



HAL
open science

Les méthodes d'analyse en toxicologie dans la police scientifique depuis l'affaire Marie Besnard

Cécile Chopinet

► **To cite this version:**

Cécile Chopinet. Les méthodes d'analyse en toxicologie dans la police scientifique depuis l'affaire Marie Besnard. Sciences pharmaceutiques. 2012. dumas-00706876

HAL Id: dumas-00706876

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-00706876v1>

Submitted on 11 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

U.F.R. DE MEDECINE ET DE PHARMACIE DE ROUEN

Année 2012

N°.....

**THESE POUR LE DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN
PHARMACIE**

CHOPINET Cécile

Née le 10/08/1986 à Vernon

Présentée et soutenue publiquement le 19/04/2012

**LES METHODES D'ANALYSE EN TOXICOLOGIE DANS LA
POLICE SCIENTIFIQUE DEPUIS L'AFFAIRE MARIE BESNARD**

| | | |
|---------------------|---------------------------------------|--|
| Président du jury : | GUERBET Michel | Doyen de la faculté de pharmacie de Rouen et professeur de toxicologie |
| Membres du jury : | GOULLE Jean-Pierre ANDRE Dominique | Professeur de toxicologie Professeur de chimie analytique |

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord adresser mes plus sincères remerciements aux membres de mon jury de thèse.

Merci à M. J-P Goullé d'avoir accepté et très bien joué le rôle de directeur de thèse. Merci pour ses réponses si rapides et complètes.

Merci à Mme D. André et M. M. Guerbet d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, et de s'être rendu disponibles pour la soutenance.

Enfin, puisque cette thèse est l'aboutissement de mes études pharmaceutiques, j'aimerais remercier tous les professeurs des facultés de pharmacie de Rouen, de Tours et de Strasbourg pour les enseignements que j'ai reçus et qui me permettent d'exercer aujourd'hui le métier de pharmacien.

LISTE DES ENSEIGNANTS DE L'U.F.R. DE PHARMACIE DE ROUEN
ANNEE UNIVERSITAIRE 2011-2012

PROFESSEURS

| | |
|--|----------------------|
| M. Thierry BESSON | Chimie thérapeutique |
| M. Jean-Jacques BONNET | Pharmacologie |
| M. Roland CAPRON (PU-PH) | Biophysique |
| M. Jean COSTENTIN (PU-PH) | Pharmacologie |
| Mme Isabelle DUBUS | Biochimie |
| M. Loïc FAVENNEC (PU-PH) | Parasitologie |
| M. Jean-Pierre GOULLE | Toxicologie |
| M. Michel GUERBET | Toxicologie |
| M. Olivier LAFONT | Chimie organique |
| Mme Isabelle LEROUX | Physiologie |
| Mme Elisabeth SEGUIN | Pharmacognosie |
| M. Marc VASSE (PU-PH) | Hématologie |
| M. Jean-Marie VAUGEUIS (Délégation CNRS) | Pharmacologie |
| M. Philippe VERITE | Chimie analytique |

MAÎTRES DE CONFERENCE

| | |
|-----------------------------------|--|
| Mlle Cécile BARBOT | Chimie générale et minérale |
| Mme Dominique BOUCHER | Pharmacologie |
| M. Frédéric BOUNOURE | Pharmacie galénique |
| Mme Martine PESTEL-CARON (MCU-PH) | Microbiologie |
| M. Abdeslam CHAGRAOUI | Physiologie |
| M. Jean CHASTANG | Biomathématiques |
| Mme Marie-Catherine CONCE-CHEMTOB | Législation pharmaceutique et économie de la santé |
| Mme Elisabeth CHOSSON | Botanique |
| Mlle Cécile CORBIERE | Biochimie |
| M. Eric DITTMAR | Biophysique |
| Mme Nathalie DOURMAP | Pharmacologie |
| Mlle Isabelle DUBUC | Pharmacologie |

| | |
|----------------------------|------------------------------|
| Mme Roseline DUCLOS | Pharmacie galénique |
| M. Abdelhakim ELOMBRI | Pharmacognosie |
| M. François ESTOUR | Chimie organique |
| M. Gilles GARGALA (MCU-PH° | Parasitologie |
| Mme Najla GHARBI | Chimie analytique |
| Mlle Marie-Laure GROULT | Botanique |
| M. Hervé HUE | Biophysique et mathématiques |
| Mme Hong LU | Biologie |
| Mme Sabine MENAGER | Chimie organique |
| Mme Christelle MONTEIL | Toxicologie |
| M. Paul MULDER | Sciences du médicament |
| M. Mohamed SKIBA | Pharmacie galénique |
| Mme Malika SKIBA | Pharmacie galénique |
| Mme Christine THARASSE | Chimie thérapeutique |
| M. Rémi VARIN (MCU-PH) | Pharmacie hospitalière |
| M. Frédéric ZIEGLER | Biochimie |

PROFESSEUR ASSOCIE

| | |
|----------------------|----------------------|
| Mme Sandrine PANCHOU | Pharmacie officinale |
|----------------------|----------------------|

PROFESSEUR AGREGE OU CERTIFIE

| | |
|---------------------------|---------|
| Mme Anne-Marie ANZELLOTTI | Anglais |
|---------------------------|---------|

ATTACHE TEMPORAIRE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

| | |
|----------------------|-------------------|
| M. Bérénice COQUEREL | Chimie analytique |
| M. Johann PELTIER | Microbiologie |

**LISTE DES RESPONSABLES DE DISCIPLINE
ANNEE UNIVERSITAIRE 2011-2012**

| | |
|-----------------------------------|--|
| Mlle Cécile BARBOT | Chimie générale et minérale |
| M. Thierry BESSON | Chimie thérapeutique |
| M. Roland CAPRON (PU-PH) | Biophysique |
| M. Jean CHASTANG | Biomathématiques |
| Mme Marie-Catherine CONCE-CHEMTOB | Législation pharmaceutique et économie de la santé |
| Mme Elisabeth CHOSSON | Botanique |
| M. Jean COSTENTIN (PU-PH) | Pharmacologie |
| Mme Isabelle DUBUS | Biochimie |
| M. Loïc FAVENNEC (PU-PH) | Parasitologie |
| M. Michel GUERBET | Toxicologie |
| M. Olivier LAFONT | Chimie organique |
| Mme Isabelle LEROUX | Physiologie |
| M. Jean-Louis PONS | Microbiologie |
| Mme Elisabeth SEGUIN | Pharmacognosie |
| M. Mohamed SKIBA | Pharmacie galénique |
| M. Marc VASSE (PU-PH) | Hématologie |
| M. Philippe VERITE | Chimie analytique |

Par délibération en date du 03 mars 1967, la faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| 1. Introduction..... | 10 |
| 2. L'affaire Marie Besnard (née Davailaud)..... | 13 |
| 2.1. Marie Besnard, deux fois veuve | 13 |
| 2.1.1. Le premier mariage, avec Auguste Antigny..... | 13 |
| 2.1.2. Le second mariage, avec Léon Besnard..... | 13 |
| 2.2. La rumeur et les dénonciateurs | 14 |
| 2.3. La défense..... | 17 |
| 2.4. Les procès | 18 |
| 2.4.1. Le premier procès : du 20 au 25 février 1952, à Poitiers..... | 18 |
| 2.4.1.1. La négligence des experts..... | 18 |
| 2.4.1.2. Les techniques employées..... | 19 |
| 2.4.1.3. Témoignage des contre-experts cités par la défense | 19 |
| 2.4.1.4. Rebondissements avant le deuxième procès | 21 |
| 2.4.2. Le deuxième procès : du 15 mars au 1er avril 1954, à Bordeaux | 21 |
| 2.4.2.1. Les résultats des experts attaqués par la défense | 22 |
| 2.4.2.2. L'opposition des savants aux experts | 22 |
| 2.4.2.3. L'arrivée imprévue d'un autre expert | 23 |
| 2.4.2.4. Le renvoi du procès | 24 |
| 2.4.3. Le troisième procès : du 20 novembre au 12 décembre 1961, à Bordeaux | 24 |
| 2.4.3.1. Six ans de travail d'expertise avant le troisième procès..... | 24 |
| 2.4.3.2. Interrogation des experts | 25 |
| 2.4.3.3. Témoignages de chercheurs | 26 |
| 2.4.3.4. Témoignages des dénonciateurs et autres témoins | 27 |
| 2.4.3.5. Les plaidoiries de décembre 1961..... | 27 |
| 2.4.3.6. Le verdict | 28 |
| 3. Les méthodes d'analyse en toxicologie à l'époque de l'affaire | 29 |
| 3.1. La méthode de Marsh..... | 29 |

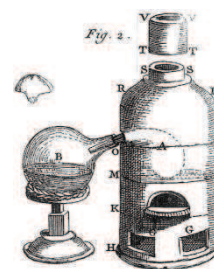
| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1.1. | Historique..... | 30 |
| 3.1.2. | Description du procédé | 30 |
| 3.1.3. | Controverses sur le procédé..... | 31 |
| 3.2. | La méthode de Cribier | 33 |
| 4. | Les méthodes d'analyses actuelles en toxicologie | 35 |
| 4.1. | Les méthodes de séparation | 35 |
| 4.1.1.1. | La chromatographie liquide haute performance..... | 36 |
| 4.1.1.1.1. | La phase mobile..... | 37 |
| 4.1.1.2. | La chromatographie en phase gazeuse..... | 47 |
| 4.1.1.2.1. | Gaz vecteur | 47 |
| 4.1.1.2.2. | Système d'injection | 47 |
| 4.1.1.2.3. | La colonne..... | 48 |
| 4.1.1.2.4. | Les phases stationnaires | 49 |
| 4.1.1.2.5. | Four | 50 |
| 4.1.1.2.6. | Détecteurs | 50 |
| 4.2. | Méthodes d'analyse des éléments..... | 52 |
| 4.2.1. | Spectrométries d'absorption et d'émission atomiques | 52 |
| 4.2.1.1. | Spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme (SAAF) | 52 |
| 4.2.1.1.1. | Source | 53 |
| 4.2.1.1.2. | Nébuliseur..... | 53 |
| 4.2.1.1.3. | Brûleur | 53 |
| 4.2.1.1.4. | Monochromateur | 54 |
| 4.2.1.2. | Spectrométrie d'émission atomique en mode flamme (SEAF) | 54 |
| 4.2.1.3. | Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAET) | 55 |
| 4.2.1.4. | Spectrométrie d'émission atomique en plasma induit couplé à un détection optique: ICP-optique (ICP-AES) | 56 |
| 4.2.1.5. | Spectrométrie de masse en plasma induit couplé à un détecteur de masse (ICP- MS) 57 | 57 |
| 5. | Evolution de l'expertise toxicologique..... | 60 |
| 5.1. | Erreurs des experts dans l'affaire Marie Besnard | 60 |
| 5.2. | L'expertise toxicologique aujourd'hui | 61 |
| 5.2.1. | Recommandations sur les prélèvements | 61 |
| 5.2.1.1. | Prélèvements autopsiques | 61 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2.1.2. Prélèvements chez le vivant | 62 |
| 5.2.2. L'expertise toxicologique de référence | 63 |
| 5.2.3. Reconnaissance de compétence en toxicologie médico-judiciaire | 65 |
| 5.2.3.1. Critères d'éligibilité | 66 |
| 5.2.3.2. Dossier de candidature..... | 67 |
| 5.2.3.3. Validité de la reconnaissance de compétence | 67 |
| 5.2.4. Accréditation des laboratoires de toxicologie..... | 65 |
| 6. Conclusion | 68 |

1. Introduction

La chimie analytique, issue de l'alchimie (discipline qui recouvre un ensemble de pratiques et de spéculations en rapport avec la transmutation des métaux), de la pharmacologie (discipline scientifique du vivant qui étudie les mécanismes d'interactions entre une substance active et l'organisme dans lequel elle évolue, de façon à pouvoir ensuite utiliser ces résultats à des fins thérapeutiques) et de certaines technologies comme la métallurgie, l'orfèvrerie et la céramique, leur doit :

- la majeure partie de l'équipement de laboratoire disponible au XVIII^e siècle : les moyens de chauffage tels que les fourneaux, les fours, les bain-marie, bains de sable ou de limaille ; les vaisseaux (aujourd'hui « verreries ») tels que les cornues, les ballons avec ou sans tubulure, les flacons avec ou sans tubulure ; pour les calcinations, des creusets ; pour les distillations, des alambics ; pour les broyage, des mortiers ; pour l'étude des gaz, les cuves à mercure ou à eau et un appareil « pneumo-chimique » permettant de faire le vide ; enfin, le thermomètre et la balance.



- certaines méthodes de séparation, de purification ou de transformation comme la décantation, la filtration, la dessiccation, la calcination, la distillation et l'extraction ;
- des connaissances empiriques mais notables sur divers éléments comme l'arsenic, le soufre, le phosphore, cinq acides, trois bases et quelques sels [1].

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

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

A la fin du XIX^e siècle, les méthodes volumétriques furent proposées pour mesurer quantitativement les fonctions acides, alcools, esters, aldéhydes ainsi que certaines caractéristiques structurales des molécules organiques, se substituant ainsi aux dosages gravimétriques.

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

Les perfectionnements du matériel de laboratoire se limitaient essentiellement aux balances avec l'introduction des balances « amorties » qui rendaient les pesées plus simples et beaucoup plus rapides.

Mais une révolution se préparait dans les laboratoires de physique et dans quelques laboratoires de chimie : l'avènement des techniques instrumentales. Cette évolution a commencé à la fin des années trente avec l'apparition des pH mètres à électrodes de verre, et de colorimètres à écrans, puis à réseau et enfin à prisme.

L'expansion des méthodes instrumentales, au cours de la seconde moitié du XXe siècle, a été si rapide et si diversifiée qu'il est impossible d'en faire un exposé détaillé.

La science est entrée dans la police au XIXème siècle. A la suite des travaux de Lavoisier, Chevreul, Thenard et Gay-Lussac, les progrès de la chimie analytique ont été suffisants pour que la Justice ait recours à elle pour étayer ses jugements.



Mathieu Orfila fait figure d'inventeur de la toxicologie légale [2]. Ses travaux sur cette discipline et la médecine légale lui ont assuré, dans les milieux scientifiques, un succès flamboyant et une autorité incontestée. En 1811, il a ouvert un cours de chimie, et donnait également des cours particuliers de physique, botanique et médecine légale. Il a contribué au rayonnement de l'Athénée, premier cours public créé en 1803 pour intéresser les « gens du monde ».

En 1813, il a fait paraître la première version de son *Traité de toxicologie générale*, qui fondait la « science des poisons » et qui l'a fait considérer comme écrivain.

Lors des Trois Glorieuses, alors que Charles X était remplacé par Louis-Philippe et que la magistrature était épurée, la hiérarchie du corps médical a connu d'importantes transformations. Antoine Dubois a été nommé doyen de la faculté de Paris, et a désigné Orfila comme successeur un an plus tard. Ce dernier est resté doyen jusqu'en 1848. En effet, son titre de médecin du roi lui a valu d'être sanctionné au lendemain de la Révolution de 1848. Moins d'une semaine après la formation du gouvernement provisoire, tandis que l'Académie nationale se ralliait à la République, Orfila a cessé d'être doyen. Il a pourtant conservé son enseignement.

Orfila était un homme de réseaux. En 1823, il exhibait un certain nombre de titres : professeur de chimie médicale, professeur de médecine légale, « médecin par quartier de S.M. », membre titulaire de l'Académie royale de Médecine, correspondant de l'Institut de France, de plusieurs universités et Académies. Il a également fondé, en 1833, l'association des médecins de Paris.

Son ouvrage le plus important était assurément le *Traité de médecine légale*, édité en 1847 en quatre volumes, qui impressionnait le monde médical et judiciaire par son approche et sa découpe. Il reprenait notamment le *Traité des poisons tirés des règnes minéral, végétal et animal* (1814), le *Traité de toxicologie générale*, et intégrait certains aspects du *Traité des exhumations juridiques* (1830).

Mais Orfila n'était pas seulement professeur et auteur ; il a aussi été expert judiciaire de causes célèbres et a contribué à métamorphoser le procès pénal et le système de preuves.

Il a participé à populariser l'expertise judiciaire. En effet, en juillet 1837, Gay-Lussac a pu définir la composition d'étain et de cuivre de fausses pièces. L'accusé, qui avait en plus sur la conscience le meurtre de l'épicier qui avait détecté la fausse pièce, fut condamné aux travaux forcés à perpétuité. Mais ce procès ne souleva pas de façon durable l'intérêt de la population.



Il n'en a pas été de même trois années plus tard, en 1840, lors du procès de Madame Lafarge, dans lequel Orfila a été désigné expert. Pour la première fois, les questions « techniques » ne restaient pas cantonnées au Palais de justice. Ce procès divisa la France en deux camps : les partisans de l'innocence et ceux de la culpabilité de l'accusée. En 1919, les toxicologues discutaient encore de la validité des expertises réalisées à l'époque. Au cœur de ce procès, Orfila et les autres experts ont été confrontés à un grand nombre de difficultés : doute sur la représentativité des échantillons soumis à l'analyse ; difficulté pour le magistrat pour désigner un expert, notamment dans le ressort de sa juridiction ; demande de contre-expertise ; demande de nouvelles expertises. Après de nombreuses batailles entre experts et contre-experts, le verdict est tombé : Madame Lafarge a été condamnée aux travaux forcés à perpétuité.

Au-delà de cette affaire, Orfila a assurément été celui qui a contribué à donner une légitimité et à asseoir la nécessité de l'expertise judiciaire.

Cent douze ans après l'affaire Lafarge, en 1952, s'ouvrit à Poitiers un procès qui, par l'intérêt médiatique qu'il souleva, en raison du grand nombre de décès suspects, et par des difficultés analytiques rencontrées, évoque de façon étonnante le procès de Madame Lafarge. Il s'agit de celui de Marie Besnard. Cette affaire, qui a juste précédé l'expansion des méthodes instrumentales de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, ainsi que l'évolution de l'expertise toxicologique, a été choisie par l'auteur pour décrire et analyser l'évolution de la place des méthodes d'analyse en toxicologie dans la police scientifique.

La première partie de cette thèse d'exercice s'efforcera de retracer les principaux faits et rebondissements de l'affaire Marie Besnard.

Dans une seconde partie, les méthodes d'analyse de l'époque de l'affaire, en particulier la méthode de Marsh et celle de Cribier seront décrites, avant de laisser place, dans une troisième partie, à la présentation des méthodes d'analyse toxicologique actuelles.

Enfin, sera éclairci dans une quatrième partie l'évolution de l'expertise toxicologique depuis l'affaire Marie Besnard jusqu'à nos jours.

2. L'affaire Marie Besnard (née Davailaud)

A la fin de la seconde guerre mondiale, Loudun, petite ville construite sur une colline du département de la Vienne, devient le lieu d'une des plus grandes affaires criminelles du XXème siècle.

L'affaire Marie Besnard a duré douze ans, de 1949 à 1961, avec trois procès et treize exhumations pour aboutir à un acquittement. Quel est donc l'objet de l'accusation de Marie Besnard ? Et pourquoi cette affaire n'a-t-elle pas été résolue plus rapidement ?

2.1. Marie Besnard, deux fois veuve

2.1.1. Le premier mariage, avec Auguste Antigny

La constitution fragile d'Auguste Antigny, le cousin de Marie Davailaud, lui a permis d'être réformé pendant la première guerre mondiale [3] [4]. Il a travaillé pendant cette période dans la ferme des Liboureux, propriété des parents de Marie Davailaud à Saint-Pierre-de-Maillé, où il a rencontré cette dernière. Marie est devenue Madame Antigny le 6 avril 1920.

