

# La face cachée de la chimie analytique

*Patrick Arpino est ancien Directeur de Recherche au CNRS. Spécialiste de la chimie analytique, ses principaux travaux ont porté sur les développements et les applications de méthodes instrumentales combinant les sciences séparatives à la spectrométrie de masse. Il a collaboré avec des équipes de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) afin de développer et valoriser plusieurs protocoles analytiques utiles aux sciences criminelles.*

Dans de nombreux domaines qui requièrent une expertise, que ce soit pour les sciences criminelles ou la mise en évidence de contrefaçons, il est souvent question de chimie analytique, aussi peut-on se poser plusieurs questions : quelle est cette science si largement partagée ? Étant partout, peut-on l'identifier clairement quelque part ? Et d'abord, qu'est-ce que la chimie analytique ? En existe-t-il seulement une définition ? Pour paraphraser une expression qui a probablement déjà beaucoup servi, on pourrait affirmer que la chimie analytique, tout comme la pornographie, n'a pas besoin

d'une définition précise, car les experts savent reconnaître immédiatement de quoi il s'agit. Qui a énoncé cela pour la première fois et dans quel contexte reste un mystère, mais l'Encyclopaedia Universalis conforte cette affirmation, car il y est écrit au sujet de la pornographie : « *En vérité, ce terme est étrange en ce qu'il semble privé de contenu et de contour en même temps. C'est un sac vide dans lequel chacun entasse ce qu'il veut...* »<sup>1</sup>. Lewis Carroll,

1. Lapouge G., Pornographie. [2014]. Encyclopaedia Universalis [cité 2014 02 25], <http://www.universalis.fr/encyclopedie/pornographie/>

dans son roman *De l'autre côté du miroir*, a introduit la notion de « mot-valise » pour parler d'un mot capable d'empaqueter deux sens différents. Cette définition a été étendue par la suite à des mots ou expressions englobant bien plus de deux sens différents et parfois opposés. La même Encyclopaedia Universalis donne de la chimie analytique la définition suivante : « *La chimie analytique est la branche de la chimie qui a pour but l'identification, la caractérisation et la quantification des substances chimiques ainsi que le développement des méthodes nécessaires à cette analyse. Elle s'intéresse également à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les processus et les techniques d'analyse afin de pouvoir sans cesse les améliorer* »<sup>2</sup>. Cette définition ne satisfait aucun expert, comme l'avaient relevé en 2000<sup>3</sup> les auteurs du rapport « Chimie Analytique et Société ». On pourrait ainsi parler d'une « expression valise » au sujet de la chimie analytique, tant elle renferme de concepts, de méthodes, d'applications différentes.

Il n'est pas surprenant que, devant tant d'aspects indéfinissables de la chimie analytique, ne se trouvent pas quelques faces cachées, et quelques-unes seront explorées dans ce qui suit. Rappelons d'abord ses trois

fondements : séparer, identifier, doser, et son aspect le plus visible par le grand public, l'appareillage. Tel l'arbre qui cache la forêt : en ne voyant que l'appareillage, on occulte l'étendue et la complexité de la chimie analytique dans son ensemble, un aspect sur lequel nous reviendrons.

Il est fréquent de pratiquer la politique de l'autruche, c'est-à-dire de ne pas s'inquiéter de ce qui reste invisible, comme nous l'enseigne le passé. L'évaluation anthropomorphique du monde qui nous entoure a longtemps prévalu, conduisant aux premières unités de mesure, tels le pouce, le pied, la coude ou la foulée. Cela a perduré jusqu'au début du XVII<sup>e</sup> siècle, comme l'ont traduit les artistes de l'époque, notamment les peintres Flamands tels Jan Steen, Gerrit Dou, Adriaen van Ostade, Samuel van Hoogstraten, Josse van Craesbeeck, en peignant des « Piskijkers » [des observateurs d'urine] : de respectables docteurs, parfois des charlatans, formulant un diagnostic médical à partir de l'observation visuelle de flacons d'urines de leurs patients (*Figure 1*).

À partir du milieu du XVII<sup>e</sup> siècle, les progrès des expériences et des connaissances bouleversent profondément la société. Le Flamand Antony van Leeuwenhoek est emblématique de cette période. Il est encore considéré comme l'inventeur du microscope (*Figure 2*). Son dispositif était en réalité très simple, procurant un grossissement de l'ordre de 200. Issu d'une famille de drapier, van



Figure 1

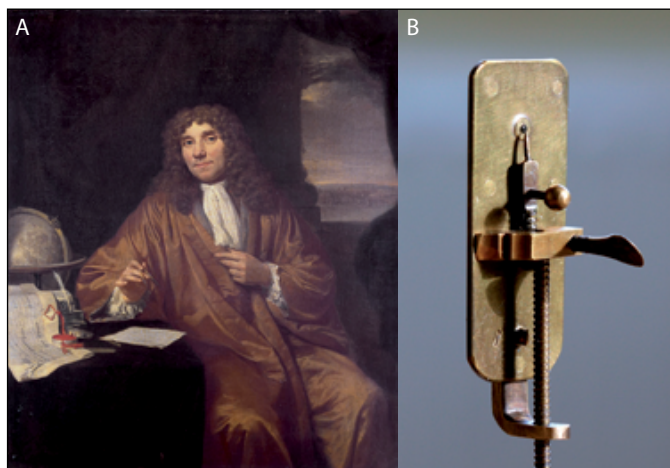
Un « Piskijker », tableau de Adriaen van Ostade (1610-1685).

