gardeazabal J., The economic costs of conflict: a case-control study of the Basque country, *Am. Economic Rev.*, 2003, 71, p. 113.
- [24] Almog J., Zitrin S., Colorimetric detection of explosives, *Aspect of Explosives Detection*, M. Marshal, J.C. Oxley (eds), Elsevier, 2009.
- [25] Blanchier A., Sauvage A.C., Utilisation des explosifs dans le génie civil, *Techniques de l'Ingénieur*, C5420, 2004.
- [26] Minet J.J., Eudes V., Costanza C., Archer X., Barbe-Le Borgne M., Baron G., L'utilisation des méthodes chromatographiques en police scientifique, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 62.
- [27] Boschan R., Merrow R.T., Van Dolah R.W., The chemistry of nitrate esters, *Chem. Rev.*, 1955, 3, p. 485.
- [28] Scaplehorn A.W., Birmingham Six pub bombing case, *Proc. Int. Symp. Anal. Det. Explosives* (Keynote lecture 1), Jérusalem, Israël, 1992.
- [29] Meisenheimer J., Über Reactionen aromatischer Nitrokörper, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1902, 323, p. 205.
- [30] Douze J.M.F., Smith R.N., Trace analysis of explosives and firearm discharge residues in the Metropolitan Police Forensic Science Laboratory, *J. Energetic Mater.*, 1986, 4, p. 169.
- [31] Bratton A.C., Marshall E.K., A new coupling component for sulphaniamide determination, *J. Biol. Chem.*, 1939, 128, p. 537.
- [32] Zitrin S., Kraus S., Glatstein B., Identification of two rare explosives, *Proc. Int. Symp. Anal. Det. Explosives*, Quantico, VA, FBI, Washington DC, 1983.
- [33] Hamstead A.C., Leis D.C., VanDeLinder L.S., Stabilizing isopropyl ether against peroxidation, *Ind. Eng. Chem.*, 1961, 53(2), p. 63A.
- [34] Keinan E., Itzhaky H., Method and kit for peroxidase detection of peroxide-type concealed explosives, *PCT Int. Appl.*, WO 9943846 A1, 2 sept. 1999 ; US Pat. Appl. 09/914,268, 1999.
- [35] Schulte-Ladbeck R., Kolla P., Karst U., A field test for the detection of peroxide-based explosives, *Analyst*, 2002, 127, p. 1152.
- [36] www.justice.gov/oig/special/9704a/04wctc97.htm (consulté le 03/09/12).

- [37] Lemberger N., Almog J., Structure elucidation of dyes that are formed in the colorimetric detection of the improvised explosive urea nitrate, *J. Forensic Sci.*, 2007, 52(5), p. 1107.
- [38] Briant-Gicquel E., L'identification humaine en police scientifique, *L'Act. Chim.*, 2011, 358, p. 63.
- [39] Becue A., Les nanoparticules, une nouvelle arme contre le crime ?, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 52.
- [40] Almog J., Forensic science does not start in the lab: the concept of diagnostic field tests, *J. Forensic Sci.*, 2006, 51(6), p. 1228.
- [41] Bell S.C., Hanes R.D., Microfluidic device for presumptive testing of controlled substances, *J. Forensic Sci.*, 2007, 52(4), p. 884.
- [42] Kostesha N.V., Alstrøm T.S., Johnsen C., Nielsen K.A., Jeppesen J.O., Larsen J., Boisen A., Jakobsen M.H., Multi-colorimetric sensor array for detection of explosives in gas and liquid phase, *Proceedings of SPIE, The Int. Soc. For Opti. Eng.*, 2011, 8018, p. 80181H.
- [43] Bousquet M., Penot N., Lages G., Bry A., Hairault L., Colorimetric detection of explosives by miniaturized nebulisation system, *Proc. Int. Symp. Anal. Det. Explosives* (Poster D1-12), Paris, 2007.



L. Dujourdy



B. Santin



T. Soto

Laurence Dujourdy, est chargée de la prospective et du développement, Bénédicte Santin, ingénieur-coordinatrice Chimie, et Thierry Soto (*auteur correspondant*), coordinateur Chimie à l'Institut National de Police Scientifique (INPS), Service central des Laboratoires*.

* INPS, Service central des Laboratoires, 31 avenue Franklin Roosevelt, F-69134 Écully Cedex.
Courriel : inps@interieur.gouv.fr



udppc

L'Union des professeurs de physique et de chimie
Une association d'enseignants
au service des enseignants
www.udppc.asso.fr

CONSULTEZ BupDoc
<http://udppc.asso.fr/bupdoc>



CONGRÈS
Orléans
27-30 oct.
2013

ENVOYEZ DES ARTICLES
lebup.secretaire@udppc.asso.fr

Le Bup
u e revue scie tifique
Tous les Bup
de 1907 à ce jour
e téléchargeme t gratuit
pour toute ad éSION
et abonnement
abonnement@udppc.asso.fr

Siège social et courrier : 42, rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61
<http://www.udppc.asso.fr>