Le jeune couple a habité la ferme des Liboureux avec les parents de Marie. Mais après quatre ans de travail, Auguste a présenté une pleurésie, puis quelques mois plus tard a été sujet à plusieurs hémoptysies. Il est mort le 1^{er} juillet 1927.

La mort de son mari et son affaiblissement dû à une légère contamination par la maladie de celui-ci ont plongé Marie dans un état dépressif.

2.1.2. Le second mariage, avec Léon Besnard

Marie a rencontré Léon Besnard lors de sa visite chez une cousine, Pascaline Vérité. Ils n'ont échangé que des formules de politesse, c'est pourquoi Marie a été surprise de recevoir sa demande en mariage quelques mois plus tard. Marie n'a accepté qu'après une seconde demande ; ils se sont mariés le 12 août 1929.



Parents de Marie Besnard



Léon Besnard

Les mœurs de la ville étaient nouvelles pour Marie, notamment la quantité de ragots circulant. Ces ragots ont tenu une place considérable dans les procès de Marie Besnard.

Marie a continué à aider ses parents dans leur ferme, alors que Léon tenait un commerce de cordes. Leur patrimoine immobilier et

agricole s'est agrandi au fil des ans, et le couple avait la réputation d'être riche.

Le 16 octobre 1947, Marie et Léon Besnard, ainsi que Alphonse Baraudon, un ami d'enfance de Marie, ont partagé un déjeuner, dont la composition du menu a porté à discussion par la suite. Dans ses *Mémoires*, Marie Besnard dit qu'elle n'a pas voulu cuisiner pour ne pas perdre de temps. Chacun a apporté des restes à finir. Elle affirme qu'« il n'y a jamais eu de soupe. Qu'ils n'avaient pas pour habitude d'en manger à midi ». En revanche, douze ans plus tard, Alphonse Baraudon en mentionne : l'acte d'accusation dit « soupe ou potage, œufs au plat, haricots, viande, vin et café ». Quoiqu'il en ait été, après le repas, Léon Besnard a commencé à être sujet à des vomissements. A ce symptôme, ce sont ajoutés des douleurs sur tout le côté gauche et une urémie avec un taux d'urée à 1,41 g/L (le taux normal se situe entre 0,20 g/L et 0,40 g/L). Léon Besnard est mort le 25 octobre 1947.

2.2. La rumeur et les dénonciateurs



Louise Pintou

Louise Pintou, veuve, postière à Loudun, a longtemps été une très bonne amie de Marie Besnard. Elle s'entendait d'ailleurs si bien avec son mari que la rumeur leur a vite prêté une liaison. Marie a avoué plus tard avoir été au courant de cette liaison, en pensant que le temps aurait raison de cette aventure. En revanche, Louise Pintou a nié jusqu'au dernier procès avoir été la maîtresse de Léon Besnard.

Le 1^{er} novembre 1947, Louise Pintou a rendu visite aux frères Auguste et Joseph Massip dans leur demeure, au château de Montpensier. Les deux frères étaient aussi amis des Besnard depuis l'année 1941 ou 1942. Au cours du repas, Louise Pintou leur a fait les confidences suivantes :

« Ce pauvre Léon a été empoisonné par sa femme Marie. Je vous explique. Léon m'a fait une confidence alors que nous étions tous les deux dans la chambre. Léon venait de vomir à

nouveau et il m'a dit « oh, mais qu'est-ce qu'on m'a fait absorber ? ». Je lui demande si c'est le prisonnier –Alfred Dietz, ex-prisonnier allemand et domestique agricole des Besnard- . Il me répond : « Non... Marie. C'était aux Liboureaux, nous allions manger de la soupe, j'ai vu un liquide dans mon assiette et Marie a versé la soupe dessus. Je l'ai mangé et presque aussitôt je l'ai vomi. »



Auguste et Joseph Massip

Après vérification dans un dictionnaire médical des symptômes de l'ingestion d'arsenic, Auguste Massip a décidé de signaler ces révélations à la police. Le 4 novembre 1947, il a fourni une preuve écrite de son accusation, tout en demandant que son nom et celui de Louise Pintou n'apparaissent pas. Mais cette dernière, questionnée par la police, s'est rétractée en insinuant que l'accusation était issue de l'imagination de son auteur. L'affaire a donc été classée sans suite.

En septembre 1948, pour couvrir certains frais, Marie Besnard a décidé de louer la maison prêtée jusqu'alors à Louise Pintou. Cette décision a été très mal accueillie par cette dernière.

Le 17 octobre 1948, le château d'Auguste Massip a été incendié. Son propriétaire a aussitôt accusé Marie Besnard d'être l'auteur de l'incendie afin de se venger de la lettre écrite au juge d'instruction. Pour arriver à confondre Marie, il a fait circuler des lettres plus calomnieuses encore dans Loudun. Mais quelques jours plus tard, les auteurs de l'incendie, enfants des domestiques du château, ont été retrouvés. Auguste Massip est resté persuadé que Marie avait échafaudé la mise en scène de l'incendie du château et s'est transformé en enquêteur privé.

A la mort de la mère de Marie, le 14 janvier 1949, il a constitué une liste des décès survenus dans la famille ou chez les proches de Marie Besnard, et a mis en évidence les héritages tombés dans son patrimoine.

| | | |
|--------------------------------|-------------------------------|---|
| <i>Auguste Antigny</i> | <i>Premier époux de Marie</i> | <i>Marie en est la légataire universelle pour une maison, une grange, une écurie, des terres, et un jardin. Elle hérite de la moitié et ses beaux-parents du reste.</i> |
| <i>Marie Labrière</i> | <i>Grand-tante de Léon</i> | <i>Elle laisse à la famille de Léon 69 572 francs (anciens francs).</i> |
| <i>Toussaint Rivet</i> | <i>Ami de Marie</i> | <i>Il lègue 84 738 francs à sa femme, qui fera de Marie sa légataire universelle.</i> |
| <i>Pierre Eugène Davailaud</i> | <i>Père de Marie</i> | <i>Il lègue la ferme à sa femme.</i> |
| <i>Louise Labrière</i> | <i>Grand-mère de Léon</i> | <i>Elle lègue tous ses biens à la mère de Léon.</i> |
| <i>Marcellin Besnard</i> | <i>Père de Léon</i> | <i>Ses biens meubles et immeubles reviennent à sa femme pour 227 000 francs d'usufruit.</i> |

| | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|--|
| <i>Marie-Louise Besnard</i> | <i>Mère de Léon</i> | <i>Elle laisse en partage 262 325 francs entre sa fille et son fils.</i> |
| <i>Lucie Besnard</i> | <i>Sœur de Léon</i> | <i>Léon est son seul héritier avec Marie pour un actif successoral de 479 818 francs.</i> |
| <i>Blanche Rivet</i> | <i>Amie des Besnard</i> | <i>Elle laisse un actif successoral de 84 738 francs.</i> |
| <i>Pauline et Virginie Lalleron</i> | <i>Cousines des Besnard</i> | <i>Elle laisse un héritage 3 191 francs, ajoutés à un mobilier de 20 000 francs et des titres en espèces pour 50 000 francs.</i> |
| <i>Léon Besnard</i> | <i>Deuxième époux de Marie</i> | <i>Il lui a fait donation de tous ses biens, soit 2 491 948 francs.</i> |
| <i>Marie-Louise Davailaud</i> | <i>Mère de Marie</i> | <i>Elle possède un actif successoral de 263 873 francs.</i> |

Devant cette liste, le commissaire Nocquet et l'inspecteur Normand ont approfondi leur investigation en interrogeant toutes les personnes susceptibles de fournir des éléments supplémentaires.

La découverte d'objets sans valeur appartenant à Louise Pintou dans le jardin de Marie Besnard a amené le commissaire à interroger Louise Pintou le 26 avril 1949. Celle-ci a alors avoué la confidence que lui aurait faite Léon sur son lit de mort.



Le commissaire Nocquet (à gauche) et l'inspecteur Normand (à droite)



Exhumation du corps de Léon Besnard [5]

Les « on-dit » étant insuffisants pour permettre une inculpation, le procureur de la République a alors demandé une expertise du défunt. Celle-ci a eu lieu le 11 mai 1949 sous la direction de l'expert nommé par la justice, le docteur Georges Bérourd du laboratoire de criminologie de Marseille. En tout, dix bocalaux ont été remplis et scellés.

L'expertise du docteur Bérourd a été réalisée par la méthode de Marsh et Cribier et a permis de déceler dix-neuf milligrammes d'arsenic sur les prélèvements du corps de Léon.



Arrestation de Marie Besnard le 21 juillet 1949 [6]

Marie Besnard a été arrêtée le 21 juillet 1949, après avoir assisté à une perquisition qui n'a rien donné. Elle a subi un interrogatoire d'une journée, sans boire, et traitée de tous les noms, puis a été enfermée à la Pierre-Levée, prison de Poitiers.

2.3. La défense

Marie Besnard a choisi, pour sa défense, les avocats maître Henry de Cluzeau, inscrit au barreau de Poitiers, et maître Renée Hayot, inscrit au barreau de Paris. Maître Gautrat les a rejoints peu avant le début des procès.

La demande de contre-expertise a été refusée jusqu'au procès. En revanche, la première série d'exhumations concernant les onze noms cités par Auguste Massip a commencé le 27 juillet 1949. Le rapport du docteur Bérout, rendu le 31 octobre 1949, spécifiait que les corps contenaient tous de l'arsenic, contrairement à la terre et aux morceaux de cercueils qui n'en contenaient aucune trace.

Dosages d'arsenic dans le rapport du docteur Bérout

| Personne concernée | Masse et type de prélèvement analysé | Quantité d'arsenic en mg |
|-------------------------|--|--------------------------|
| Auguste Antigny | 6kg de viscères | 60 |
| Marie Labrèche | 6kg de viscères | 35 |
| Toussaint Rivet | 6kg de viscères | 18 |
| Pierre Eugène Davillaud | 6kg d'organes | 36 |
| Louise Labrèche | Trop faible quantité pour conclure à une dose anormale d'arsenic | |
| Marcellin Besnard | 6kg de viscères | 48 |
| Marie-Louise Besnard | 6kg de viscères | 60 |
| Lucie Besnard | 6kg d'organes | 30 |
| Blanche Rivet | 6kg de matières organiques | 30 |
| Pauline Lalleron | 6kg de viscères | 48 |
| Virginie Lalleron | 6kg de viscères | 20 |
| Léon Besnard | 6kg de viscères | 19,40 |
| Marie-Louise Davillaud | 6kg de viscères | 48 |

Suite à ce rapport, Marie Besnard a été inculpée d'homicide volontaire sur 12 personnes. Elle a séjourné trente mois en prison, dont trois mois à la prison de la Petite-Roquette pour subir des examens psychiatriques.

2.4. Les procès

2.4.1. Le premier procès : du 20 au 25 février 1952, à Poitiers



Le premier procès

Les représentants de la partie civile étaient Charles et Marie-Charlotte Besnard, des cousins germains de Léon Besnard, et héritiers de ce dernier au cas où Marie Besnard serait condamnée. Ils ont sollicité les services de l'avocat maître Roger-Adolphe Lacan.

La cour était présidée par le juge Edgar Favard.

La défense avait quatre-vingts témoins à charge à présenter, mais le juge voulait d'abord s'appuyer sur la démonstration des experts, à savoir que les corps des victimes contenaient des taux anormaux d'arsenic.

2.4.1.1. La négligence des experts

L'interrogation des fossoyeurs et des médecins légistes laissant croire qu'ils avaient exécuté leur mission avec négligence, le docteur Bérour a été appelé pour obtenir des réponses plus rigoureuses. Mais les critiques des avocats ont continué de fuser :

« Des bocal scellés contenant les restes de Blanche Rivet sont envoyés à Marseille dans une boîte non scellée. Au moment de l'expertise, comment expliquez-vous, docteur Bérour, qu'il manque des prélèvements concernant des vêtements et des matières musculaires que vous aviez pourtant ordonnés ?

- J'avoue que j'ai moi-même du mal à comprendre.

- Mais alors que dire pour les restes de Léon Besnard ? Ce sont dix bocal qui partent dans une caisse non scellées. Neuf sont réceptionnés. Celui contenant le larynx et les cheveux est perdu.

- Pas exactement, Maître, puisque ce bocal a été mélangé avec les restes d'un autre.

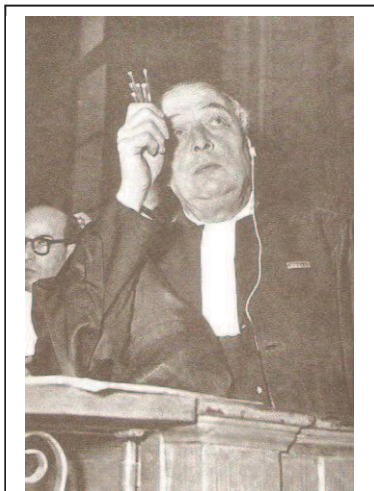
- Alors, vous l'avez enfin retrouvé. Ce sont des bocal qui apprécient les voyages. Si on s'arrête sur le cas de Virginie Lalleron morte en 1945, sur huit bocal inscrits dans le rapport au départ de Poitiers, il en arrive dix au laboratoire de Marseille dont un contenant un œil. Vous savez mieux que nous, docteur, que la conservation normale de cet organe est de cinq semaines après le décès. Qui plus est, le docteur Séta avait spécifié que ce cadavre était réduit à l'état de squelette. Enfin, en ce qui concerne les restes de Marie-Louise Davillaud, il y a un bocal qui manque et deux autres sont de trop. »

Le docteur Bérout n'a pas pu contredire ces constatations. Ainsi, la défense a mis en évidence de nombreuses erreurs.

2.4.1.2. Les techniques employées

Le docteur Bérout avait écrit au juge qu'il pouvait reconnaître des anneaux de Marsh à l'œil nu. Ainsi, il déclarait inutile de procéder à une identification plus poussée de la présence d'arsenic.

Maitre Gautrat a donc testé le docteur Bérout en lui présentant des tubes :



« Voici six tubes, docteur. Ils contiennent tous des mélanges avec des traces toxiques. Lesquels, d'après vous, contiennent des traces toxiques ? »



- Ces deux-là contiennent de l'arsenic.



- Docteur, aucun des six tubes ne contient de l'arsenic. »

La renommée du docteur Bérout s'est effondrée à ce moment et l'audience a été suspendue.

2.4.1.3. Témoignage des contre-experts cités par la défense

Le lendemain, le docteur Bérout était absent pour cause de maladie. La défense a mis en évidence, dans le rapport des analyses des prélèvements, des organes qui ne pouvaient pas se trouver sur les victimes, des inexactitudes quant au poids des viscères examinés, le mélange d'organes... Les contre-experts ont ensuite démontré que les analyses n'avaient pas été menées avec assez de rigueur ; le docteur Perperot a déclaré :

« J'ai trouvé de l'arsenic dans la terre extraite du cimetière de Loudun. Mais je n'ai eu connaissance de la provenance de cet échantillon qu'après avoir communiqué les résultats à

Maître Hayot. Enfin, si le rapport mentionne qu'un des empoisonnements a été réalisé par l'ingestion d'arséniate de plomb, malheureusement, je n'ai pas trouvé de chiffres prouvant que la recherche de plomb dans les viscères a été effectuée. »



Dernière audience du procès : debout, l'avocat général ; derrière lui Marie Besnard ; au fond, la Cour et les 7 jurés ; dans l'assistance, 87 journalistes de la presse française et étrangère

Devant toutes ces erreurs, la défense a demandé une contre-expertise et, le 25 février, le juge a accordé la nomination de deux experts toxicologues et d'un médecin légiste.

« Je déclare qu'ils auront pour mission dans les deux mois qui suivent :

- De procéder aux exhumations sur les cadavres pour lesquels les experts ont omis des doutes quant aux résultats
- De prendre possession des bocaux concernant cette affaire qui sont restés au laboratoire du docteur Bérout
- De notifier pour chacun des cadavres qu'il s'agit d'une mort naturelle, par accident, ou s'il y a eu une volonté de les supprimer intentionnellement
- Il faudra aussi préciser la quantité, la période et la nature de la substance absorbée, si tel est le cas, par les victimes. »

Finalement, quatre experts ont été nommés : le professeur Emile Kohn-Abrest, ancien directeur du laboratoire de toxicologie de Paris, le professeur René Fabre, professeur de toxicologie et doyen de la faculté de pharmacie de Paris, membre de l'Académie de médecine, le professeur Henri Griffon, agrégé du Val-de-Grâce, directeur du laboratoire de toxicologie de la préfecture de police, et le professeur René Piedelièvre, médecin légiste et président du conseil national de l'ordre des médecins.

Le professeur Henri Griffon ayant introduit une nouvelle technique américaine en France, la méthode Griffon et Barbaud, l'a utilisée pour le dosage de l'arsenic dans les cheveux.

2.4.1.4. Rebondissements avant le deuxième procès

- Les premières analyses ont montré que la terre contenait de l'arsenic. Mais les experts n'ont pas voulu en tenir compte et de nouveaux examens ont été demandés.
- Le nombre de victimes retenues est passé de onze à six ; il s'agissait du père, de la mère, du beau-père, d'une des cousines, de l'amie et du mari de Marie Besnard.
- Les avocats de la défense ont déposé en cassation une requête en suspicion légitime, portant sur des caisses de récupération des restes non autopsiés qui étaient mentionnés dans le procès-verbal, mais en réalité n'existaient pas, sur le mélange de restes de cadavres et des viscères, sur la perte de scellés, sur l'absence d'identification de médicaments absorbés avant la mort...
- Treize bocaux, que le docteur Bérout affirmait avoir détruit, ont été retrouvés à Marseille. La défense a refusé qu'on les prenne en compte et le jury a accepté ce refus.
- La sécurité publique étant menacée à cause de réactions trop vives en Poitou, la cour d'assises de la Gironde, à Bordeaux, a été requise pour juger l'affaire. Marie Besnard a donc été transférée à la prison du fort du Hâ.
- Des expertises complémentaires ont été menées, notamment sur la provenance potentielle de l'arsenic des eaux de ruissellement véhiculées par la terre du cimetière.

2.4.2. Le deuxième procès : du 15 mars au 1er avril 1954, à Bordeaux

Les témoins, ceux qui ont entendu la rumeur, ceux qui ont assisté aux derniers jours de Léon, ceux qui ont assisté aux exhumations ont été entendus les uns après les autres jusqu'au 23 mars, avant de laisser la place aux experts.

2.4.2.1. Les résultats des experts attaqués par la défense

En s'adressant au professeur Kohn-Abrest :



Le professeur Kohn-Abrest

« Professeur, il y a des erreurs. Selon les chiffres de l'analyse du cadavre de la mère de Marie Besnard, on aurait dû avaler 18 grammes de poison. Or le professeur affirme qu'un demi-gramme suffit pour mourir sur le champ. Si on compare le dosage de l'arsenic au poids moyen des victimes à leur mort, c'est impossible de trouver 18 grammes.

- Je me refuse à faire mes calculs, ici, en public. Ce que j'ai avancé est exact. »

L'expert réputé, se doutant bien que d'autres chercheurs avaient travaillé dans l'ombre des cabinets des avocats, n'a pas admis cette façon de procéder et a, avec son collègue Fabre, demandé la permission de quitter leur fonction dans le procès.

Plus tard, la défense a remis en cause la méthode utilisée par le professeur Griffon et a insinué qu'il y avait des incertitudes dans les chiffres et les modes de calculs employés. Le professeur Griffon s'est lui aussi considéré insulté.