2. Berthod A., Randon J. (2014). Chimie Analytique. Encyclopaedia Universalis [cité 2014 02 25], <http://www.universalis.fr/encyclopedie/chimie-analytique/>

3. Académie des Sciences, *La chimie analytique - Mesure et société*. 2000, Paris : Éditions Tec & Doc.

Leeuwenhoek a probablement adapté un compte-fils servant à examiner la densité et la trame de tissus. Pourquoi se souvient-on encore de cette découverte ? Pour tout nouvel instrument, il existe deux phases, d'abord sa conception, puis ses applications. Or, van Leeuwenhoek a su très bien se servir de l'instrument qu'il avait conçu. Comme aujourd'hui, « Publier ou Périr » était déjà d'actualité. Il adressa 560 lettres aux sociétés savantes, principalement à la « Royal Society », décrivant ce qu'il voyait au moyen de dessins très précis, par exemple les microbes de sa plaque dentaire, ou ses propres spermatozoïdes. C'est sans doute pour cela qu'on se souvient encore de lui.

Le terme de micro-organisme a remplacé celui d'animalcules, les « petits animaux » dont parlait van Leeuwenhoek pour désigner ces nouvelles espèces vivantes désormais visibles. Ce constat analytique **exact** fut détourné et servit d'argument pour étayer une hypothèse **fausse** : celle de la « génération spontanée ». Son contemporain, le français Louis Joblot (1645-1723), perfectionne l'instrument, et très tôt démarrent les premières peurs occasionnées par ce qui est vu désormais. Ainsi, à propos des nématodes (anciennement « anguillules » du vinaigre), il écrit en 1718 : « *Bien des gens qui les avoient vûës dans nos microscopes discontinuèrent de manger de la salade. J'avoient beau leur dire qu'elles étoient cent mille fois plus petites qu'ils ne les voyoient par ces instrumens,*



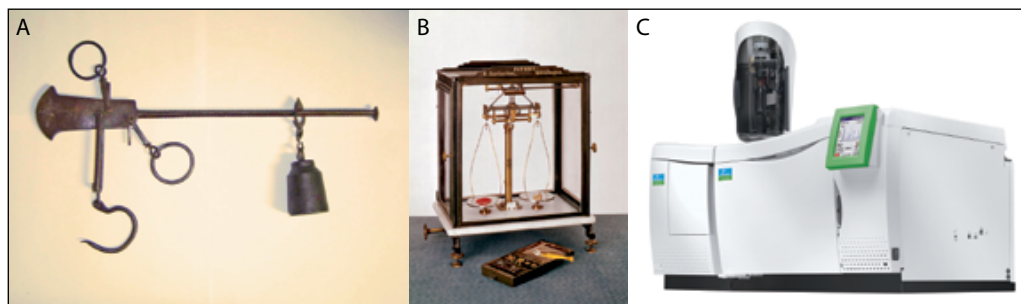
*que la chaleur de l'estomac les faisoient mourir en un instant, et que, puisqu'ils avoient mangé de la salade sans en avoir senti aucune incommodité, ils pouvoient continuer sans danger l'usage d'une chose qui leur faisoit plaisir, la plûpart ne pouvoient comprendre que les serpens qui leur avoient paru plus gros que le doigt et plus long que le bras ne fissent quelque mauvaise impression sur les membranes intérieures de l'estomac. »*

Toute la problématique actuelle de la chimie analytique était déjà posée : une observation analytique juste peut conduire à une explication erronée. La chimie analytique de nos jours dresse souvent des constats, mais ce sont d'autres spécialistes qui doivent expliquer l'**origine** et les **conséquences** du résultat trouvé. Ainsi la chimie analytique est une « **science servante** », comme l'avait proposé Guy Ourisson dans une conférence au début des années 1980. Pour mémoire, dès l'annonce de cette confé-

**Figure 2**

A) Portrait d'Antony van Leeuwenhoek (1632-1723) par Jan Verkolje (1650-1693), conservé au Musée Boerhaave de Leiden (Hollande) ; B) reproduction de son microscope.

Source : B) Wikipédia  
Licence CC-BY-SA-3.0, Jeroen Rouwkema.



**Figure 3**

A) Balance romaine ; B) balance de Sartorius ; C) instrument GC/MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) (PerkinElmer, modèle SQ8).

Sources : A) Wikipédia, Licence CC-BY-SA-3.0, Antony B ; B) Science Museum/Science & Society Picture Library ; C) Clarus®SQ 8 GC/MS – PerkinElmer.

rence, plusieurs éminents spécialistes de l'époque étaient montés au créneau pour revendiquer la nature fondamentale de la chimie analytique, ne devant être au service de personne, mais il n'empêche, c'est bien d'une science servante dont il s'agit.

Il faut ne pas utiliser à tort les résultats de ce que l'on voit et qui était invisible auparavant pour alimenter des peurs injustifiées : « *N'ayons pas peur de manger* », comme l'a écrit Hervé This<sup>4</sup>, de même n'ayons pas peur de respirer dans nos maisons, nos rues, etc. Vigilance ne doit pas signifier panique, et il serait trop long de citer ici les innombrables « bêtises » relevées dans les médias où des données de chimie analytique sont détournées de leur véritable signification afin d'attirer les regards et d'effrayer.

### 1 Les limites inférieures de détection

Au fil des progrès des instruments de mesure, la chimie analytique peut voir au-

jourd'hui ce qui était invisible précédemment. Longtemps limités à l'échelle du gramme, puis du milligramme, plusieurs ordres de grandeurs décroissantes ont été atteints ces dernières années (Figure 3).

Il est courant désormais de mesurer au laboratoire des masses de l'ordre de quelques femtogrammes (fg,  $10^{-15}$  g), représentant quelques attomoles, et des concentrations de l'ordre de la partie par milliard (ppb), soit 1 microgramme ( $\mu\text{g}$ ,  $10^{-6}$  g) par kilogramme ou par litre (1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ou 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ ), selon la matrice étudiée. Les limites inférieures de détection se situent actuellement au niveau de la partie par trillion (ppt), soit 1 nanogramme (ng,  $10^{-9}$  g) par kilogramme ou par litre (1 ng/kg ou 1 ng/L) selon les cas. Des niveaux encore plus bas devraient être atteints dans les prochaines années.

Ces unités, souvent jetées à la face du grand public pour alimenter les peurs, ne sont pas toujours comprises. La comparaison habituelle est de dire qu'une ppm (partie par mille) de chlore dans une piscine olympique, cela se sent ; qu'une ppb est l'équivalent d'un grain de sel dissous dans

4. This H., *N'ayons pas peur de manger*. (2011). *L'Actualité Chimique*, 351 : 6-10.

cette même piscine, quand à la ppt, c'est encore un millième de ce grain de sel qui y serait présent, autrement dit pas grand-chose. À de tels seuils de détection, il est possible de trouver à peu près tout ce que l'on a envie de voir, tant les molécules dites « naturelles » que celles artificielles résultant des activités humaines.

## 2 Les instruments de la chimie analytique

Lavoisier, comme tous les analystes de son temps, et jusqu'à un passé récent, fabriquait directement ou supervisait la fabrication des instruments nécessaires aux mesures (Figure 4), par exemple pour la première analyse de la composition de l'air (Figure 5)<sup>5</sup>.

Cela pouvait être un réel plaisir de concevoir, réaliser et utiliser l'ensemble des équipements nécessaires aux travaux de laboratoire. Ce temps est aujourd'hui révolu. Désormais, on n'accède à l'appareil qu'au travers de sa console informatique, afin de procéder à l'acquisition et au dépouillement des données. La partie « physique » est le plus souvent inaccessible. On ne fabrique ou ne modifie plus les instruments, ils sont achetés et utilisés tels quels.

Les ingénieurs des sociétés d'instrumentation réalisent chaque année des prouesses



Figure 4

Reconstitution du laboratoire de Lavoisier, Musée du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM).

Source : Wikipédia, Licence CC-BY-SA-2.0, CeCILL.

d'invention et d'amélioration des performances. L'état du marché actuel de l'instrumentation scientifique apporte un éclairage, non pas sur les modes du moment, mais sur les techniques analytiques et les équipements les plus utiles. C'est en cela qu'il est intéressant de les regarder. En amont, au cours de la formation des étudiants, leurs principes fondamentaux devraient être enseignés en priorité.

Les équipements pour les couplages des sciences séparatives (chromatographie en phase gazeuse, CPG ; chromatographie en phase liquide, CPL) à la spectrométrie de masse (SM), habituellement désignés par les abréviations CPG/SM et CPL/SM, représentent à eux seuls près de la moitié des instruments vendus ces trois dernières années. Le bilan global pour 2013 se situe aux alentours de sept milliards d'euros, dont environ la moitié pour l'ensemble CPG, CPG/SM, CPL, CPL/SM, et grosso modo 1/3 2/3 entre les techniques en phase gazeuse, et celles en phase liquide. L'autre moitié

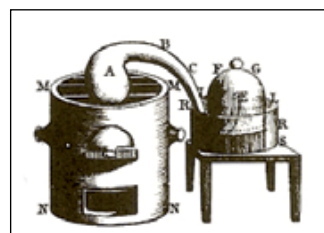


Figure 5

Appareillage de Lavoisier pour la première analyse de l'air (Lavoisier, Traité élémentaire de Chimie, 1789).