« Comment osez-vous remettre en doute mes compétences, vous qui n'êtes pas des scientifiques ?

- Professeur, reprenons alors les méthodes sur ce tableau noir.

- Je refuse de refaire les calculs puisque les autres experts, avec lesquels j'ai rédigé le rapport, sont partis. »

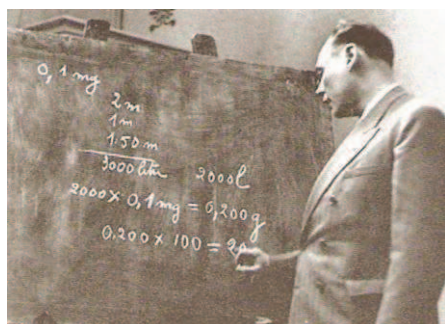


Le professeur Griffon

2.4.2.2. L'opposition des savants aux experts

Trois savants ont été choisis par maître Hayot : Marcel Le Peintre, ingénieur-chef du laboratoire de chimie au service de contrôle des eaux de la Ville de Paris, le docteur Ollivier, biologiste et médecin conseiller technique aux Etablissements thermaux de la Bourboule, et le professeur Keilling, professeur à l'Institut national agronomique.

Les conclusions de leurs expériences étaient les suivantes :



Le professeur Le Peintre

M. Le Peintre : « Le corps de Léon Besnard était submergé d'eau. L'eau contenait un dixième de milligramme d'arsenic. Le poison est passé dans le cadavre du défunt. »

Le docteur Ollivier : « Dans le sol, avec les phénomènes de naissance et de transformation des vers, des microbes... l'arsenic passe d'un état soluble à un état insoluble. Comme l'arsenic se trouve dans l'eau, le poison imprègne par ce phénomène de solubilité le corps des victimes. »

Le professeur Keilling : « Dans les cimetières, la présence du zinc est importante. Ce métal contient de l'arsenic. Si dans un premier temps, l'arsenic est insoluble, il peut redevenir soluble par les effets de transformation de la vie microbienne et se placer sur le cadavre. Pour les cheveux, l'arsenic décelé peut provenir de l'extérieur. Le cheveu est un canal dans lequel peuvent se loger différentes matières. Porteuses de microbes, elles contribuent à dissoudre l'arsenic. » Quant aux conditions dans lesquelles les analyses de la terre du cimetière de Loudun avaient été réalisées, le professeur explique : « Les experts ont utilisé de la terre desséchée. Aussi l'arsenic provenant de la transformation des microbes d'une terre fraîche ne pouvait plus exister. Pourtant, j'affirme que les cadavres ont été imprégnés d'arsenic par la terre. »

Le jour suivant, on a appris que le gardien cultivait des pommes de terre et des céréales et qu'il utilisait de l'arséniate pour combattre les doryphores.

2.4.2.3. L'arrivée imprévue d'un autre expert

Pour éclaircir les déclarations du docteur Keilling, l'avocat général a fait venir un expert parisien, Louis Truffert. Ce dernier était chargé de l'enseignement de la chimie toxicologique à la faculté de médecine de Paris.

L'expert Truffert a démontré l'exactitude des analyses du professeur Keilling relatives au transport dans les cheveux de l'arsenic venant de l'extérieur par le phénomène de vie, c'est-à-dire transformation et mort des microbes.



Le docteur Ollivier (à gauche) et l'expert Truffert (à droite)

De ses propres expériences, il a tiré la conclusion que : « L'arsenic résiste aux lavages les plus détergents du cheveu. » Les avocats de la défense ont précisé : « Deux savants, MM. Bertrand et Demolon, ont étudié la dynamique des sols. Selon eux, les cheveux contiennent des microbes qui donnent naissance à un champignon dans la moelle du cheveu. Cette moisissure est postérieure à la mort. Elle facilite la fixation d'arsenic. Même des lavages à l'eau distillée n'évacuent pas la présence d'arsenic. Nous déplorons que ces expériences n'aient été prises en compte par les experts officiels, d'autant que les travaux ont été repris par deux savants anglais pour aboutir à des conclusions identiques. »

2.4.2.4. Le renvoi du procès

La cour a ordonné de procéder à de nouvelles expertises. Les experts choisis sont les suivants : Maurice Lemoigne, membre de l'Académie des sciences et directeur du service des fermentations à l'Institut Pasteur, René Truhaut, professeur de toxicologie à la faculté de pharmacie de Paris, et Pierre Savel, ainsi que deux médecins légistes, MM. L'Épée et Vitte.

Les biens de Marie Besnard étant placés sous séquestre depuis son arrestation, elle ne pouvait pas payer la caution demandée pour sa mise en liberté provisoire. Finalement, la caution a été divisée par six et payée par les petits-cousins de Marie.

2.4.3. Le troisième procès : du 20 novembre au 12 décembre 1961, à Bordeaux

2.4.3.1. Six ans de travail d'expertise avant le troisième procès

Pour connaître la relation entre la terre, les eaux de ruissellement et l'imprégnation dans les tombes, des exhumations de cadavres témoins ont eu lieu au cimetière de Saint-Pierre-de-Maillé et à celui de Loudun. Les taux d'arsenic étaient bien inférieurs à ceux détectés dans l'affaire Marie Besnard.



Cimetière de Loudun

Les conclusions des toxicologues ont été les suivantes :

- La valeur des prélèvements effectués en 1952 étaient entièrement valables.
- Les méthodes de Marsh et Cribier donnaient satisfaction aux toxicologues, contrairement à celles de Griffon et Barbaud.
- Seulement certains des restes cadavériques étaient en contact avec les produits arsenicaux.
- L'imprégnation d'arsenic dans les cadavres par le biais d'arsenic logé sur les cheveux était jugée quasiment nulle quel que soit le système d'imprégnation.

Finalement les conclusions allaient dans le sens de toutes les autres expertises ayant conclu à un empoisonnement avant la mort.

2.4.3.2. Interrogation des experts

Interrogation du professeur Griffon à propos de sa méthode

« Professeur, une fois le cheveu soumis aux rayons radioactifs, combien de temps avez-vous attendu ensuite pour doser l'arsenic ?

- J'ai attendu quinze heures. Après quoi, le compteur mesure la teneur en arsenic.

- Eh bien, l'attente normale est de vingt-six heures, aussi le compteur a enregistré d'autres éléments que l'arsenic comme, par exemple, le sodium. Où placer dans ce cas la rigueur scientifique ? »

Interrogation de M. Lemoigne

« Est-ce que l'arsenic provenant de l'extérieur a pu entrer en contact avec les corps des victimes ?

- Mes expériences sur les objets en zinc révèlent une teneur très faible en arsenic. Les eaux de ruissellement n'ont donc pas pu véhiculer le poison si loin. Il aurait fallu de fortes quantités de produits arsenicaux au mètre carré de terrain pour, si l'imprégnation est possible, qu'on trouve dans les cadavres des doses de produit toxique.

- Combien de facteurs peuvent intervenir pour imprégner un cadavre plus qu'un autre ? Je vais vous le dire : la science n'en sait rien. Vous ne connaissez pas tous les facteurs, vous ne pouvez rien en déterminer, rien comparer. »

Interrogation du professeur Kohn-Abrest

« Selon ce qui est inscrit dans le rapport, à partir de vingt-cinq grammes d'un débris de cadavre, vous obtenez quatre-cents microgrammes d'arsenic.

- C'est impossible, maître. Il y avait quatre grammes et quelque chose.

- J'en conclus que le chiffre a été modifié par quelqu'un d'autre. »

Là-dessus, maître Hayot a insisté pour obtenir les fiches de laboratoire et a découvert que les résultats étaient à l'opposé de ceux reproduits sur les autres fiches, rédigées par le professeur Griffon. Lorsqu'il déclarait l'arsenic soluble sur la fiche A, il inscrivait insoluble sur la fiche B. Le résultat de un milligramme par kilo inscrit sur la fiche est devenu sur le rapport final 12 milligrammes par kilo.

Interrogation du professeur Griffon par M. Le Peintre, chef du laboratoire de Montsouris

Le professeur soutenait qu'il ne trouvait pas de trace d'arsenic dans l'eau en provenance du pluviomètre de Montsouris.

« Tous les mois, les analyses prouvent le contraire. Je suis surpris aussi de voir que, pour l'analyse de l'eau distillée mêlée à de la terre arséniée, sur une fiche, votre assistante avait trouvé un résultat positif. ». Maître Hayot a demandé à voir la fiche.

« Je l'ai jetée. Et puis même j'avais refait les calculs. Comme je les trouvais négatifs, j'ai naturellement modifié le résultat. » Maître Hayot a enchaîné.

« J'ai fait procéder à l'expérience du lavage d'une mèche imprégnée d'arsenic. Les traces du poison disparaissent. Une fiche du laboratoire témoigne du contraire. Comment expliquez-vous ce phénomène ? »

2.4.3.3. Témoignages de chercheurs

Louis Truffert a expliqué la présence d'arsenic dans les corps des victimes par l'intermédiaire de l'eau.

« Elle contient de l'arsenic en petite quantité, mais elle fixe le poison grâce à la putréfaction d'une matière.

Maître Gautrat : - Comment expliquez-vous que les cheveux du défunt contiennent de l'arsenic et pas le reste de son corps ? Est-ce la preuve d'une intoxication ?

- Son corps était noyé dans l'eau du caveau et il s'est formé une barrière cutanée empêchant l'arsenic ambiant contenu dans l'eau de se fixer dans le corps, pour se fixer seulement sur les cheveux. Car il y a des cas où il se fixe et d'autres non. »

Le docteur Ollivier a ensuite exposé ses expériences sur la dynamique des sols.

« J'ai trouvé au maximum 378 milligrammes d'arsenic par kilo de terre. »

Le professeur Keilling a précisé à la cour les origines de l'arsenic dans les tombes.

« J'en ai trouvé partout, dans le sable, la maçonnerie, le béton, le ciment et d'autant que les cultures avoisinantes sont sulfatées avec un produit arsénié. »

Puis l'ingénieur-géomètre Langumier a témoigné.

« J'ai pu vérifier la déclivité, sud-nord, du cimetière de Loudun. Constatez par vous-même sur la présente maquette. Les tombes de la famille Besnard reçoivent toutes les eaux de ruissellement chargées en arsenic. Par contre, en raison d'une meilleure disposition, les caveaux des cadavres témoins ne sont pas situés en contrebas. Donc il était impossible qu'ils puissent contenir de l'arsenic. »

Enfin, l'agronome M. Bastisse a renforcé le témoignage du professeur Keilling.

« J'ai analysé du sable et du ciment pour relever des quantités énormes d'arsenic. Par exemple, le corps de Léon Besnard est enfermé dans du sable et du ciment contenant à eux seuls 50 grammes d'arsenic. »



M. Bastisse et le professeur Keilling

2.4.3.4. Témoignages des dénonciateurs et autres témoins

Les témoins à charge se sont succédé du 1^{er} au 5 décembre. Les docteurs Gallois et Chauvenet qui avaient soigné Léon Besnard, ont encore attesté que les symptômes du malade étaient bien ceux de l'urémie. Le docteur Gallois a ajouté : « Les intoxiqués n'ont pas les signes que j'ai pu constater sur Léon Besnard. »

2.4.3.5. Les plaidoiries de décembre 1961

Maître Paul de Caunes a entamé les plaidoiries le 6 décembre pour la partie civile. Il s'est d'abord appuyé sur son dossier psychiatrique : « L'accusée est menteuse, dissimulatrice, non émotive, sans révolte quand on l'accuse, sans désespoir, sincère quand on la confond. Les experts expliquent parfaitement son attirance pour Alfred Dietz [son domestique] par un égocentrisme forcené chez cette femme vieillissante qui veut attirer le désir d'un jeune partenaire. » Mais il ne croyait pas qu'elle ait été la maîtresse de Dietz : « Marie Besnard voulait simplement se débarrasser de Léon, son mari, parce qu'il ne lui plaisait plus. Parce qu'avec son argent, elle espérait refaire sa vie avec Alfred. Le témoignage de Mme Rossignol nous a appris, depuis longtemps, que Marie Besnard pensait à l'arsenic. Les témoignages de Mme Pintou et de M. Baraudon nous ont montré comment elle avait préparé l'empoisonnement. Je sais qu'on va me dire les témoins sont suspects, les experts se sont trompés, les policiers aussi. Alors si on écoute dans ce procès les avocats de la défense, les policiers ont faussé l'enquête, les témoins sont parjures, Marie Besnard est la victime d'une immense conjuration. Mais la défense oublie qu'en 1952, quand il fallut nommer des contre-experts, ce sont les avocats de Marie Besnard eux-mêmes qui demandèrent que fussent nommés MM. Fabre, Khon-Abrest, Griffon. Ceux-là que, par la suite, elle suspecta. [...] Ce que je veux retenir c'est que Léon Besnard est mort rongé par l'arsenic et qu'il est mort comme un chien entouré de médecins impuissants et délaissé par son épouse. »



Maître René Hayot

Le 9 décembre, le procureur général, M. de Robert, a enchaîné sur son réquisitoire, puis en dernière partie de journée, la défense a pris la parole. Maître Hayot a d'abord plaidé la partie scientifique : « Sur des mêmes vestiges scellés dans le même bocal, les experts auraient établi les dosages suivants d'arsenic : 2, 16, 39, 48, 90 ou 130 milligrammes au kilo. C'est ça leur rigueur scientifique ! »

Maitre Favreau-Colombier a fixé l'attention de son auditoire sur Louise Pintou : « Marie Besnard a surpris son mari dans les bras de son amie. Ce qui n'a jamais fait plaisir à aucune femme. Je suis persuadée que Louise Pintou en a toujours voulu à Marie Besnard de vouloir garder la paix dans son ménage et l'amour de son mari. La postière est veuve. On l'a dite névrosée. Qu'est-ce que la névrose ? Les psychiatres répondent un tremblement de terre de l'esprit. J'ai eu la curiosité de m'intéresser à la famille de Louise Pintou. J'y ai trouvé beaucoup de morts, curieusement, au moins tout autant que dans l'affaire Marie Besnard, une mère, un mari, un gendre... Pourquoi n'a-t-on rien demandé à Mme Pintou ? »



*Maître Jacqueline
Favreau-Colombier*



Maître Henri de Cluzeau

Enfin, Maître Henri de Cluzeau a interrogé les jurés : « Croyez-vous qu'il soit vraisemblable que Marie Besnard ait convoqué un témoin, M. Baraudon, le jour où elle voulait empoisonner son mari ? Croyez-vous que Léon Besnard ait parlé à la seule Mme Pintou de ses craintes alors qu'il avait dix personnes chaque jour à son chevet qui devaient avoir plus de tête et de raison que cette dame ? [...] On entend parler de convictions des uns mais jamais de certitudes. C'est à mes yeux la meilleure démonstration... »

2.4.3.6. Le verdict

Le 10 décembre, après le délibéré de la cour et des jurés, le verdict a été donné à 18h30 par le président Nussy-Saint-Saëns : « Mme Marie Besnard, veuve Davailaud, a-t-elle volontairement attenté à la vie de ... par effet de substances pouvant donner la mort plus ou moins promptement ? – Non ». Marie Besnard a été acquittée.



*Acquitement de Marie Besnard, le 10
décembre 1961*

3. Les méthodes d'analyse en toxicologie à l'époque de l'affaire

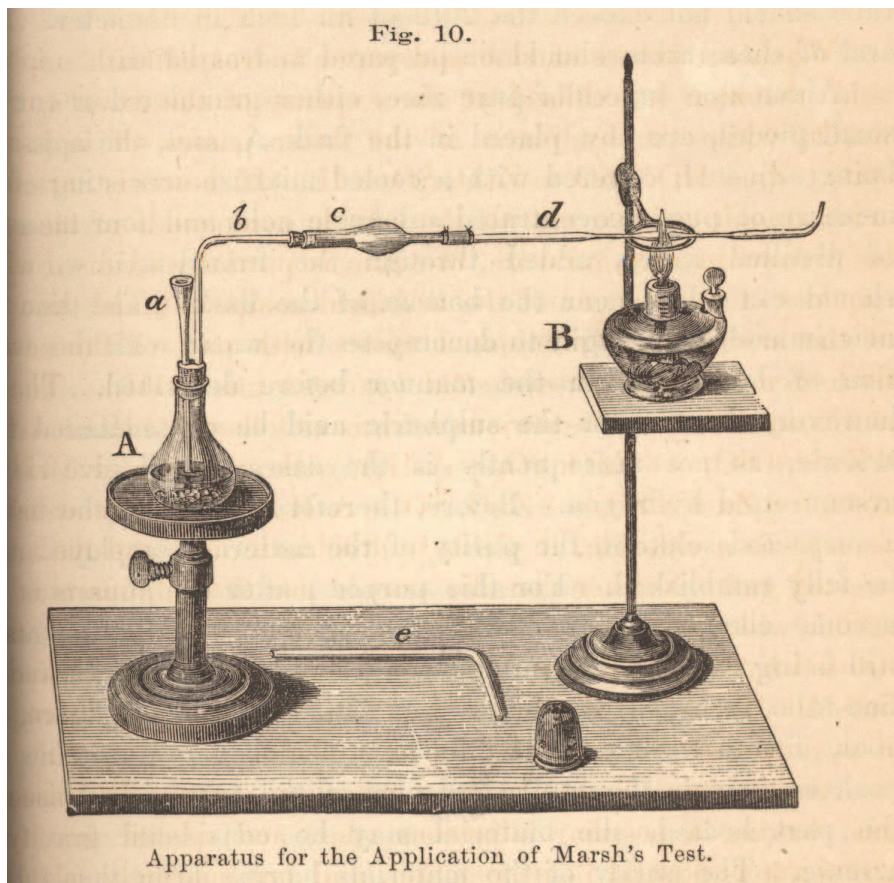
A l'époque de l'affaire Marie Besnard, deux types de méthodes d'analyse étaient utilisées : les méthodes gravimétriques et les méthodes de titrage avec indicateur coloré.

Les méthodes gravimétriques sont des méthodes d'analyse quantitative fondées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement [7]. On peut volatiliser à une température appropriée l'analyte ou ses produits de décomposition, et soit recueillir et analyser le produit volatil, soit déterminer la perte de masse de l'échantillon. Ou on peut faire précipiter l'analyte et analyser le précipité.

Les méthodes de titrage avec indicateur coloré se basent sur un changement de couleur du milieu lors de l'équivalence.

Deux méthodes principalement ont été utilisées et discutées dans l'affaire Marie Besnard. En voici ci-après la description.

3.1. La méthode de Marsh



3.1.1. Historique

En 1832, en Angleterre, un certain John Bodle fut accusé d'avoir empoisonné son grand-père en versant de l'arsenic dans son café [8]. James Marsh, un chimiste qui travaillait alors au Royal Arsenal, une manufacture d'armements et d'explosifs à Woolwich, fut nommé pour essayer de détecter la présence d'arsenic. Il se servit de la méthode de Samuel Hahnemann en ajoutant au prélèvement suspect du sulfure d'hydrogène, mais le précipité jaune formé n'était pas stable et se détériora rapidement, le jury ne fut pas convaincu et John Bodle fut acquitté.

Contrarié de n'avoir pas pu convaincre le jury, surtout lorsque John Bodle confessa plus tard qu'il avait en fait tué son grand-père, James Marsh décida de chercher une meilleure méthode de détection de l'arsenic. Il inventa un appareil en verre capable non seulement de détecter des traces d'arsenic contenu dans des phanères (cheveux, ongles...) mais aussi de le doser. Il publia son travail dans l'*Edimburg new philosph. Journal*, en octobre 1836, sous le titre « Description d'un nouveau procédé pour séparer de petites quantités d'arsenic de substances avec lesquels il est mélangé ». Ce travail fut connu rapidement dans toute l'Europe et beaucoup de praticiens examinèrent l'appareil décrit dans sa publication. Certains blâmèrent le procédé, d'autres l'approuvèrent.