Source : www.wikimedia.org

5. Fournier J. (2003). *L'expérience de Lavoisier : évolution depuis deux siècles de sa présentation et de sa fonction dans quelques manuels d'enseignement*. [www.bibnum.education.fr/file/lavoisier-air-analyse.pdf](http://www.bibnum.education.fr/file/lavoisier-air-analyse.pdf)

est principalement occupée par des techniques analytiques longtemps traditionnelles, dont celles reposant sur la spectroscopie optique.

Le marché de l'instrument scientifique est concentré entre une poignée de grands groupes industriels multinationaux, principalement nord-américains et japonais. Il n'y a pas encore d'acteurs majeurs chinois, du moins pour l'instant. Déjà en 2000, les auteurs du rapport de l'Académie des sciences<sup>3</sup> avaient relevé la quasi-disparition de toute entreprise française. Pourtant les Français furent souvent présents et innovants au démarrage des techniques séparatives et de spectrométrie de masse. Qui se souvient encore de Nermag, Girdel, Thomson, Rhône-Poulenc. Ils firent souvent preuve d'inventivité, puis disparurent du paysage industriel. Aujourd'hui, aucune solution strictement nationale ne serait envisageable et viable sans partenariats hors des frontières.

De cette situation dérivent de nombreuses conséquences, et parmi elles :

- 1) Un alourdissement des budgets pour équiper les laboratoires d'analyse d'instruments performants. Cependant, les rapides progrès techniques les rendent souvent obsolètes au bout de quelques années, bien avant qu'ils ne soient amortis de manière comptable, d'où la tentation de louer, plutôt que d'acheter ;
- 2) De grands besoins de formation de tous les acteurs intervenant, par exemple, au cours d'une enquête

criminelle, depuis les enquêteurs sur la scène de crime, en passant par les personnels des laboratoires d'analyse, jusqu'aux magistrats en fin de parcours judiciaire. Évitions de mentionner les délinquants, qui d'ailleurs se tiennent parfois au courant des progrès de l'analyse chimique ;

- 3) L'argumentaire publicitaire des fabricants d'instruments est de faire croire qu'ils marchent tout seuls ! C'est leur rôle et leur métier de vendre ce qu'ils produisent, et ce n'est pas critiquable. Mais, ce ne devrait pas être à ces acteurs d'apprendre les bases de la chimie analytique de manière indépendante à leurs utilisateurs (**Encart : « Comment vous êtes-vous formé en chimie analytique ? »**).

### 3 Concevoir la bonne méthode

L'analyste est souvent dans une situation analogue à celle de retrouver une aiguille cachée dans une botte de foin. Il convient toutefois de distinguer la **recherche aléatoire**, au cours de laquelle il s'agit d'identifier et doser des substances *a priori* inconnues, de la **recherche ciblée**, où ne sont visées de manière spécifique que quelques molécules connues, l'objectif étant de savoir si elles sont présentes ou non, et en quelles quantités (**Encart : « Recherches ciblées »**). En gros, dans le premier cas, on s'intéresse à tout ce qui n'est pas du foin ; dans le second, on recherche des aiguilles de taille, de forme



## COMMENT VOUS ÊTES-VOUS FORMÉ EN CHIMIE ANALYTIQUE ?

Une enquête a été conduite auprès d'acteurs, jeunes pour la plupart, exerçant tant en milieu industriel, qu'en laboratoire de contrôle des secteurs publics ou privés, afin de savoir comment ils s'étaient formés aux métiers de la chimie analytique (Figure 6).

Leur formation académique initiale est diverse, incluant lycée technique, université, grandes écoles, mais le sentiment général est mitigé. De manière compréhensible, la note maximale a souvent été attribuée par ceux ayant effectué au préalable une thèse, souvent complétée par un séjour post-doctoral.

À la question de la formation « sur le tas » en interne, sur le lieu où ils exercent, l'approbation est générale, mais il serait erroné d'en déduire qu'il est peu utile d'enseigner la chimie analytique au niveau universitaire et scolaire, puisque l'apprentissage se fera plus tard quand le besoin se fera réellement sentir.

Concernant les formations délivrées par les représentants locaux des entreprises fabriquant les instruments, les réponses sont globalement positives, sans excès d'enthousiasme, mais les commentaires associés aux réponses précisent qu'ils ont ainsi plus appris à utiliser les logiciels de fonctionnement que les principes de base inhérents aux techniques employées. Là encore, on ne devrait pas se passer de l'enseignement général. Pour donner une métaphore, on ne demande pas à un fabricant d'automobiles d'apprendre à leurs clients comment conduire les véhicules qu'ils fabriquent, ce soin étant laissé à des auto-écoles indépendantes. Il devrait en être de même pour la chimie analytique.