3.1.2. Description du procédé

Le but que proposa Marsh dans le travail qu'il fit connaître était de profiter de la propriété de l'hydrogène à l'état naissant de se combiner avec l'arsenic pour former du gaz hydrogène arsénié et de décomposer ensuite ce gaz par l'action de la chaleur, afin d'obtenir, selon les conditions dans lesquelles on opérerait, de l'arsenic métallique ou de l'acide arsénieux ; il fit dans ce cas usage du zinc pour obtenir de l'hydrogène [9].

Le docteur Clermont a décrit plus tard l'appareil de Marsh dans la *Grande encyclopédie, inventaire raisonné des sciences, des lettres et des arts*, publié entre 1886 et 1902 [10] : « Cet appareil se compose principalement comme on le voit : d'un flacon à deux tubulures, analogues à celui dont on se sert communément dans les laboratoires pour la production du gaz d'hydrogène. Par l'une des tubulures, descend jusqu'au fond du flacon un tube étroit terminé par un entonnoir qui sert à introduire d'abord l'acide sulfurique nécessaire, plus tard le liquide suspect ; par l'autre passe un tube coudé à angle droit qui s'engage dans un cylindre long d'environ 30 cm, également en verre et rempli d'amianté [...]. L'appareil étant ainsi disposé, on introduit d'abord dans le flacon à deux tubulures quelques copeaux de zinc, de l'eau, de l'acide sulfurique, pendant que l'on chauffe le tube de verre peu fusible à la température nécessaire. On verse le liquide suspect par l'entonnoir du tube droit et si la solution ainsi introduite contient de l'arsenic, ce corps, après avoir formé avec l'hydrogène un composé gazeux qui se dégage par le cylindre à amianté, se décompose à son tour dans le

tube chauffé sous forme d'anneaux d'arsenic métallique dont il est alors facile de déterminer la nature. C'est là un moyen d'isoler l'arsenic ; on peut encore mettre le feu au gaz qui sort de l'appareil et, si l'on approche une soucoupe en porcelaine refroidie, il est possible d'obtenir également des taches arsenicales. Une autre manière consiste à recourber le tube à dégagement dont on fait plonger l'extrémité dans une solution de nitrate d'argent où se condensent les dernières portions d'arsenic. Les caractères des anneaux et des taches d'arsenic sont assez faciles à déterminer : miroitantes, brillantes, volatiles, ses taches disparaissent ou se déplacent facilement par la chaleur. Solubles dans l'hypochlorite de soude, elles donnent enfin par l'acide azotique et la chaleur une trace blanche d'acide arsénique qui fournit elle-même à froid par l'ammoniaque et l'azote d'argent la coloration rouge brique de l'arséniate d'argent. »

3.1.3. Controverses sur le procédé

La publication du travail de Marsh donna lieu à une foule de publications et de recherches, dues à MM. Herapath, Mohr, Liebig, Berzelius, Thompson, Simon, Vogel, Lassaigne, Orfila, Thinus, Braconnot et Simonin. A. Chevallier, chimiste et membre de l'Académie royale de médecine, répondit, dans le Journal de chimie médicale [9] en 1839, au rejet par certains de la méthode de Marsh pour les affaires médico-légales à cause de la découverte d'un gaz hydrogène antimonié. En effet, la présence d'antimoine dans les matières animales pouvait entraîner la formation de ce gaz, dont la différenciation avec le gaz hydrogène arsénié était difficile. A. Chevallier, dans sa publication, ne partage pas l'opinion de rejeter la méthode de Marsh, mais écrit que « c'est aux expérimentateurs à examiner le produit obtenu ». Il met en regard les caractères de deux gaz indiqués par plusieurs scientifiques.

Selon Thompson

| Hydrogène arsénié | Hydrogène antimonié |
|---|--|
| L'acide nitrique le dissout. Si on fait évaporer et qu'on imbibe le dépôt qui reste avec une solution de nitrate d'argent et qu'on expose le mélange à la vapeur d'ammoniaque, il se forme un précipité de couleur jaune serin. | Le dépôt obtenu du gaz antimonié, placé dans les mêmes conditions, donne un précipité blanc. |

Selon Simon

| Hydrogène arsénié | Hydrogène antimonié |
|--|--|
| Le produit métallique est d'une couleur plus foncée. Dans les couches métalliques peu épaisses, l'arsenic est d'une couleur brun foncé. | Le produit métallique est d'un blanc argentin. Dans les mêmes couches, l'antimoine est gris foncé. |
| La dissolution de brome ne donner pas lieu à un précipité, tout l'arsenic reste en solution. | Avec la dissolution de brome et d'hydrogène antimonié, il y a trouble dans la liqueur, dépôt de flocons blancs ; il ne reste plus d'antimoine en solution. |
| Une solution de nitrate d'argent est décomposée par l'hydrogène arsénié ; le précipité est de l'argent pur, l'arsenic reste en solution. | Dans le même cas, l'antimoine ne reste pas en solution. |

Selon Vogel

| Hydrogène arsénié | Hydrogène antimonié |
|--|--|
| L'introduction de chlore dans une cloche contenant de l'hydrogène arsénié donne lieu à la formation de l'arsenic métallique. | L'introduction de chlore dans une cloche contenant de l'hydrogène antimonié ne donne pas de précipité. |
| L'hydrogène arsénié brûlé dans une cloche donne un dépôt métallique. | L'hydrogène antimonié brûlé de la même manière ne fournit pas de métal. |

Ainsi plusieurs méthodes de caractérisation de l'hydrogène arsénié ont pu être utilisées, laissant place à des débats sur la précision de la méthode.

Malgré tous ces débats, l'appareil de Marsh a été employé en médecine légale à partir de 1838, dans un grand nombre de cas de suspicion d'empoisonnement par l'arsenic.

Hormis les discussions sur la caractérisation de l'arsenic, un autre questionnement a été publié par le docteur Clermont dans la Grande encyclopédie [8], à la suite de sa description de l'appareil de Marsh :

« Les signes précédents suffisent pour caractériser l'arsenic de la manière la plus nette, mais il est nécessaire de se prémunir contre certaines causes d'erreur qui pourraient amener l'expert à des conditions plus fâcheuses. Le zinc et l'acide sulfurique, dont il est fait usage, contiennent-ils de l'arsenic en quantité notable, on conçoit que l'appareil de Marsh puisse, dans ce cas, donner des signes de l'existence de ce corps, sans qu'il y ait lieu cependant de songer à une intoxication arsenicale. L'erreur est possible en réalité, mais il est facile de l'éviter en se servant de réactifs contrôlés et vérifiés surtout par une analyse à blanc. [...]

L'expert qui a constaté par les procédés chimiques indiqués plus haut l'existence de l'arsenic à l'intérieur d'un cadavre est obligé bien souvent de combattre certaines erreurs d'interprétation que la défense manque rarement d'invoquer : l'arsenic ne provient-il pas d'une médication ? Ne provient-il pas du terrain du cimetière où a été faite l'inhumation ? N'a-t-il pas été introduit post-mortem au moyen d'une injection ? [...] »

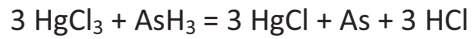
Orfila a rencontré ce problème lors de l'affaire Lafarge, avec des réactifs contenant de l'arsenic. Ce questionnement des multiples possibilités de la provenance de l'arsenic, qui s'est révélé également tout à fait judicieux par l'affaire Marie Besnard, vient de la problématique des limites du rôle de l'expert dans un procès. Mais nous parlerons de l'évolution de ce rôle plus loin.

3.2. La méthode de Cribier

L'appareil de Cribier mettait en jeu une réaction établie par Bergeret et Mayençon en 1874. Ces derniers ont présenté leur méthode à l'Académie de sciences, elle figure dans le compte-rendu de séances [11] :

« L'arsenic est le corps qui a peut-être été le plus étudié; c'est certainement celui sur lequel on a le plus écrit. » De tous les procédés indiqués pour révéler sa présence, lorsqu'il se trouve en petite quantité dans un liquide, l'appareil de Marsh [...] est resté le plus sensible. On connaît le principe de cet appareil et les précautions nombreuses dont il faut s'entourer pour en retirer des indications certaines, surtout lorsque l'antimoine se trouve mêlé à l'arsenic dans une même solution.

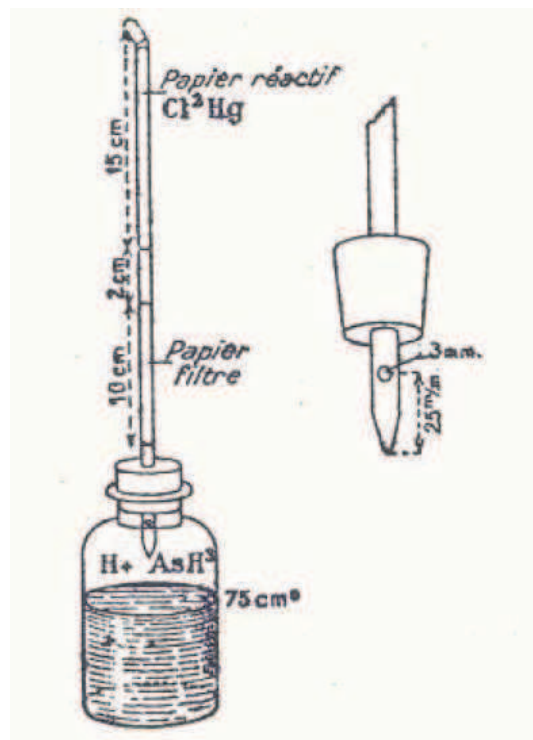
Description du nouveau procédé. Le procédé que nous avons l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie peut, nous le croyons, remplacer l'appareil de Marsh dans un grand nombre de cas. Il se fonde sur une réaction de l'hydrogène arsénié, sur le bichlorure de mercure, dont l'explication a été donnée par H. Rose :



Différence des réactions de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène antimonié : Si l'on humecte un morceau de papier de soie avec une solution de bichlorure de mercure et qu'on l'expose, humide, à la vapeur d'hydrogène arsénié, il se produit d'abord une tache jaune citron qui se fonce ensuite jusqu'au jaune brun pâle. Sur du papier préparé de la même façon l'hydrogène antimonié donne naissance à une tache brun gris. Ces deux réactions sont très tranchées; on ne saurait les confondre l'une avec l'autre.

Application du procédé. Pour appliquer notre procédé, nous introduisons du zinc pur dans un petit flacon renfermant de l'eau distillée additionnée d'acide sulfurique pur et nous en fermons incomplètement le goulot avec un tampon de coton cardé, afin d'éviter que des gouttelettes de la liqueur ne soient projetées hors du flacon; nous obtenons ainsi un dégagement d'hydrogène exempt d'arsenic et sans action sur le papier imbibé de la solution hydrargyrique. Nous plongeons ensuite dans le flacon une baguette de verre trempée dans une solution d'arséniate de potasse, ou dans tout autre composé soluble d'arsenic ne renfermant pas d'acide azotique. Nous exposons le papier réactif humide aux vapeurs qui s'en dégagent une tache jaune citron apparaît d'autant plus promptement que le dégagement gazeux est plus rapide et le composé arsenical plus abondant. »

Cribier a perfectionné la technique en 1921, en créant son appareil :



La quantité d'arsenic peut être connue en mesurant la hauteur de la tache et par comparaison d'une échelle étalon.

4. Les méthodes d'analyses actuelles en toxicologie

Au cours des dernières années, des progrès techniques considérables ont été réalisés, permettant de mettre en évidence et de doser un très grand nombre de substances dont des toxiques et poisons variés. Les techniques chromatographiques ont remplacé les méthodes colorimétriques peu sensibles et peu spécifiques. Le développement de nouveaux types de détecteurs, en particulier du détecteur de masse, a permis une grande avancée de ces méthodes chromatographiques. L'invention de la torche à plasma couplée elle aussi à un détecteur de masse (ICP-MS) qui mesure avec une très grande précision la masse de chaque atome, constitue un progrès considérable pour le dosage des métaux.

Ces nouveaux équipements apportent aux experts des réponses de qualité avec des preuves scientifiques aux missions qui leur sont confiées par les autorités judiciaires. Ils ont considérablement modifié la pratique de l'expertise toxicologique, à la recherche de l'infiniment petit, voire de substances que l'on considérait comme indétectables il y a encore peu de temps.

4.1. Les méthodes de séparation

En 1906, un botaniste russe Mikhail Semenovitch Tswett purifie des pigments végétaux, comme la chlorophylle, sur une colonne de craie [12]. Il donne alors à ce phénomène de séparation le nom de chromatographie (du grec *chrôma*, couleur et *graphein*, écrire) qu'il définit comme l'enregistrement graphique des couleurs. On assiste alors à la naissance de la chromatographie, dont la définition a fortement évolué.

La chromatographie est une technique permettant de séparer et d'analyser les constituants d'un mélange en le faisant circuler à travers un milieu fixe inerte à l'aide d'un solvant mobile qui l'entraîne [13]. Chaque constituant adopte une vitesse de migration qui lui est propre en fonction de sa solubilité dans la phase mobile et de son affinité pour la phase fixe qui tend à le retenir.

On peut définir deux grands types de techniques chromatographiques selon la nature de leur phase mobile:

- La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) utilisant un gaz comme phase mobile
- La chromatographie en phase liquide (C.L.) où c'est un liquide qui remplit le rôle de phase mobile

Selon la mise en œuvre pratique de la méthode on distinguera dans cette dernière:

- La chromatographie de surface sur papier ou sur couche mince (C.C.M)
- La chromatographie sur colonne basse pression ou haute pression encore appelée Chromatographie Liquide Haute Performance (C.L.H.P.)

Selon les phénomènes mis en jeu pour réaliser la séparation, on distinguera au sein des deux techniques [14] :

- **La chromatographie de partage** (C.P.G. et C.L.) lorsque la séparation est fondée sur les différences de solubilité des molécules à séparer dans la phase liquide stationnaire qui imprègne un support solide.
- **La chromatographie d'adsorption** (C.P.G. et C.L.) lorsque la phase stationnaire est un solide adsorbant, la séparation étant fondée sur les différences d'adsorption des composants du mélange par la phase stationnaire.
- **La chromatographie d'échanges d'ions** (C.L.) où la phase stationnaire est un échangeur d'ions, c'est à dire un solide contenant des ions et susceptible de les échanger avec ceux de la solution avec laquelle il est en contact.
- **La chromatographie d'exclusion** (C.L.) dite également chromatographie de perméation (ou filtration) sur gel. La phase fixe est un solide poreux dont la dimension des pores est proche de celle de certaines molécules du mélange à séparer. Les molécules du mélange dont la dimension est supérieure à celle des pores sont exclues de la phase fixe et sont d'abord éluées, celles qui peuvent y pénétrer sont entraînées avec un certain retard. Ce retard est d'autant plus grand qu'elles pénètrent facilement dans les pores.

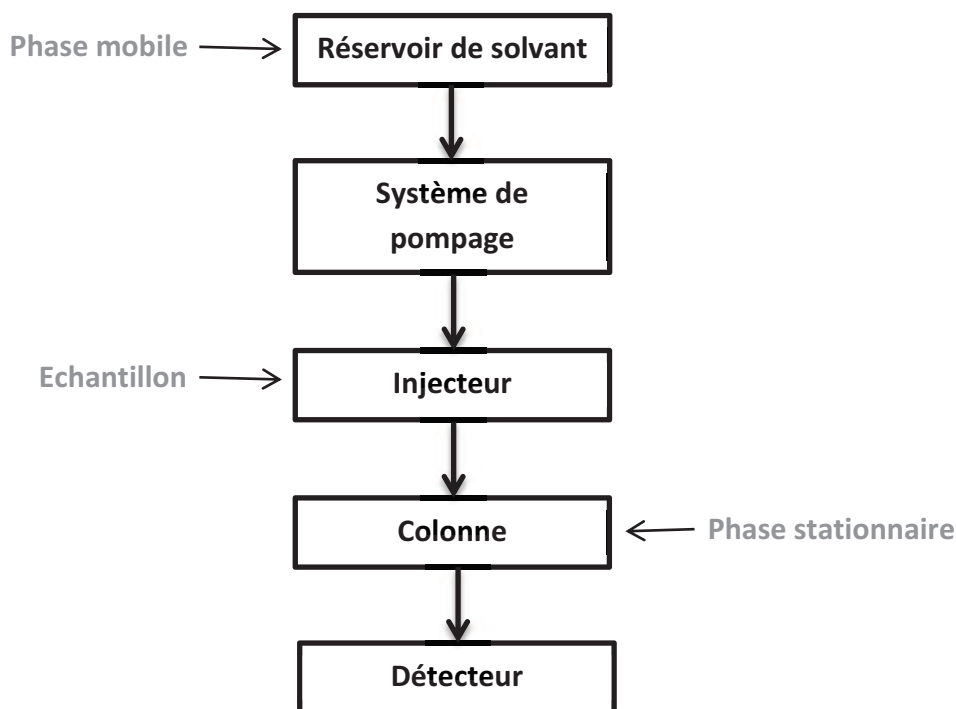
4.1.1.1. La chromatographie liquide haute performance

C'est une méthode de séparation des constituants d'un mélange qui emploie un solvant comme phase mobile et un solide ou un liquide supporté par un solide comme phase stationnaire.

A l'origine le P de C.L.H.P correspondait donc au mot pression [13]. En effet, la petite taille des particules de la phase stationnaire rend l'écoulement de la phase mobile difficile, on doit donc utiliser des pompes qui poussent le solvant sous des pressions très élevées. La grande efficacité de la technique fait que le P désigne actuellement le mot performance.

La chromatographie liquide haute performance est très utilisée dans tous les domaines de la chimie analytique.

L'appareillage utilisé en chromatographie liquide haute performance est le suivant :



4.1.1.1.1. La phase mobile

4.1.1.1.1.1. Ses propriétés

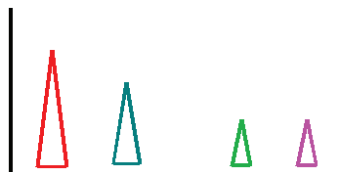
Les solvants utilisés comme phase mobile doivent posséder un certain nombre de propriétés qui sont les suivantes [10] :

- un pouvoir solvant et une inertie chimiques vis-à-vis des solutés
- une compatibilité vis-à-vis du système de détection
- une insolubilité et une inertie chimique vis-à-vis de la phase stationnaire
- une viscosité faible (pour un liquide, la viscosité diminue lorsque la température augmente)
- une stabilité et une faible toxicité
- une miscibilité parfaite lorsqu'on utilise des mélanges de solvants

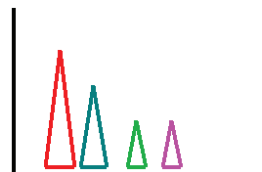
Les solvants sont utilisés seuls, en mélange ne variant pas en fonction du temps (séparation isocratique), ou en mélange dont la composition varie en fonction du temps (séparation par gradient). En mélangeant plusieurs solvants, on peut ajuster le pouvoir éluant de la phase mobile et ainsi obtenir la meilleure séparation possible dans un temps d'analyse raisonnable [14].



Solvant A
Mauvaise séparation mais
temps d'analyse raisonnable

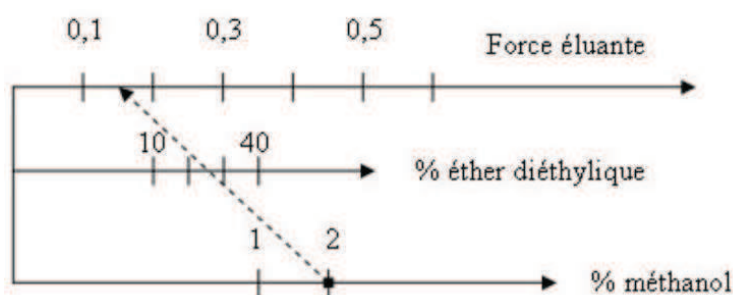


Solvant B
Bonne séparation mais
temps d'analyse excessif



Gradient de solvant
Bonne séparation et temps
d'analyse raisonnable

Des abaques permettent de déterminer la force éluante d'un mélange de solvants [15]. Par exemple, l'abaque ci-dessous permet de déterminer la force éluante un mélange d'hexane additionné d'éther diéthylique et de méthanol (valeurs arbitraires données pour exemple).



Dans la pratique on procède par tâtonnement pour obtenir le résultat de mélange le plus satisfaisant.

4.1.1.1.2. Les réservoirs de solvants

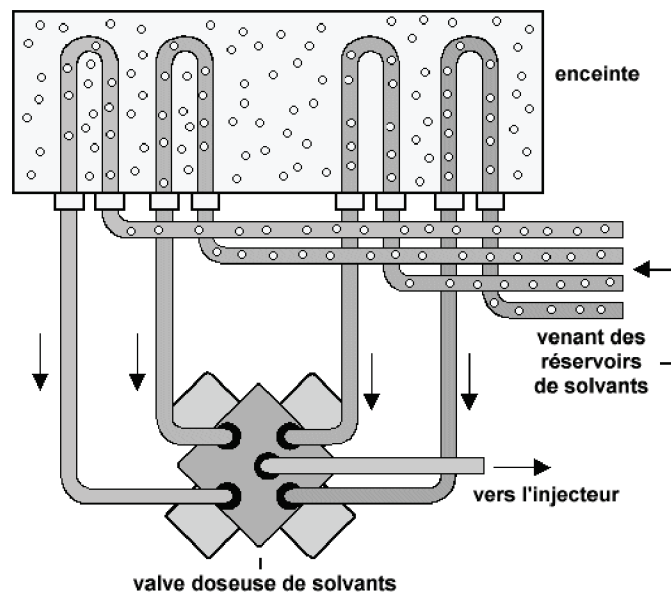
Les réservoirs sont étanches et de volume réduit pour éviter toute variation de la composition de la phase mobile pendant l'analyse [12].

Celle-ci est exempte de poussières et de gaz dissous, celui-ci pouvant sous les effets combinés de la pression et des vibrations engendrées par les pièces mécaniques former de petites bulles qui, au minimum, perturberont la ligne de base et provoqueront du bruit et une dérive ou qui, au pire, formeront des chemins préférentiels dans la phase stationnaire et diminueront ainsi l'efficacité de la colonne. Pour éviter ces phénomènes il existe plusieurs solutions :

Filtrer la phase mobile (pour les particules) puis

- Faire barboter dans les réservoirs de la phase mobile de l'hélium par l'intermédiaire d'un filtre poreux. L'hélium sature le liquide en gaz et élimine l'air dissous, mais surtout reste en solution quelques soient les conditions.

- Utiliser un dégazeur en ligne : celui-ci est composé d'une enceinte sous vide au sein de laquelle sont situés des tuyaux poreux dans lesquels circulent les liquides à dégazer. La porosité des tuyaux est telle qu'elle laisse passer les gaz mais pas les liquides.



[16]

- Laisser la phase mobile quelques instants dans une cuve à ultrasons, en évitant l'échauffement de la phase mobile pouvant se produire après action prolongée des ultrasons.

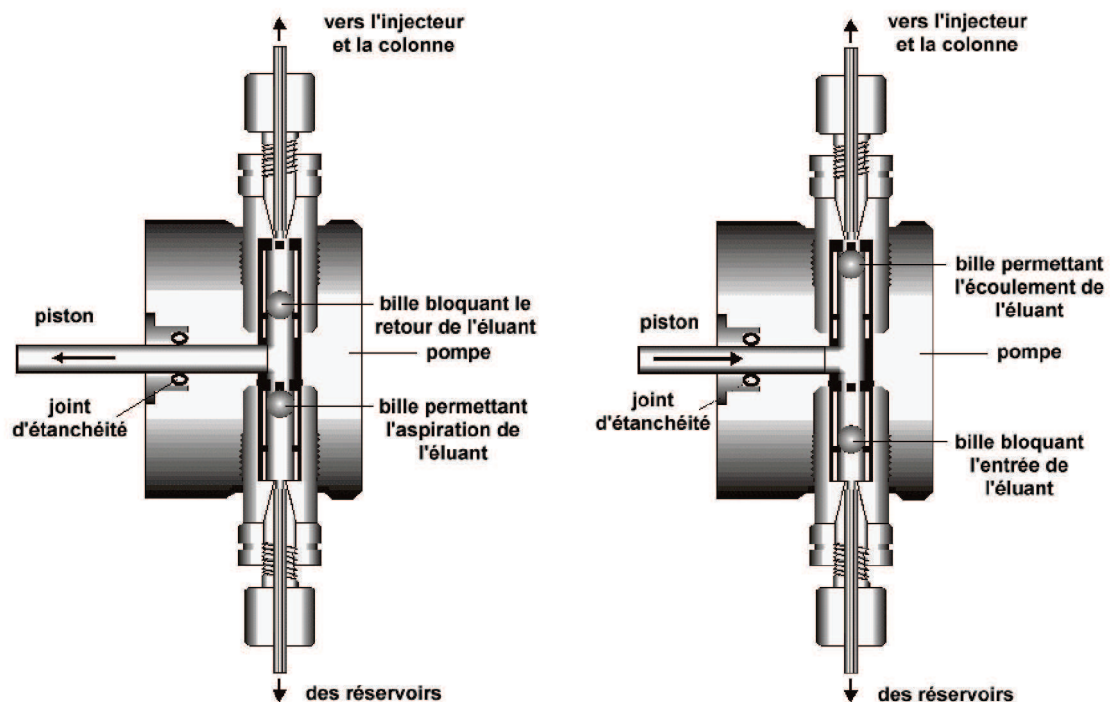
4.1.1.1.1.3. Le système de pompage

La vanne de mélange

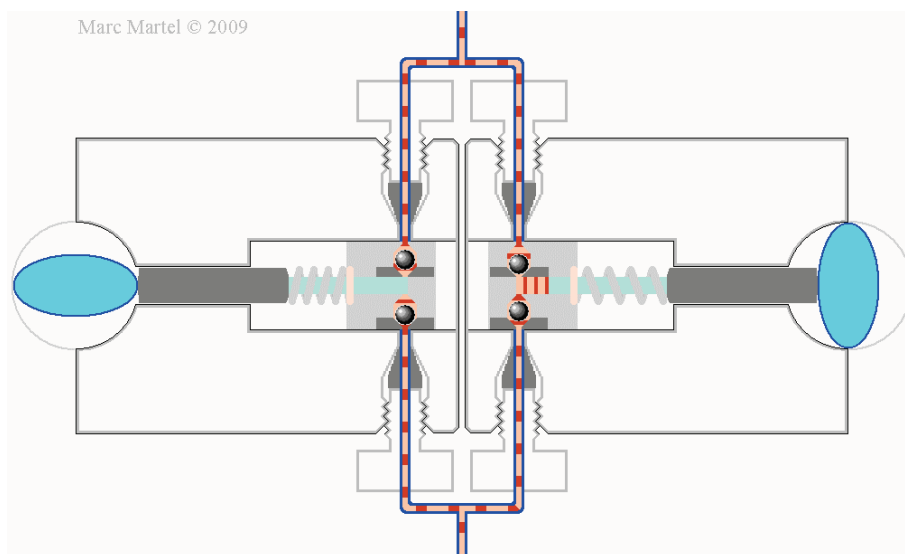
Une vanne de mélange est un dispositif, piloté par micro-ordinateur qui permet la délivrance, par unité de temps, de solvants composant la phase mobile en proportion désirée [12]. En pratique, la pompe aspire le débit désiré et 4 vannes reliées aux réservoirs de solvants sont ouvertes pendant un laps de temps correspondant à la proportion désirée de chaque solvant pur dans la phase mobile.

Les pompes

C'est un dispositif qui permet la délivrance d'un volume de phase mobile par unité de temps [12]. Le flux en sortie doit être le plus régulier possible, sans pulsation et indépendant de la nature de la phase mobile. Il doit être surtout reproductible.

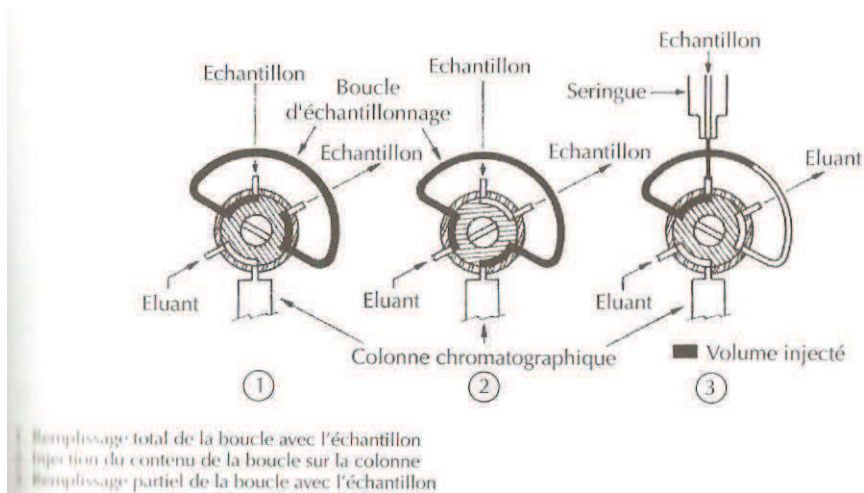


La grande majorité des pompes sont à piston alternatif afin d'éviter l'intermittence du débit inhérent au fonctionnement des pompes à simple piston (remplissage expulsion).



4.1.1.1.1.4. Les systèmes d'injection

L'injection doit être réalisée dans un temps très bref. Les injections directes de l'échantillon à travers un septum à l'aide d'une seringue qui ne sont utilisables que pour de faibles volumes injectés et sous faible pression sont rarement rencontrées, on préfère le procédé d'injection à boucle [17].



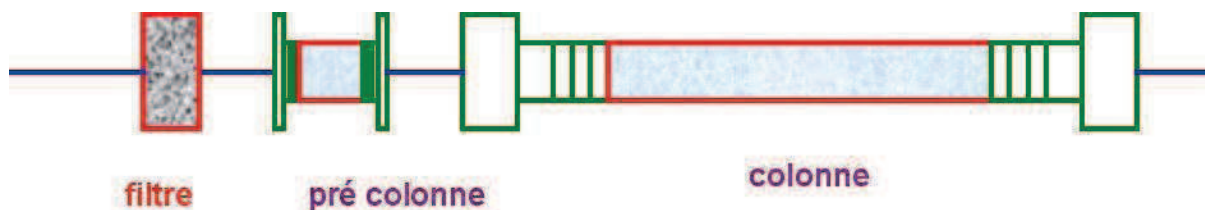
4.1.1.1.5. La colonne et pré-colonne

La colonne est souvent précédée d'une pré-colonne remplie de la même phase stationnaire très courte (0,5 à 1 cm) [12] [13]. Son utilité est de protéger la colonne des poussières et des composés susceptibles de se fixer irréversiblement dessus.

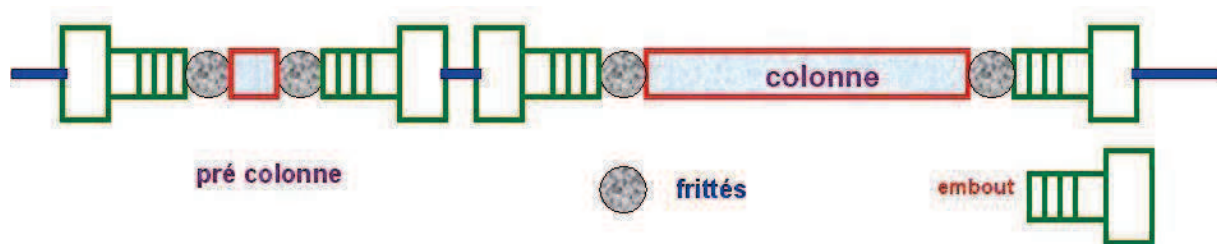
En effet, si des poussières sont introduites dans le circuit, elles ne bouchent que la pré-colonne. En la retirant, on débouche le système sans que la colonne perde de phase stationnaire et que son efficacité diminue.

De même, si un des composants présents dans le mélange à analyser se fixe de façon irréversible sur les sites actifs de la phase stationnaire, il se fixe sur les sites actifs de la phase stationnaire de la pré-colonne, préservant ainsi l'activité de la colonne.

La pré-colonne est changée périodiquement.



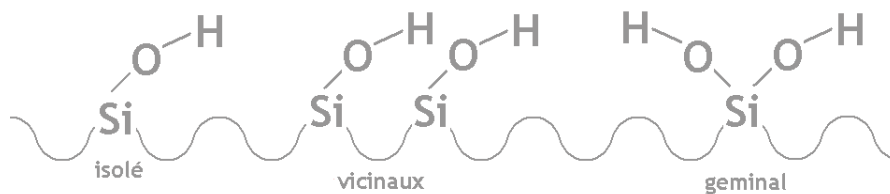
La colonne est la partie active du système, c'est elle qui joue le rôle prépondérant. C'est un cylindre calibré, généralement en acier inoxydable, parfois doublé d'un matériau inerte (verre ou plastique spéciaux). Son diamètre varie de 0,5 à 5 mm et sa longueur de 0,5 à 30 cm. La phase stationnaire est maintenue entre deux disques frittés (de porosité suffisamment faible pour retenir les plus fines particules).



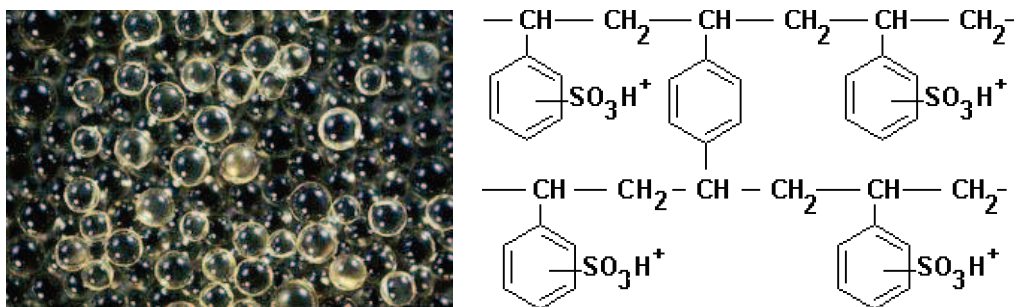
4.1.1.1.6. Les phases stationnaires

Les principaux matériaux de base sont la silice et la résine styrène-divinylbenzène [12].

La silice forme en solution des gels où des hydroxyles sont apparents. Ce sont ces hydroxyles qui sont responsables de la polarité de la silice et lui confèrent ses propriétés absorbantes.



La résine styrène-divinylbenzène est un réseau 3D sur lequel on peut greffer des "groupements fonctionnels", ionisés ou ionisables, susceptibles de capter ou céder un ion [18]. Suivant le signe de la charge du "groupement fonctionnel", on aura des résines cationiques (par exemple, la figure ci-après) ou anioniques.



Selon le mécanisme de séparation voulu, les phases stationnaires sont différentes [12] :

- En **chromatographie d'adsorption**, on utilise un adsorbant solide polaire du type silice ou alumine Al_2O_3 .
- En **chromatographie de partage** en phase normale, la phase stationnaire est faite de silice greffée de composés organiques polaires, alors qu'en phase inverse la silice est greffée de molécules organiques apolaires.

- En **chromatographie d'échange d'ions**, on utilise une résine ou la silice greffée de groupements acides ou alcalins (voir figure ...).
- En **chromatographie d'exclusion**, la phase stationnaire est un solide poreux dont la dimension des pores est voisine de celles des molécules à séparer.

4.1.1.1.7. Les détecteurs

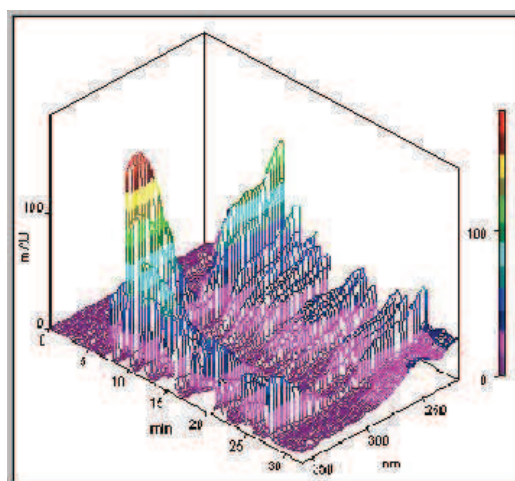
Les détecteurs ont pour rôle de suivre en continu la présence des composés dans la phase mobile au fur et à mesure de leur élution [17]. Ils doivent permettre une analyse quantitative. Parmi les diverses techniques de détection, la spectrométrie UV visible et la spectrométrie de masse sont les plus utilisées. Le spectromètre de masse qui permet une identification formelle des substances est d'une importance capitale en toxicologie.

Spectrométrie UV visible

Le spectromètre UV visible mesure l'absorption de la lumière par les différents composés à la sortie de la colonne [14]. Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut que :

- le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur d'onde accessible à l'appareil, et que son coefficient d'absorption λ soit suffisamment grand ;
- la phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie.

Une barrette de diodes est composée d'une série de photodiodes montées côte à côte sur un cristal de silicium [17]. Chaque diode est dédiée à la mesure d'une bande étroite du spectre. Les appareils à barrette de diodes donnent la lecture simultanée des intensités lumineuses sur tout le spectre et permettent l'obtention de chromatogrammes en trois dimensions.

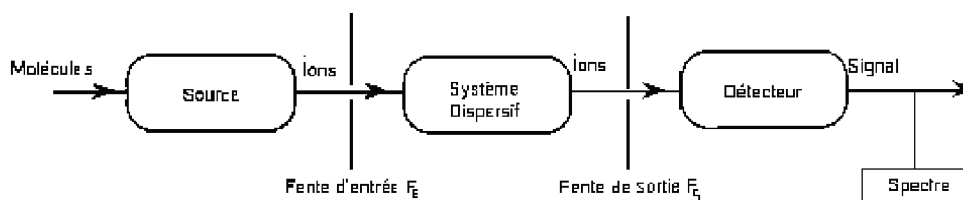


La totalité de la barrette est lue environ toutes les 10 millisecondes. L'utilisation de deux longueurs d'onde à la fois offre la possibilité d'en faire le rapport, ce qui donne un moyen d'identification du pic. Des mesures quantitatives peuvent également être réalisées. Grâce à l'informatique qui les accompagne, des stockages de données sont réalisés, permettant, par exemple, des comparaisons des spectres d'échantillons à analyser par rapport à des bibliothèques de spectres établies dans les mêmes conditions.

Spectrométrie de masse

Un spectromètre de masse se décompose en trois parties distinctes [19] :

- La source où a lieu l'ionisation des molécules et la fragmentation des ions.
- Le système dispersif qui assure la séparation des ions suivant leur rapport masse/charge.
- Le détecteur mesure l'abondance relative de chaque ion.