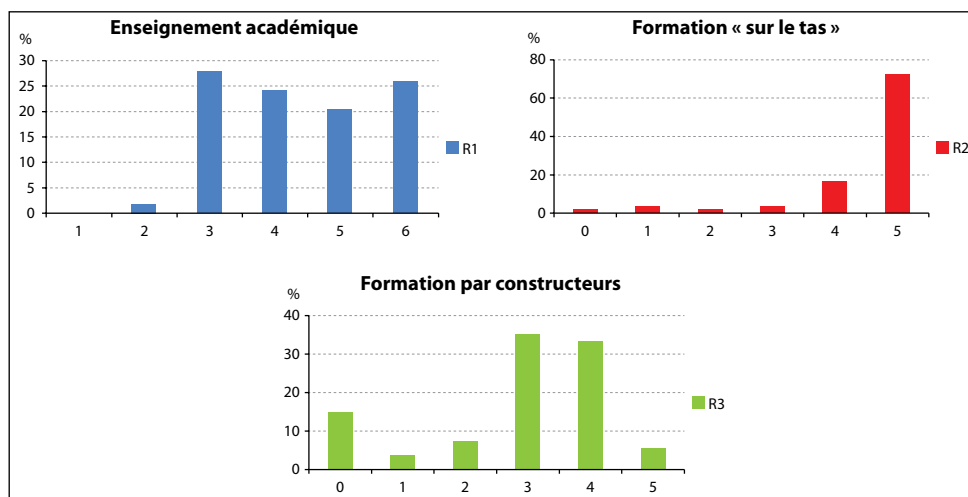


Figure 6

Résultat d'une enquête partielle (P. Arpino, 2014), portant sur 70 réponses d'un échantillon représentatif d'un réseau social professionnel. Les réponses sont étagées de 1 à 5, avec 0 pour une non-réponse.

et de couleur connues, pouvant être présentes ou non. C'est uniquement lors de la recherche ciblée que les limites inférieures de détection

et d'identification se situent à l'échelle de la partie par trillion (ppt). Quand la recherche est aléatoire, les seuils de détection et d'identification

## RECHERCHES CIBLÉES

Pour atteindre une cible cachée au milieu d'interférences, il convient de suivre un chemin balisé. La forêt crée ici des interférences empêchant l'analyste de voir où se trouve le trésor. Il existe de nombreux chemins, mais qui n'aboutissent pas nécessairement au but recherché.

Une première approche consiste à trouver un premier interlocuteur, ici un moine qui semble connaître un chemin, mais qui n'est pas très bavard : il faut un peu le secouer pour qu'il s'exprime (**Figure 7A**). Il finit par avouer que l'un de ses collègues sait où se trouve le trésor, et il en montre le chemin. Ce second interlocuteur n'est pas non plus très bavard, mais en le secouant un peu, il finit lui aussi par donner le renseignement permettant de parvenir à destination.

Une autre manière de traiter la recherche ciblée au travers de beaucoup d'interférences est plus directe que la précédente, mais il faut pour cela gravir un chemin beaucoup plus étroit, et surtout, d'être équipé de très bonnes chaussures. Cela s'appelle la haute résolution, et cette approche est en passe de se substituer à la précédente, même si elle est plus coûteuse (**Figure 7B**).

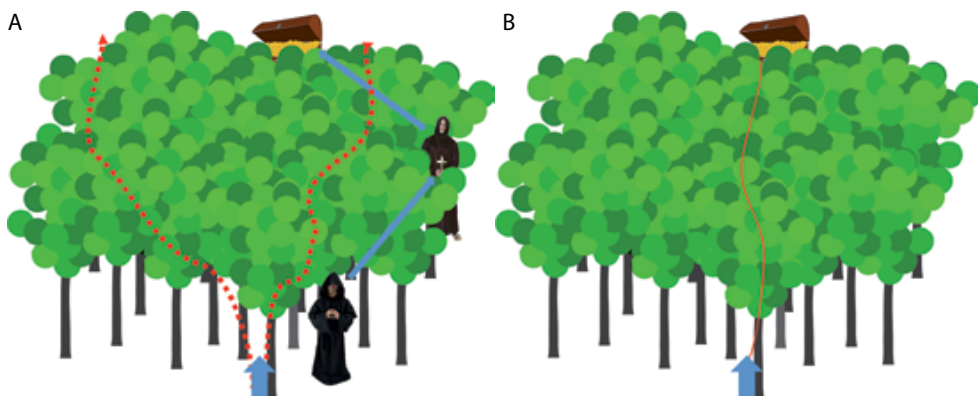


Figure 7

Deux approches pour des recherches ciblées.

sont souvent plus de trois ordres de fois supérieurs. Il est courant dans ce cas de voir des traces moléculaires impossibles à identifier avec certitude.

Une recherche ciblée dans des matrices très complexes est aussi difficile que d'être capable de voir des étoiles en plein jour. Il y a les nuages, la lumière solaire diffusée, et

pourtant les étoiles sont bien là. Si l'on peut se débarrasser des interférences créées par les nuages et le bleu du ciel, les étoiles sont visibles à toute heure.

Un premier exemple illustre un problème de recherche ciblée au moyen d'une méthode de CPG/SM/SM, pour retrouver des traces de molécules lacrymogènes, à la manière

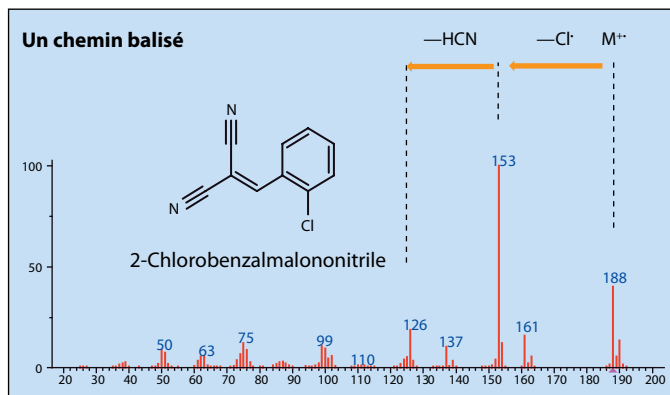


de la première des deux métaphores de la **Figure 7**. Le premier moine est ici l'ion moléculaire de rapport masse/charge  $m/z = 188$ . Si on l'isole et le secoue un petit peu, il perd un radical chlore, conduisant vers le second moine, l'ion de  $m/z = 153$ . Il faut également l'isoler, le secouer un peu pour qu'il se fragmente en éliminant une molécule d'acide cyanhydrique et former l'ion de  $m/z = 126$ . Le chemin  $188 > 153 > 126$  est ainsi balisé, et il est hautement spécifique de la molécule envisagée (**Figure 8**).

Ainsi, pour attester le témoignage d'une jeune femme déclarant avoir été agressée au moyen d'une bombe lacrymogène, l'extraction et l'analyse d'un prélèvement effectué sur son sweat-shirt montrent qu'en effet, d'infimes traces de CS sont présentes, au milieu d'une foultitude d'interférences. Ici, la limite inférieure de détection et de l'ordre de trente millièmes de milliardièmes de grammes (**Figure 9**).

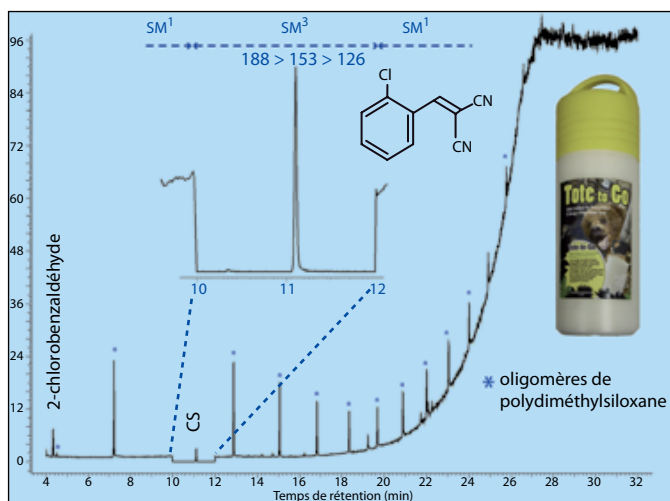
Une autre manière plus directe de conduire une recherche ciblée, illustrée par la seconde métaphore de la **Figure 7**, s'appuie sur les propriétés fondamentales de toute molécule, sa masse moléculaire très précise, et les abondances de ses isotopes naturels (**Encart : « Les signatures d'une molécule par spectrométrie de masse à haute résolution »**).

C'est ainsi qu'a été traité l'an dernier le cas de lettres anonymes contenant des poudres suspectes, et adressées à de nombreuses administra-



**Figure 8**

Spectre de masse du 2-chlorobenzaldehyde, constituant actif du gaz lacrymogène CS. La transition  $188 > 153 > 126$  montre le chemin à suivre pour détecter sélectivement d'infimes traces de cette molécule au moyen d'un appareil CPG/SM/SM/SM.



**Figure 9**

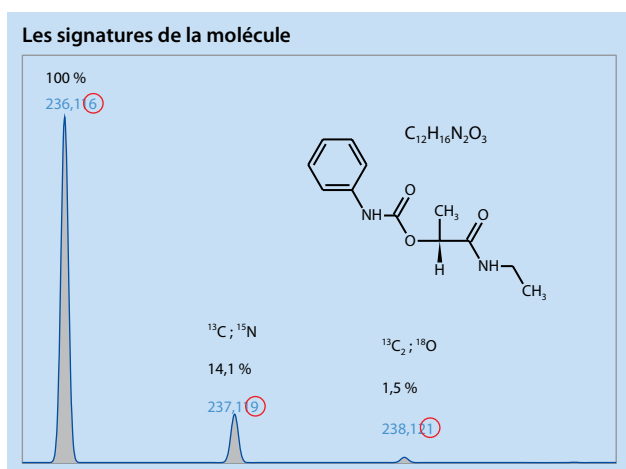
Analyse d'un prélèvement sur le sweat-shirt d'une victime agressée au moyen d'une bombe lacrymogène. Le signal positif dans l'intervalle de temps d'analyse 10 à 12 minutes est le résultat du suivi des fragmentations  $188 > 153 > 126$ , ce qui confirme la présence de trace de gaz CS. Tous les autres signaux, hormis le tout premier, constituent une forêt d'interférences inexploitable.