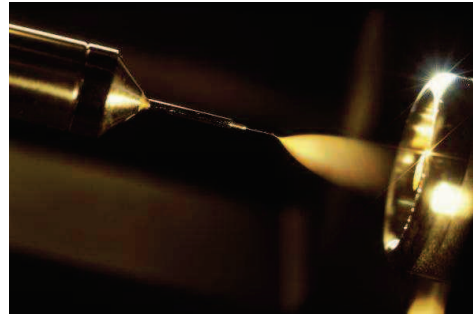
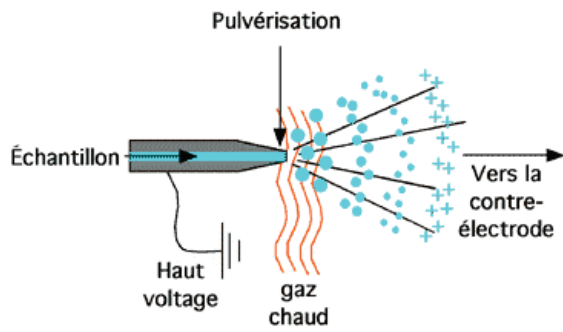


Source

Il existe de nombreux modes d'ionisation ; deux exemples ci-après.

Dans l'impact électronique, principalement utilisé en chromatographie en phase gazeuse, on utilise la chaleur dans un vide poussé pour faire perdre des électrons à un filament de tungstène ou de rhénium porté au rouge par un courant électrique. Ces électrons sont emportés par un champ magnétique induit par un aimant, ce qui cause la formation d'un faisceau d'électrons avec lequel les particules gazeifiées de l'échantillon à analyser entrent en contact. L'impact brise les molécules en petits fragments caractéristiques et les ionise.

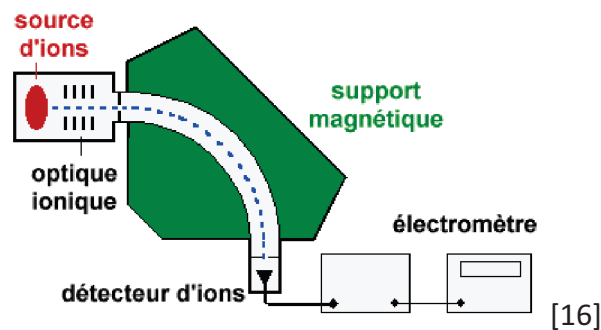
Dans l'électrospray, utilisé en chromatographie en phase liquide, l'échantillon est d'abord soumis à un fort champ magnétique pour en ioniser les molécules. Celles-ci sont pulvérisées dans la chambre d'ionisation sous la forme de microgouttes pleines d'ions, gouttes qui sont rapidement déshydratées par un courant de gaz chauffé. Le solvant disparaissant, les ions de même charge dans les gouttes finissent par se repousser, les faisant exploser en plusieurs gouttelettes plus petites. Le processus se répète jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de solvant du tout, laissant des ions "nus". Il s'agit d'une ionisation « douce » qui casse peu les molécules. Elle engendre des ions pseudomoléculaires généralement protonés ou déprotonés, parfois multichargés.



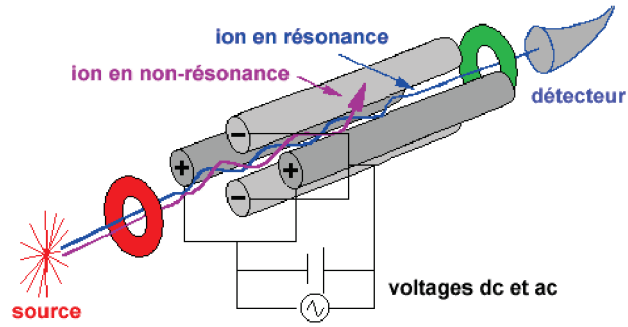
Système dispersif

Il existe plusieurs systèmes dispersifs, dont deux exemples ci-après [20] :

- La source d'ionisation peut être reliée à un tube analyseur magnétique. Les ions sont déviés par l'action du champ magnétique.

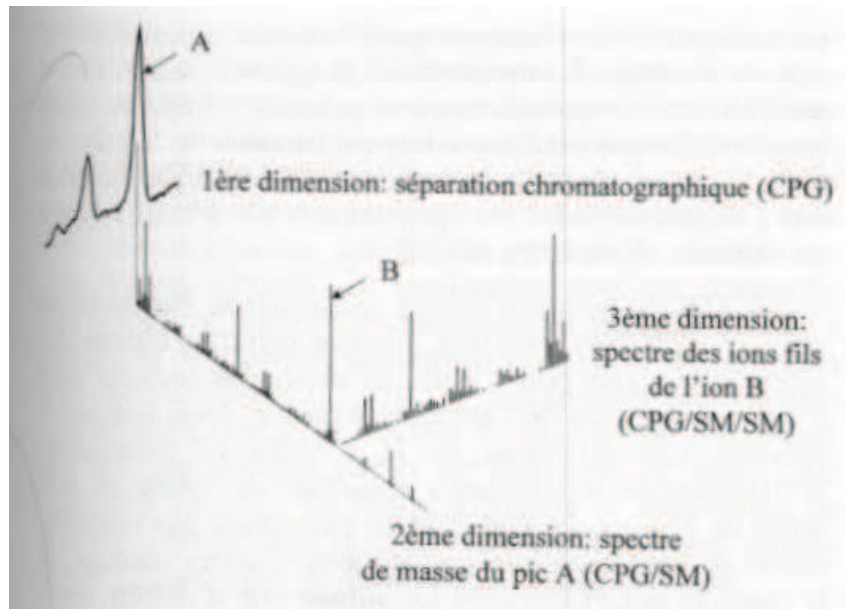
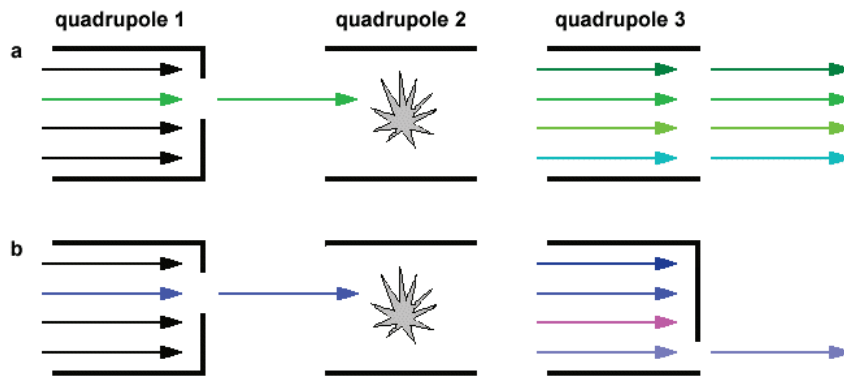


- Le quadropole consiste en quatre fils parallèles formant les arêtes d'un quadrilatère: deux sont positifs, deux négatifs. Un spectromètre avec quadropole utilise des champs électriques pour séparer les ions selon le rapport masse sur charge (m/z). Seuls les ions avec un ratio m/z particulier se rendent jusqu'au détecteur au bout du quadripole. Les autres sont déviés sur les fils. En variant la force et la fréquence des champs, différents ions sont détectés, nous donnant ainsi leur spectre de masse.



[16]

La spectrométrie de masse « en tandem » permet de sélectionner un ion par une première spectrométrie de masse, de la fragmenter dans une seconde, puis de sélectionner un ou plusieurs ions fragments dans une troisième.

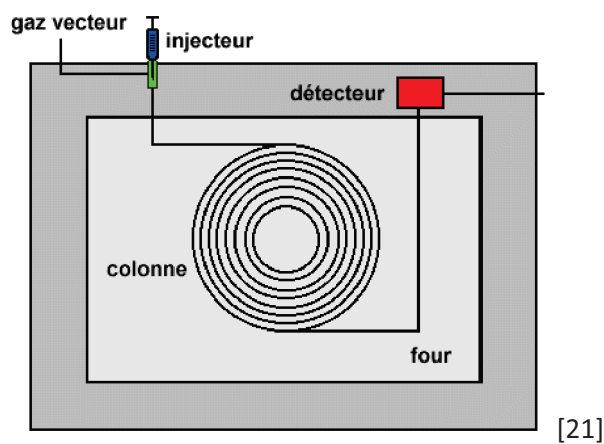


4.1.1.2. La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour les molécules présentes naturellement à l'état gazeux, ou rendues volatiles après dérivation, ainsi que pour tous les composés susceptibles d'être volatilisés par élévation de température [17].

Contrairement à la chromatographie liquide haute performance, la phase mobile ne présente aucune interaction avec les solutés. Le gaz vecteur sert uniquement de transport aux composés tandis que la séparation proprement dite s'effectue au contact de la phase stationnaire par la mise en jeu d'interactions.

L'appareillage utilisé en chromatographie en phase gazeuse est le suivant :



4.1.1.2.1. Gaz vecteur

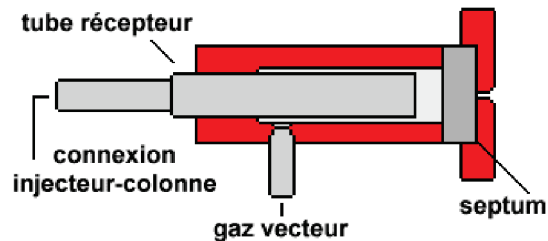
Le gaz vecteur doit répondre aux critères suivants : grande pureté, inerte vis-à-vis des composés à analyser, faible viscosité, conductibilité thermique compatible avec le système de détection. On peut utiliser l'azote, l'argon, l'hélium ou, très exceptionnellement, l'hydrogène. L'emploi de ce dernier peut se révéler dangereux à cause de son extrême explosibilité.

4.1.1.2.2. Système d'injection

C'est un dispositif permettant la vaporisation de l'échantillon (qu'il soit solide, liquide ou gazeux) et sa dispersion au sein du gaz vecteur ou son dépôt sur la phase stationnaire [12]. Il existe essentiellement deux techniques d'injection: la vaporisation directe (splitless), soit l'introduction dans la colonne d'une fraction de ce qui est injecté (split).

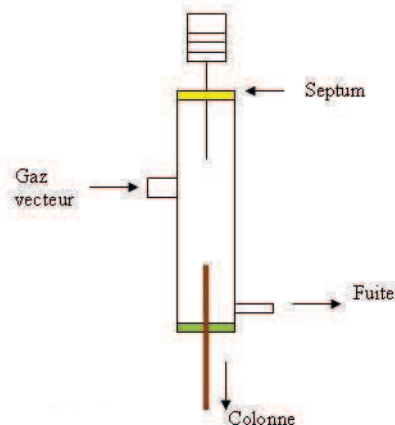
L'injecteur à vaporisation directe

L'échantillon est introduit dans la chambre d'injection et de vaporisation au travers d'une pastille en élastomère, les propriétés de dilatation de l'élastomère refermant le passage de l'aiguille après le retrait de celle-ci.



L'injecteur diviseur ou split/splitless

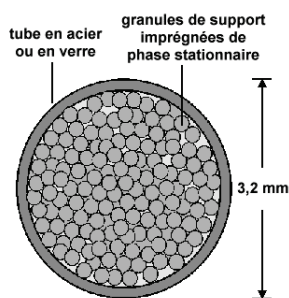
C'est l'injecteur le plus répandu [15]. Il peut fonctionner soit en injection directe sans division (splitless), soit en mode division (split). Avec l'injecteur split, le gaz vecteur est divisé en deux flux, dont l'un pénètre seul dans la colonne, l'autre s'échappant par un système de fuite, selon un rapport réglable. Avec l'injecteur splitless, la vanne de fuite est fermée pendant l'injection (de 30 secondes à 1 minute), le solvant et le soluté sont piégés en tête de colonne grâce à une faible température de four, devant être inférieure à la température d'ébullition du solvant. L'augmentation de la température du four permet ensuite d'éluer les composés et le solvant qui sort en premier.



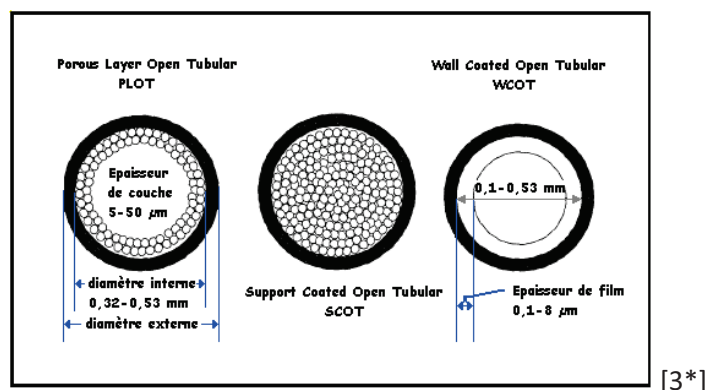
4.1.1.2.3. La colonne

Il existe deux groupes de colonnes, selon leurs dimensions [17] :

- les colonnes remplies, les plus anciennes, en acier inoxydable ou en verre ont une longueur variable entre 1 et 4 m et un diamètre intérieur compris entre 1 et 4 mm.



- Les colonnes capillaires, les plus utilisées actuellement, sont en silice fondue, ont une longueur de 10 à 60 m et un diamètre compris entre 0,1 et 0,53 mm. On distingue les PLOT (Porous Layer Open Tubular) où la phase stationnaire est un solide poreux non imprégné, les SCOT (Support Coated Open Tubular) où la phase stationnaire est un solide imprégné, et les WCOT (Wall Coated Open Tubular) dont la paroi est recouverte d'un film liquide greffé ou non.



4.1.1.2.4. Les phases stationnaires

Les phases stationnaires solides sont constituées de petites particules de granulométrie très homogène [17]. Elles comprennent :

- les tamis moléculaire (cristaux d'aluminosilicates) qui retiennent les molécules en fonction de leurs dimensions dans leurs micropores, lesquelles se détachent ensuite lors d'une élévation de température
- des polymères poreux type Porapak (polymérisation de vinyl-éthylbenzène en présence de divinyl-benzène), qui conviennent pour la séparation de composés polaires à points d'ébullition élevés tels que les alcools ou amines.

Les phases stationnaires liquides, plus largement utilisées, sont :

- dans le cas des colonnes remplies, imprégnées sur un support solide, le plus souvent à base de silice (Chromosorb), de grande stabilité thermique et inerte
- dans le cas des colonnes capillaires, déposées sous forme de film.

Elles peuvent être réparties en quatre grands groupes :

- polyesters de glycols, phase polaire
- polyéthers de glycols, phase polaire
- silicones (polysiloxane), phase de polarité variable
- carbures saturés, phase apolaire.

4.1.1.2.5. Four

Le four doit posséder une excellente stabilité thermique [17]. L'homogénéité de la température est assurée par un système de ventilation, sous le contrôle d'un programmeur de température contrôlant les températures initiale et finale, les durées de chaque palier, ainsi que la programmation de température qui peut varier de 0,1 à 120°/min. L'analyse peut donc se dérouler soit en mode isotherme, soit en programmation de température.

4.1.1.2.6. Détecteurs

La gamme des détecteurs disponibles en chromatographie en phase gazeuse est très étendue, beaucoup plus large qu'en chromatographie liquide haute performance [17]. Le développement des colonnes capillaires en silice fondue, en permettant le couplage direct de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse, a conduit au succès du couplage CPG-SM.

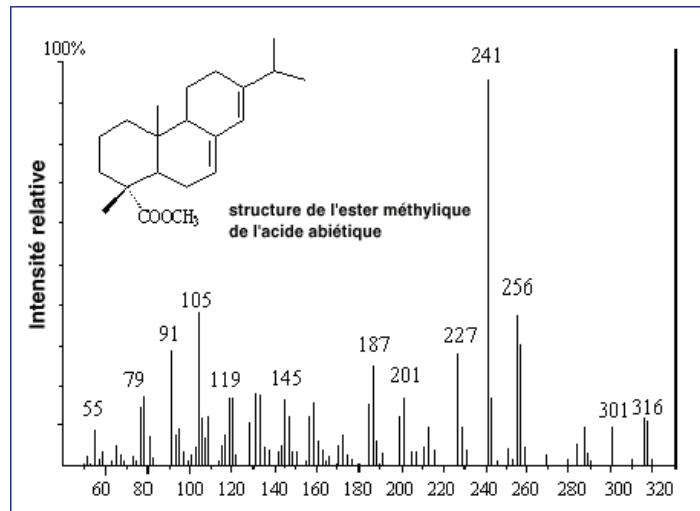
Dans le couplage CPG-MS, le spectromètre de masse peut être utilisé selon deux modes différents d'utilisation :

- en mode qualitatif, permettant l'obtention du spectre de masse de chacun des solutés chromatographiés et leur identification
- en mode quantitatif, fondé sur son utilisation comme détecteur spécifique d'ions caractéristiques choisis dans le spectre de masse.

Analyse qualitative

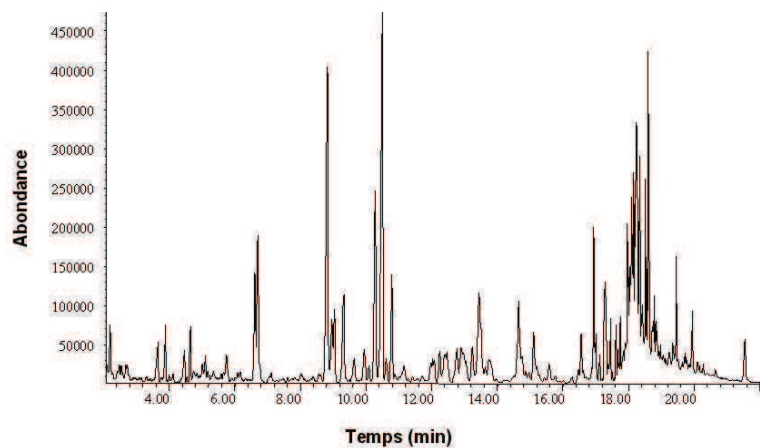
Dans ce mode de fonctionnement, le spectre de masse de l'effluent chromatographique est mesuré périodiquement, généralement toutes les secondes, voire moins (200ms).

L'analyse qualitative d'un soluté s'effectue par l'étude de son spectre de masse, soit en interprétant les ions issus de la fragmentation de la molécule qui donnent des renseignements structuraux capables de conduire à son identification, soit en le comparant à ceux de bibliothèques stockées dans l'informatique de l'appareil.



Analyse quantitative

Dans ce cas, l'analyseur de masse est réglé de manière à ne filtrer que certains ions choisis dans le spectre de masse des substances à analyser ; il s'agit de la méthode par Sélection d'Ions Multiples (SIM). On obtient ainsi des chromatogrammes d'ions pour lesquels la surface des pics est intégrée. Il est possible d'utiliser une molécule de la même espèce chimique ou identique à celle à doser, mais marquée par un isotope, comme étalon interne, pour améliorer la précision et la justesse des résultats. Il est ainsi possible de quantifier la cocaïne en utilisant la cocaïne-d₃.



4.2. Méthodes d'analyse des éléments

4.2.1. Spectrométries d'absorption et d'émission atomiques

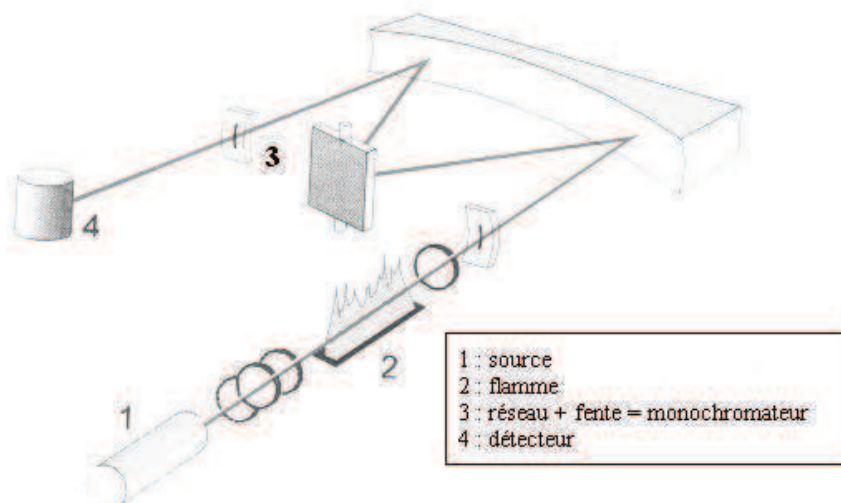
Les spectrométries d'absorption et d'émission atomiques permettent la détection et la quantification de la grande majorité des éléments de la classification périodique [17]. Elles mettent en jeu des atomes libres et à l'état de vapeur, ce qui a deux conséquences :

D'une part, les dispositifs d'analyse doivent comporter un système permettant de produire une vapeur atomique à partir de l'échantillon. Les différentes techniques sont d'ailleurs classées selon ce système.

D'autre part, la destruction des molécules est inévitable pour obtenir des atomes libres. Cela étant regrettable parfois, certains dispositifs peuvent être ajoutés en amont pour séparer les molécules d'intérêt.

4.2.1.1. Spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme (SAAF)

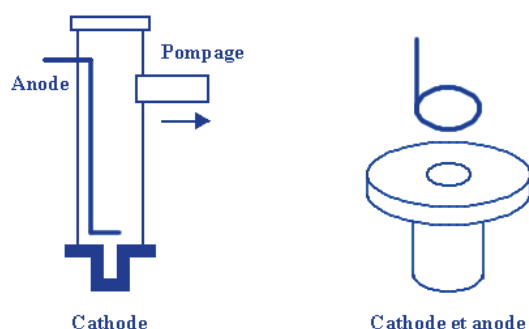
En SAAF, l'échantillon liquide est introduit sous forme d'aérosol dans une flamme [17]. Lors de la traversée de celle-ci, les atomes à l'état fondamental vont absorber le rayonnement spécifique émis par une lampe dont la cathode creuse est constituée par l'élément à doser. La mesure de cette absorption à la longueur d'onde caractéristique de l'élément, rapport des intensités incidente et transmise, est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément à doser et permet de déterminer sa concentration dans la solution par rapport à la gamme de calibration.



Spectrophotomètre d'absorption atomique

4.2.1.1.1. Source

Il s'agit le plus souvent d'une lampe à cathode creuse [22]. Schématiquement, la lampe à cathode creuse se présente sous la forme d'un tube de 20 à 30 cm de long et de 3 cm de diamètre. A une extrémité se trouve une fenêtre de quartz dont l'étanchéité est assurée par un joint torique. A l'autre extrémité se trouve la cathode constituée par l'élément à doser. L'étanchéité étant cette fois obtenue grâce à un joint d'indium. L'anode est un fil de tungstène se terminant en anneau et distante d'un à deux millimètres de la cathode. L'ensemble est pompé en vide secondaire pendant plusieurs heures puis rempli de gaz néon sous pression de quelques millimètres mercure, puis scellé.



Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. Il s'agit de photons émis à une longueur d'onde caractéristique de l'élément.

4.2.1.1.2. Nébuliseur

L'échantillon à analyser est en solution [23]. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et est pulvérisée à la sortie en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur. Le rendement d'un nébuliseur est faible, voisin de 10%.

4.2.1.1.3. Brûleur

Le brûleur à fente est alimenté généralement par un mélange air/acétylène ou air/protoxyde d'azote [17]. Dans la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé ; il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. Dans le brûleur, 90% des

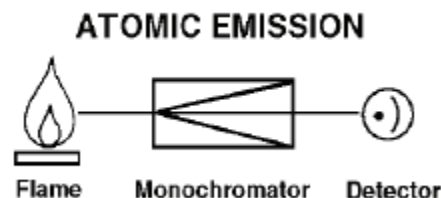
atomes seront à l'état fondamental, alors que 10% d'entre eux seront excités. Le rendement global de ce mode d'analyse (nébulisateur + brûleur) est donc voisin de 90% de 10%, soit 9%.

4.2.1.1.4. Monochromateur

Le monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'onde [17]. Un photomultiplicateur permet la transformation de l'énergie lumineuse en courant électrique mesurable.

La technique de SAAF est encore très répandue, grâce à son prix relativement faible, sa grande simplicité d'emploi et sa rapidité [17]. Elle est plus sensible que la spectrophotométrie d'émission atomique, mais sa sensibilité ne permet de doser que quelques éléments à des concentrations de l'ordre du ppm dans les milieux biologiques (Ca, Fe, Mg, Li, Cu, Zn). De plus, elle consomme un grand volume d'échantillon et est monoélémentaire. Pour ces dernières raisons, elle est souvent remplacée par des techniques comme la spectrométrie d'absorption électrothermique (SAAET) ou la spectrométrie d'émission atomique en plasma couplé induit (ICP).

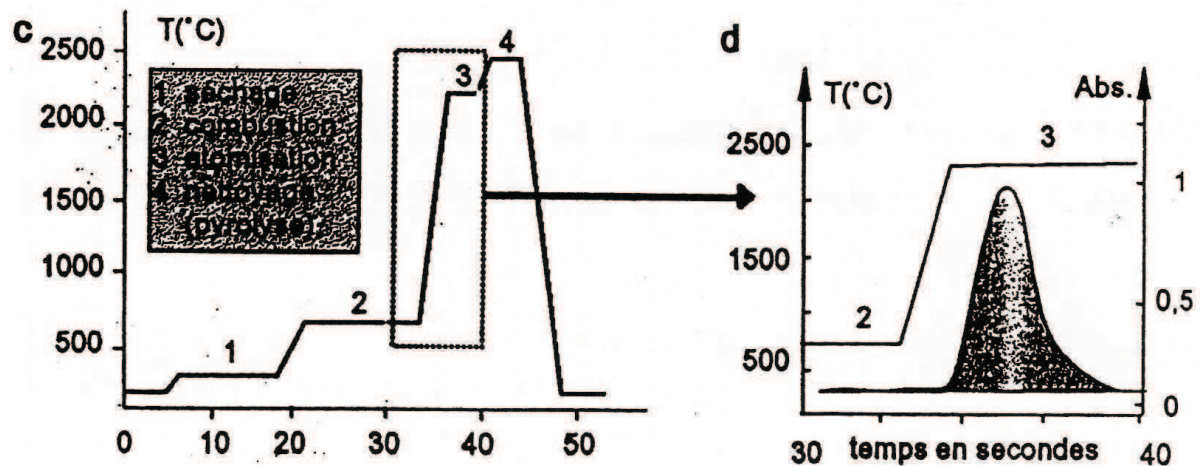
4.2.1.2. Spectrométrie d'émission atomique en mode flamme (SEAF)



En SEAF, on n'utilise pas de source lumineuse, contrairement à la SAAF [17]. On s'intéresse au spectre d'émission des atomes à l'état excité qui retournent à l'état fondamental en émettent en photon. Ainsi en procédant à une analyse spectrale par rotation du réseau du monochromateur, on repère les photons émis donc les éléments présents dans l'échantillon. L'émission de flamme est principalement une méthode d'analyse quantitative. Selon le raisonnement écrit ci-dessus, le rendement global de ce mode d'analyse est de 10% de 10%, soit 1%. Le phénomène d'émission n'est utilisable que pour quantifier les éléments présents en quantité assez importants dans les milieux biologiques : Na, K, et Li.

4.2.1.3. Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAET)

Le principe de la SAAET est le même que celui de la SAAF mais le brûleur est remplacé par un four en graphite chauffé par effet joule [17]. L'analyse est ici discontinue contrairement à la SAAF. Toutes les étapes de l'introduction de l'échantillon jusqu'à l'atomisation (pendant laquelle se fait la lecture) sont contrôlées en température grâce à la programmation d'étapes successives : la désolvatation (90-200°C), la pyrolyse (300-700°C) et la minéralisation (500-1300°C), l'atomisation (1000-2900°C) et le nettoyage du four (2700-2900°C). La pyrolyse et la minéralisation ont pour but d'éliminer le maximum de composés de la matrice afin de limiter les absorptions non spécifiques lors de l'atomisation ; la difficulté majeure étant de réduire celles-ci en limitant au maximum les pertes de l'analyte. Les paramètres de température et de durée sont programmés par l'analyste en fonction de chaque élément et de chaque milieu analysé.



Bien qu'étant beaucoup plus sensibles et moins exigeants sur la taille de l'échantillon que les atomiseurs de flamme, les atomiseurs électrothermiques n'en gardent pas moins une incertitude relative plus grande. À cela s'ajoute la lenteur de l'expérimentation due aux manipulations nécessaires pour limiter les problèmes d'interférences.

En effet, les phénomènes qui interviennent dans un four en graphite sont complexes et d'autres espèces (vapeur d'atomes libres, molécules non dissociées, fumées, particules) dans le four sont susceptibles d'absorber une partie du rayon incident entraînant une surestimation de l'absorption due à l'élément à doser ; c'est l'absorption non spécifique.

Il existe deux systèmes de correction de fond permettant de mesurer les absorptions non spécifiques :

- **Lampe à deutérium** : On utilise une lampe au deutérium qui émet un spectre continu assez intense dans l'UV (entre 190 et 500 nm) et on mélange les faisceaux des lampes D₂ et de la

lampe à cathode creuse de l'élément à doser qui vont traverser alternativement le four graphite. Lorsque l'échantillon reçoit le rayonnement de la D_2 , l'absorption est due presque exclusivement au fond non spécifique. En revanche, le rayonnement issu de la cathode creuse sera absorbé à la fois par le fond et par l'élément à doser, puisque toute l'énergie est concentrée sur la longueur d'onde d'analyse spécifique. La cathode creuse mesure donc l'absorption totale et la D_2 , l'absorption non spécifique. La différence entre les deux permet d'obtenir l'absorption spécifique.

- **Effet Zeeman** : C'est le mode de correction le plus répandu actuellement [24]. Par application d'un champ magnétique de l'ordre du tesla, on sépare la raie d'absorption en plusieurs raies polarisées. En ajoutant un polariseur orienté convenablement sur le trajet optique, on peut effacer une de ces raies. Le bruit de fond n'est pas affecté par le champ magnétique. Il suffit alors de faire une mesure avec polariseur et de retrancher le résultat à celui de la mesure sans polariseur. On obtient alors une absorption provenant du seul analyte.

Pour corriger l'effet de matrice (interférence des espèces entourant l'élément à doser), on peut utiliser la **méthode des ajouts dosés**. Cette méthode consiste en l'ajout de substances de référence (étalons). Des solutions sont préparées en augmentant la quantité d'étalon ajoutée à l'inconnu, après chaque mesure du signal. On obtient un graphique sur lequel le signal est porté en fonction de la concentration finale de chacune de ces solutions.

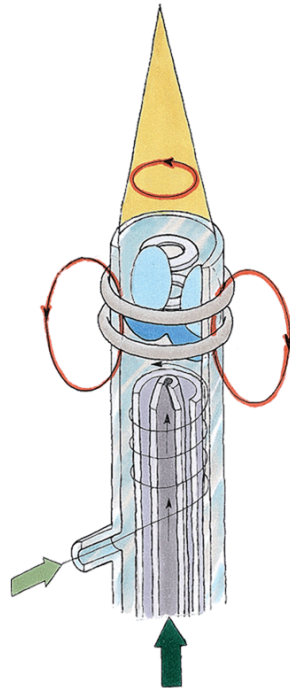
Pour les raisons évoquées ci-avant, on restreint généralement l'emploi du four en graphite au dosage d'éléments à la concentration de l'ordre du ppb dits ultra-traces, présents dans le sang à des concentrations de l'ordre de 2 à 20 nmol/L.

4.2.1.4. Spectrométrie d'émission atomique en plasma induit couplé à un détection optique: ICP-optique (ICP-AES)

Le principe est identique à celui de la spectrométrie d'absorption thermique en mode flamme, mais cette dernière est remplacée par un plasma d'argon, source thermique beaucoup plus énergétique [17].

Le plasma est généré dans une torche. Celle-ci est constituée de trois tubes concentriques : l'injecteur central qui véhicule l'aérosol jusqu'à la base du plasma, le tube intermédiaire et le tube externe, tous les deux en quartz. Un flux d'argon à très haut débit (20L/min) circule entre le tube intermédiaire et le tube externe. Il crée le plasma et refroidit le tube externe en isolant du plasma qui est à une température voisine de 7000°C. L'extrémité de la torche

est placée à l'intérieur des spires d'une bobine d'induction produisant un champ électromagnétique à haute fréquence ; c'est à ce niveau que se forme le plasma.

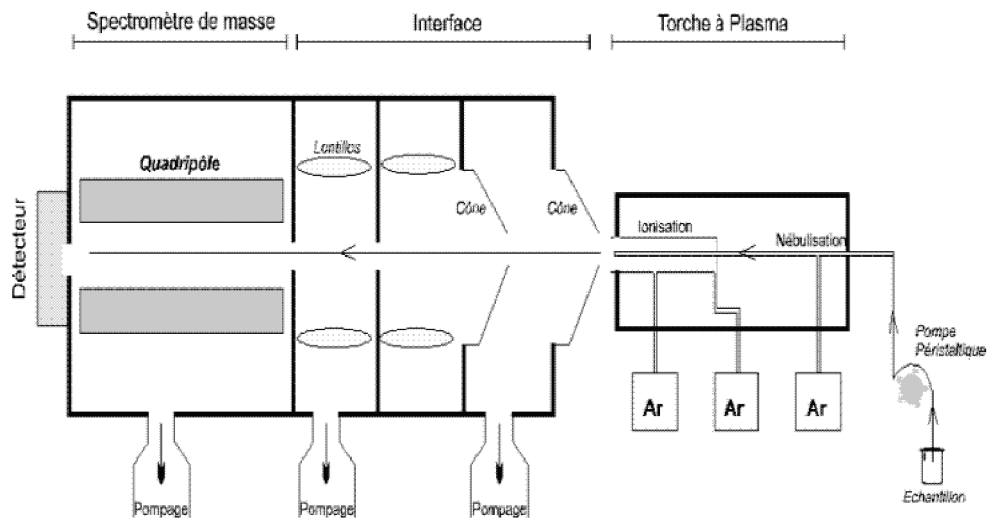


Une partie du rayonnement photonique émis par le plasma est focalisé grâce à une lentille dans le système optique. Le faisceau arrive sur un réseau qui permet de séparer les différentes longueurs d'onde. La lumière est ensuite captée par le détecteur.

Il existe deux types de détecteurs : les photomultiplicateurs (PM) qui ne permettent qu'une lecture à la fois et les capteurs CCD (Coupled Charge Device) qui analysent l'ensemble du spectre. Dans le cas des photomultiplicateurs, deux configurations sont possibles : les spectromètres séquentiels sont équipés d'un seul PM mais possèdent un réseau mobile permettant d'accéder séquentiellement à n'importe quelle longueur d'onde ; les spectromètres simultanés ont un réseau fixe mais possèdent autant de PM que de longueurs d'onde à analyser.

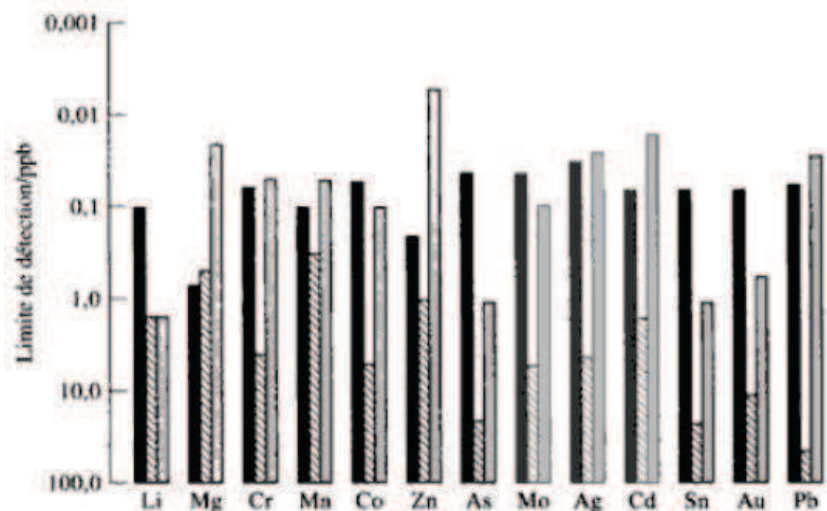
4.2.1.5. Spectrométrie de masse en plasma induit couplé à un détecteur de masse (ICP-MS)

L'ICP-MS est constituée de l'association entre un plasma d'argon induit par couplage et un spectromètre de masse [17]. Comme vu précédemment, le rôle du plasma est de désolvater, dissocier et atomiser l'échantillon ; et le spectromètre de masse a pour tâche de séparer les différents ions présents et de sélectionner spécifiquement l'analyte afin de l'envoyer sur le détecteur.



L'ICP-MS est la technique la plus récente et aussi celle qui connaît le développement le plus rapide, comme en témoignent le nombre de publications d'applications et le nombre d'ICP-MS acquis par de nombreux hôpitaux français ou par plusieurs laboratoires d'analyses médicales privés.

L'une des propriétés les plus intéressantes de l'ICP-MS est sa limite de détection, meilleure que celles des méthodes optiques [25]. Cette limite est meilleure que celle de la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. La technique ICP-MS a l'avantage d'être rapide et d'effectuer l'analyse simultanée de plusieurs éléments.



Comparaison des limites de détections de certains éléments en ICP-MS (barres en noirs), en ICP-AES (barres hachurées), et en SAAET (barres grises). Les concentrations sont exprimées en ppb ($\mu\text{g/L}$) sur une échelle logarithmique.

La difficulté de l'IC-MS réside dans l'interface entre le plasma, chaud et à pression atmosphérique, et le spectromètre, froid et sous vide. Une chambre de pompage différentielle dans laquelle règne un vide modéré permet de passer de la pression atmosphérique au vide.

5. Evolution de l'expertise toxicologique

5.1. Erreurs des experts dans l'affaire Marie Besnard

On retient de l'affaire Marie Besnard un manque de rigueur et un certain nombre d'erreurs de la part des experts requis par les autorités judiciaires, dans l'identification et la conservation des scellés, dans leurs analyses, ainsi que dans leur interprétation, auxquelles il faut ajouter un non-respect de la procédure judiciaire[26].