tions d'un département de Métropole. Les identifications ont été effectuées en partie au moyen d'un instrument com-

### LES SIGNATURES D'UNE MOLÉCULE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE À HAUTE RÉOLUTION

Une molécule organique, tel le carbétamide, un pesticide de formule  $C_{12}H_{16}N_2O_3$ , donne par spectrométrie de masse un signal unique si son rapport  $m/z$  est mesuré avec un haut degré d'exactitude (**Figure 10**). Sa masse théorique de 236,1160866...Da peut être estimée par un appareil récent à la valeur  $m/z = 236,116$  dans un intervalle d'erreur de 5 ppm, soit  $\pm 0,001$ . Très peu de molécules connues sont capables de fournir un tel signal dans la fenêtre  $m/z = 236,116 \pm 0,001$ . Cette sélectivité est encore renforcée en mesurant les masses et les abondances des signaux aux valeurs intégrales +1 et +2 qui résultent de la présence naturelle d'isotopes lourds des atomes de carbone, azote et oxygène. Le signal à  $m/z = 237,119 \pm 0,001$  est la moyenne de deux signaux dus à la présence de formules moléculaires incluant soit  $^{13}C$ , soit  $^{15}N$ , qu'un spectromètre haute résolution habituel ne peut résoudre, mais dont l'abondance doit être d'environ 14 % de celui à  $m/z = 236,116$ . De même, celui à  $m/z = 238,121 \pm 0,001$  est la moyenne des signaux dus à la présence de soit  $^{18}O$ , soit  $^{13}C_2$  d'abondance relative égale à 1,5 %.

La combinaison de ces différentes informations constitue une signature hautement spécifique, et un balisage permettant de la retrouver au milieu d'interférences aux signatures différentes.



**Figure 10**

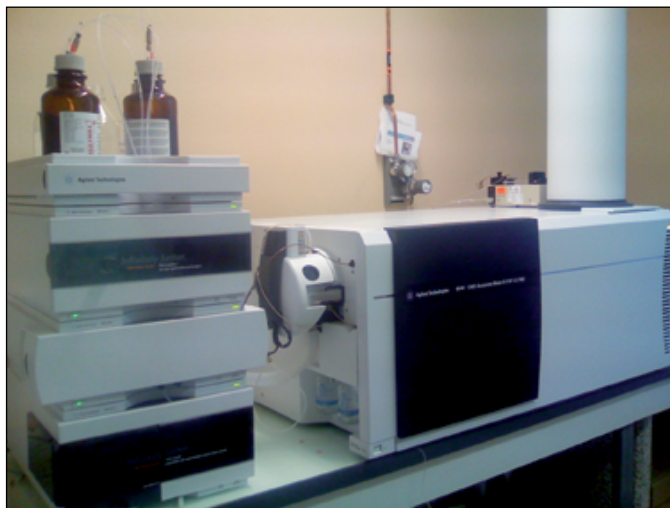
Signature du carbétamide par spectrométrie de masse haute résolution.

binant un chromatographe en phase liquide et un spectromètre de masse à haute résolution de type Q-TOF (**Figure 11**), incluant en ligne un analyseur quadripolaire (Q) et un analyseur à temps de vol (TOF).

Il s'agissait soit d'enveloppes en papier Kraft, soit d'enveloppes blanches. À l'intérieur de l'une ou l'autre, un texte de menaces de mort, et une seconde enveloppe blanche sur laquelle était toujours tracé, au normographe, le même message : « *un phyto pour ta mort* ». Cette seconde enveloppe renfermait une poudre inconnue, soit de couleur ocre, soit de couleur bleue (**Figure 12**).

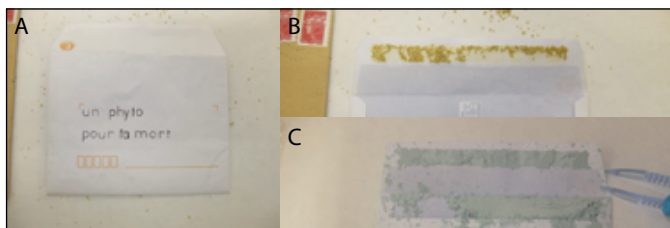
Le laboratoire de la Gendarmerie Nationale où ces analyses ont été effectuées a pu ainsi déterminer d'abord la composition des poudres : un mélange classique de pesticides phytosanitaires, s'agissant d'un mélange de trifluraline et d'isoxabène pour la poudre ocre, d'oxadiazone, de diflufénican et de carbétamide pour la poudre bleue, soit des molécules ne présentant pas de risques mortels instantanés (empoisonnement aigu ou explosion). Enfin, il a fourni aux enquêteurs des données concernant les marques possibles des produits commerciaux ayant pu les contenir.

De nombreux exemples analogues dans bien d'autres domaines de la chimie analytique témoignent de l'intérêt des techniques de spectrométrie de masse à haute résolution, freinée seulement par le coût important des dépenses d'équipement devant être investies.



**Figure 11**

Chaîne analytique en service au département Environnement, Incendies, Explosif (ECX) de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN), à Rosny-sous-Bois, comprenant un ensemble Agilent CPL/SM (Q-TOF).



**Figure 12**

Enveloppes contenant une poudre suspecte, analysées au moyen de l'instrumentation de la **Figure 11**.

A) Seconde enveloppe contenant de la poudre ; B) poudre inconnue ocre ; C) poudre inconnue bleue.

#### 4 Une analyse chimique ne repose pas uniquement sur l'instrumentation

L'instrument le plus performant, souvent coûteux, n'est qu'un des éléments d'une longue séquence d'actions enchaînées à la suite les unes des autres. Dans le cas d'une

enquête criminelle, elle démarre toujours sur la scène du crime. Les personnels des laboratoires de Police ou de Gendarmerie scientifiques ne peuvent matériellement pas se rendre systématiquement partout, sauf exceptions graves (attentats terroristes). Afin de collecter correctement les indices chimiques dans les cas d'agressions, d'explosions, d'empoisonnement, de toxicomanie, d'atteintes à l'environnement, l'enquêteur doit connaître suffisamment la chimie analytique, pour prélever correctement les échantillons, acheminer les scellés à la bonne destination, et formuler une demande claire de ce qu'il souhaite prouver. Un scellé mal dirigé, ouvert à tort, une analyse inappropriée, et déjà l'enquête s'effondre. Une enquête menée entièrement sur place par des experts au moyen d'un camion spécialement aménagé élimine cet inconvénient (*Figure 13*).

Une fois le scellé parvenu à sa bonne destination, une recherche ciblée visant à prouver l'existence ou non de cer-

taines substances chimiques passe généralement par une phase au laboratoire de préparation de l'échantillon. C'est une étape souvent longue et fastidieuse, spécifique du but recherché. Il n'existe pas de protocole standard applicable aveuglément. Des connaissances des propriétés moléculaires des substances visées sont nécessaires, pour mettre en œuvre le bon protocole, ou suivre la norme déjà établie et référencée dans la littérature.

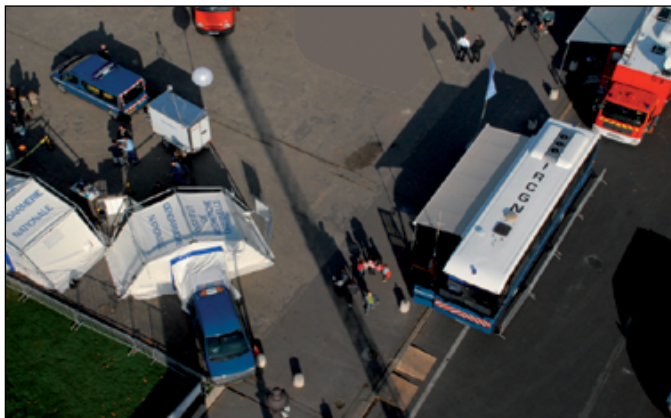
Seulement ensuite intervient l'appareil approprié au cas traité. Correctement réglé et calibré, l'instrument peut dérouler le programme qui lui a été demandé, depuis l'introduction des échantillons, la séparation en constituants individuels, l'identification et le dosage par spectrométrie de masse, le dépouillement et le traitement des données, la génération d'un rapport et son archivage. Le défaut de seulement une de ces étapes invalide également toute la procédure.

Non seulement l'appareil doit être correctement éta-

**Figure 13**

*Dispositif de terrain pour le prélèvement et le traitement des indices sur une scène de crime.*

Source : Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN).



lonné, mais l'ensemble de la séquence, qui constitue la méthode d'analyse, doit être validé. La validation consiste à établir sur une base rigoureuse, au moyen de tests statistiques, que la méthode effectuée correctement la tâche qui lui est demandée. Ces tests sont nombreux, souvent fastidieux,

mais néanmoins essentiels. C'est bien là l'une des faces cachées et souvent obscures du travail quotidien en chimie analytique. Un laboratoire doit montrer qu'il sait mettre en œuvre et valider une méthode pour être certifié. Que cette qualité vienne à manquer, et là encore, l'enquête s'effondre.

## **Un domaine scientifique sans limites cachant de nombreux trésors**

La chimie analytique n'est pas un sujet que l'on épuise en quelques lignes, il n'est qu'effleuré. Il s'agit d'une science protéiforme, en constante mutation, sans périmètre précis, et qui échappe à toute définition précise. C'est là sa force, car n'étant pas bridée par le carcan d'une définition, elle peut ainsi librement évoluer et progresser. Au-delà des apparences de l'appareillage, il y a un vaste corpus de connaissances qu'il faut sans cesse compléter et diffuser au fur et à mesure des évolutions fondamentales et technologiques.