Sur ce sujet, Serge Garde a recueilli dans l'ouvrage « Interdit de se tromper » les propos du docteur Roger Le Breton [27]:

« Personne ne fut satisfait [de l'acquittement de Marie Besnard], les uns estimant qu'elle était coupable, et elle-même considérant qu'elle aurait pu être déclarée innocente. De cette regrettable affaire, il faut tirer plusieurs enseignements. [...] Il est indispensable de choisir des experts compétents. Cela paraît une évidence, et pourtant... Deuxièmement, si les experts sont compétents, encore faut-il qu'ils expérimentent les méthodes dans les conditions adéquates. Puis, qu'ils confirment leurs résultats par une autre méthode également prouvée. L'échec des premières analyses condamnait les suivantes, puisque les règles pour effectuer des prélèvements n'avaient pas été respectées et aucune série bis de vestiges cadavériques n'avait été conservée aux fins d'une contre-expertise valable. Les produits d'une réexhumation ne sont plus fiables. Le deuxième choix de la brochette d'experts paraissait donner toutes les garanties. On ne pouvait pas réunir plus de titres. Malheureusement, ces hommes étaient trop éminents pour disposer de temps. Ils ont suivi sporadiquement l'affaire, trop occupés pour effectuer personnellement toutes les opérations de l'expertise. Puis, quand la justice s'est émue du délai d'exécution, ils ont rassemblé précipitamment les éléments épars des travaux de leurs collaborateurs et les ont faits coïncider en prenant quelques libertés avec les résultats expérimentaux et sans jamais remettre en cause la mauvaise qualité des matériaux analysés. La grande erreur des trois experts chimistes fut d'interpréter médicalement les teneurs en arsenic trouvées dans les rogatons cadavériques comme si elles provenaient d'organes frais. »

Pour empêcher que cette dernière erreur ne se reproduise lors d'une autre affaire, le garde des Sceaux a adressé aux procureurs généraux, le 4 mai 1954, la circulaire suivante :

« Il est évident qu'il ne saurait être demandé à un expert chimiste de se prononcer sur une question qui relève uniquement de la science médicale, et qu'ainsi, dépassant sa mission cet expert émet un avis dans une matière qui échappe à sa compétence, aucune valeur ne saurait lui être attribuée. »

5.2. L'expertise toxicologique aujourd'hui

Les obligations en matière de pratiques de laboratoires se sont multipliées au fil des années. Aujourd'hui, la qualité des prélèvements et l'excellence analytique sont les maîtres mots.

5.2.1. Recommandations sur les prélèvements

Depuis plus de 10 ans, les toxicologues experts et les médecins légistes publient des recommandations de bonnes pratiques pour les prélèvements [28].

Il convient, et surtout dans le cadre des affaires criminelles, de réaliser les prélèvements en double pour permettre une éventuelle contre-expertise. Ces échantillons doivent être scellés, puis immédiatement conservés au froid (+4°C ou -20°C), à l'exclusion des cheveux qui sont conservés au sec, à température ambiante. Chaque prélèvement doit être identifié, avec une étiquette, comportant nom et prénom du sujet, date de l'autopsie, numéro d'ordre interne au service de toxicologie et nature exacte du prélèvement (le mélange de viscères est à proscrire).

A l'exception des flacons pour alcoolémie (9 mois à +4°C) et pour les stupéfiants (1 an à -20°C), les textes ne prescrivent aucune limitation de durée de conservation.

5.2.1.1. Prélèvements autopsiques

Ces prélèvements sont effectués dans le cadre d'une réquisition émanant du procureur de la République ou d'une ordonnance de commission d'expert par juge d'instruction [28].

Sept prélèvements sont obligatoires :

- **le sang cardiaque**, disponible en grande quantité pour les analyses qualitatives
- **le sang périphérique**, disponible en petite quantité pour les dosages.

Le sang est la matrice biologique la plus importante pour le toxicologue. Les résultats quantitatifs peuvent permettre une interprétation quant au niveau d'imprégnation du sujet pour un xénobiotique donné (infrathérapeutique, thérapeutique, toxique, potentiellement léthal) et donc d'apprécier son imputabilité sur la survenue du décès, s'il s'agit de sang périphérique.

- **l'urine**, généralement présente en quantité importante. Les analyses urinaires permettent d'appréhender le moment de la dernière exposition à un xénobiotique par la mesure de ses métabolites. Si ceux-ci sont présents en grandes concentrations, le délai entre exposition et

prélèvement peut être considéré comme long. Au contraire, des faibles concentrations de métabolites suggèrent un décès rapide après l'administration du xénobiotique.

- **l'humeur vitrée**, permettant notamment de confirmer une alcoolémie, puisque le rapport des concentrations en éthanol vitré/sang est sensiblement constant et égal à 0,80.

- **les cheveux**, seuls marqueurs des expositions répétées ou chroniques. L'analyse des cheveux permet donc d'établir le profil de consommation d'un xénobiotique à long terme ; elle est complémentaire à celle du sang et de l'urine.

- **le contenu gastrique**, qui permet d'objectiver la voie d'introduction du toxique dans l'organisme. Des concentrations massives dans le contenu gastrique sont très en faveur d'une administration orale. Des concentrations importantes peuvent également s'observer lors d'une administration intra-nasale (héroïne, cocaïne ...) ou sublinguale (buprénorphine).

- **le tissu pulmonaire**, qui, en cas de décès rapide par inhalation de substance volatile (gaz lacrymogène, gaz suffocant...), permet d'évaluer l'incidence de l'exposition sur la survenue du décès.

D'autres prélèvements sont facultatifs : la bile, les viscères, les écouillons naso-pharyngés et les liquides de putréfaction.

5.2.1.2. Prélèvements chez le vivant

Voici, ci-après, des recommandations établies dans deux exemples d'affaires.

Sécurité routière

Dans le cadre d'une conduite automobile sous influence d'un xénobiotique, l'analyse toxicologique d'un échantillon de sang prélevé sur le sujet représente la preuve indiscutable de l'exposition [28]. Seule une analyse sanguine, pratiquée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, peut être rendue à un magistrat.

Soumission chimique

La soumission chimique est définie par l'Afssaps comme l'administration à des fins criminelles (viol, actes de pédophilie) ou délictuelles (violences volontaires, vol) de substances psycho-actives à l'insu de la victime [29].

Trois prélèvements doivent être réalisés de façon systématique, en double :

- du sang veineux, prélevé exclusivement dans tube EDTA (acide éthylène diamine tétracétique, pour éviter la formation in vitro de GHB)

- des urines, dont l'un sera conservé à l'abri de la lumière (pour éviter la dégradation du LSD)
- des cheveux, coupés au ras du cuir chevelu, au niveau du vertex postérieur.

KIT DE PRELEVEMENT CHEVEUX

Date du prélèvement : 24 octobre 2005
 Préleveur : CIRITTELE Vincent
 Intéressé(e) : Oui Non
 Longueur (cm) : 9
 Traitement cosmétique : oui non

Signature: [Signature]

Une feuille de liaison entre le clinicien réalisant la prise en charge médico-légale et le toxicologue est très souhaitable. Cette fiche doit comporter l'heure supposée des faits, le moment des prélèvements, le(s) traitement(s) habituel(s) de la victime (en particulier si elle utilise des hypnotiques le soir) et son éventuel traitement (sédatif, anxiolytique ...) depuis les faits.

5.2.2. L'expertise toxicologique de référence

Le 4 août 2006, sur proposition de la Compagnie nationale des biologistes et analystes experts (CNBAE), les autorités judiciaires ont introduit l'expertise toxicologique de référence [30]. Ce référentiel correspond à la liste minimale des analyses imposées à l'expert toxicologue ainsi que leur tarification.

Sur cette base imposée, les laboratoires de toxicologie médico-légale établissent leur plan d'analyses :

1. Recherche d'alcools et substances volatiles (acétone, éther, dichlorométhane...) dans le sang et/ou urines par chromatographie gazeuse
2. Recherche des poisons de l'hémoglobine (carboxyhémoglobine HbCO, méthémoglobine MetHb) dans le sang par CO-oxymétrie
3. Dépistages rapides de familles par immunoanalyse dans les urines et/ou le plasma
Familles de drogues : amphétamines, cannabis, cocaïne, opiacés (métabolite de l'héroïne), méthadone et EDDP (2-éthylidène-1,5-diméthyl-3,3-diphénylpyrrolidine), buprénorphine
Familles médicamenteuses : barbituriques, benzodiazépines, antidépresseurs tricycliques
4. Dosages de médicaments par immunoanalyse dans le plasma et/ou les urines : digoxine, digitoxine (plasma uniquement), paracétamol, propoxyphène, salicylés

5. Dépistage très large (120 000 substances) par spectrométrie de masse dans le plasma, le sang, les urines, et parfois le contenu gastrique ou la bile, par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-MS)
6. Dépistage large (1000 substances) par chromatographie liquide haute performance couplé à une barrette de diodes (CLHP-BD), dans le plasma, le sang, les urines, et parfois le contenu gastrique
7. Dosage des différentes substances identifiées (médicaments, drogues, substances diverses) dans le plasma, le sang, les urines :
 - Médicaments par CLHP-BD ou CLHP-SM/SM
 - Drogues : amphétaminiques, cocaïniques, et opiacés par LC-MS/MS / cannabis par GC-MS
8. En fonction du contexte, ou en cas de négativité de l'analyse toxicologique :
 - Cyanures dans les incendies par HPLC, CLHP-SM/SM, fluorimétrie
 - Métaux : As, Pb, Hg, Tl, ... par ICP-MS
 - Pesticides par GC-SM/SM et CLHP-SM/SM
 - Autres : hémoglobine glyquée (HbA1c)

5.2.3. Accréditation des laboratoires de toxicologie et reconnaissance de compétence des experts

Les conditions de l'expertise évoluent avec les règles européennes du procès équitable qui introduisent la notion du contradictoire pour la défense du citoyen [31]. Les parties peuvent ainsi saisir les responsables de la procédure et remettre en cause par exemple l'aspect analytique ou l'interprétation qui est faite de résultats dans le cadre d'une expertise. La notion de certification de l'expert lui-même devient donc très importante pour les avocats, les assurances ou pour la justice elle-même.

Actuellement en France, l'expert est inscrit sur une liste d'experts ce qui est différent d'autres pays européens comme par exemple en Scandinavie où il existe un seul laboratoire national qui réalise toutes les expertises toxicologiques. En France la justice ne s'attache pas encore à savoir si un laboratoire dans lequel est réalisée une expertise est accrédité ou non, en revanche les avocats et assurances commencent à s'y intéresser. La France est le seul pays d'Europe où il n'existe pas encore de certification individuelle de l'expert. Mais la Société Française de Toxicologie Analytique (SFTA) peut délivrer depuis 2011 une reconnaissance de compétence en toxicologie médico-légale.

5.2.3.1. Accréditation des laboratoires de toxicologie

L'accréditation des laboratoires de toxicologie médico-légale, qui s'inscrit dans le cadre général de celle des laboratoires de biologie médicale, où exercent des experts de justice constitue non seulement une reconnaissance mais également un critère incontournable pour la justice.

La Compagnie Nationale des Biologistes et Analystes Experts (CNBAE) a émis des critères pour solliciter une inscription dans différentes rubriques [32].

Par exemple, les critères retenus pour la rubrique « toxicologie-pharmacologie », adoptés le 21 janvier 1998, sont les suivants :

A- Titres et diplômes

Etre docteur en pharmacie ou docteur en médecine ou docteur ingénieur ou avoir un DEA de chimie. Avoir, en plus et obligatoirement, une spécialisation en toxicologie analytique.

B- Matériel

Disposer au moins de :

- un automate d'immunoanalyse
- un chromatographe en phase liquide haute pression couplé à un détecteur à barrette de diodes
- un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse
- un chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme
- des moyens de conservation et de congélation des prélèvements permettant d'assurer également la sécurité des scellés.

C- Formation continue

Etre membre de sociétés savantes ayant trait à l'analyse, la toxicologie, la médecine légale (SFTA, Société de Médecine Légale de France, The International Association of Forensic Toxicologists, Society Of Forensic Toxicologists, par exemple) et de participer à leurs travaux.

Il est souhaitable d'être titulaire d'au moins 5 publications en toxicologie analytique médico-légale et de 5 communications à des congrès de toxicologie analytique.

Le candidat devra avoir pratiqué la toxicologie médico-légale pendant au moins 3 ans : ceci devra être attesté par un garant, lui-même expert dans la discipline revendiquée. Au bout de cette période, l'expert devra démontrer qu'il maîtrise parfaitement les domaines suivants :

- Recueil et conservation des prélèvements
- Identification et quantification des toxiques
- Interprétation et résultats port-mortem
- Pharmacologie et toxicologie fondamentale.

D- Résultats aux contrôles de qualité

Avoir participé à des contrôles externes de qualité qualitatifs et quantitatifs (organisés par exemple par la Société Française de Toxicologie Analytique ou d'autres sociétés savantes européennes ou américaines) portant sur la recherche de médicaments, de stupéfiants ou de toute autre catégorie de toxiques dans le sang et l'urine, au moins trois fois par an et avoir obtenu pendant trois années consécutives la certification de l'organisateur, sans avoir trouvé de faux positifs.

E- Savoir ne pas dépasser le champ de ses compétences

5.2.3.2. Reconnaissance de compétence en toxicologie médico-judiciaire

Depuis 2011, la reconnaissance de compétence en toxicologie médico-judiciaire peut être attribuée par la Société Française de Toxicologie Analytique (SFTA) sur la base du volontariat [33].

Quatre conditions sont requises :

- Remplir les critères d'éligibilité
- Remettre un dossier complet
- Réussir à l'examen écrit et à l'examen oral
- Payer 200€ au trésorier de la SFTA pour frais de dossier

Le Conseil d'évaluation des compétences de la SFTA a pour charge d'évaluer la recevabilité des dossiers de candidatures et de mettre en place les examens.

5.2.3.2.1. Critères d'éligibilité

- Etre membre de la SFTA à jour de cotisation
- Ne pas avoir fait l'objet de sanction relative à l'éthique
- Avoir au minimum une expérience pratique de 5 ans en laboratoire d'analyses de biologie humaine (vivant et/ou post mortem)

- Etre titulaire d'un doctorat d'université (type PhD) et avoir 5 ans de pratique médico-judiciaire ou être titulaire d'un diplôme de type Master 2, DEA, DESC ou DESS en chimie analytique, pharmacologie, toxicologie ou criminalistique et avoir 8 ans de pratique médico-judiciaire.
- Avoir rédigé personnellement et avoir signé ou co-signé au moins rapports d'expertises judiciaires ou avoir rédigé personnellement et avoir signé ou co-signé au moins 20 rapports d'avis dans le domaine de la toxicologie médico-judiciaire.
- Avoir rédigé au moins 5 publications indexées MedLine sur un sujet de toxicologie médico-judiciaire, dont au moins 3 comme premier ou dernier auteur.
- Participer régulièrement au congrès de la SFTA (base de 3 congrès en 5 ans).
- Avoir présenté au moins 5 communications orales ou affichées lors d'un congrès, dont au minimum 2 au niveau international.

5.2.3.2.2. Dossier de candidature

Le dossier de candidature doit mettre en évidence :

- les connaissances du candidat dans plusieurs domaines comme la biologie humaine, les prélèvements chez le vivant et prélèvements d'autopsies, la pharmacodynamie et pharmacocinétique, la toxicologie analytique...
- une implication approfondie dans au moins 2 des spécialités suivantes : toxicologie post mortem, conduite automobile et altération de la vigilance, soumission chimique, analyse chimique de substances, dopage sportif, analyse de cheveux et interprétation.

5.2.3.2.3. Validité de la reconnaissance de compétence

La reconnaissance de compétence en toxicologie médico-judiciaire est attribuée pour une durée de 5 ans.

Le renouvellement de la reconnaissance de compétence peut être effectué en fonction des critères suivants :

- Suivi des sessions de formation continue (scientifique et droit pénal)
- Acquisition de 100 points au cours des 5 ans (par exemple, la rédaction d'un chapitre dans un livre donne 10 point, la participation à un congrès de la SFTA donne 5 points, ou la participation à un enseignement universitaire de pharmacologie ou toxicologie donne 15 points)
- Paiement de 100€ au trésorier de la SFTA

6. Conclusion

La modification des méthodes d'analyse dans la seconde moitié du XXème siècle a eu un impact considérable dans les laboratoires de toxicologie :

- La diminution du rôle de l'opérateur aux différents stades de l'analyse.

Par exemple, les balances à deux plateaux (mécaniques) ont été remplacées par des balances mono plateau (électroniques) qui ont supprimé la manipulation des masses et affichent directement le poids pesé. Ce poids est d'ailleurs souvent imprimé, voire capté et transféré informatiquement.

Un autre exemple est le remplacement des successions de séries de mesures ponctuelles par l'enregistrement de signaux (chromatogrammes, spectres...). Sur ces signaux, l'exploitation quantitative est faite par intégrations automatisées et informatisées.

Ou encore par exemple, les instruments mis à la disposition des analytes sont de plus en plus mécanisés et informatisés. Le prélèvement de l'échantillon et son injection dans l'appareil sont automatiques. L'emploi de capteur spécifique permet dans de nombreux cas l'affichage direct du résultat.

- La diminution de la durée de l'analyse et de la prise d'essai.

En effet, aux centaines de grammes nécessaires, il a été substitué une prise d'essai de quelques dizaines de mg.

- L'amélioration des limites de détection des méthodes.

Cette amélioration est due en particulier au couplage de plusieurs méthodes. Par exemple, dans les années 40, la colorimétrie ne permettait pas de déceler des impuretés métalliques à des concentrations inférieures à 1 mg/kg. 25 ans plus tard, des minéraux ou substances organiques pouvaient être décelés jusqu'à 1 mg/t. Actuellement, des concentrations de l'ordre de 1 mg/1 000 t peuvent être quantifiées, soit des teneurs un million de fois inférieur à celles des années 40.

Si ces améliorations progrès ont eu autant d'impact sur les expertises judiciaires, il ne faut pas négliger l'importance des bonnes pratiques et l'accréditation des laboratoires de toxicologie médico-légale, l'expertise toxicologique de référence, les recommandations en matière de prélèvements, qui montrent la volonté de la justice française d'homogénéiser les pratiques des experts et d'éviter les erreurs commises lors d'affaires passées, comme dans l'affaire Marie Besnard.

Pour terminer, une question reste, cependant, en suspens : peut-on affirmer avec certitude, qu'à l'aide des méthodes d'analyse actuelles, nous aurions pu résoudre l'affaire Marie Besnard ?

Références bibliographiques et sites internet consultés

- [1] A. KARLESKIND et J-P. WOLFF, Chimie analytique et expertise judiciaire, Experts, n°51 – juin 2001 (p. 17-26) et n°25 – septembre 2011 (p. 27-32)
- [2] F. CHAUVAUD, « Cet homme si multiple et si divers » : Orfila et la chimie du crime au XIXe siècle, *Sociétés & Représentations* n°22, février 2006, p. 171-187
- [3] S. DARBLADE, Grands procès, L'affaire Marie Besnard, De Vecchi, Paris, 1999
- [4] J. FAVREAU-COLOMBIER, Marie Besnard, le procès du siècle, Privat, Toulouse, 1999
- [5] J. FARBAN, « Le procès de Marie Besnard », Paris Match n°155, 1^{er} au 7 mars 1952, pages 17 à 23
- [6] H. CHANDET et H. DE SEGONZAC, « Devant les jurés de Bordeaux l'énigme d'un visage : Marie Besnard », Paris Match n°260, 20 au 27 mars 1954, pages 26 à 31
- [7] <http://web.inc.bme.hu/csonka/csg/oktat/francia/anal/chapitre5.pdf>
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Marsh_test
- [9] MEMBRES DE LA SOCIETE DE CHIMIE MEDICALE, Journal de chimie médicale, de pharmacie, de toxicologie et revue des nouvelles scientifiques nationales et étrangères, tome 5, 2^{ème} série, Béchet Jeune, Paris, 1839, page 361
- [10] CLERMONT « Arsenic » in La Grande Encyclopédie, Inventaire raisonné des sciences des lettres et des arts par une société de savants et de gens de lettres. Paris : H. Lamirault, p.1137-1138
- [11] Note de MM.MAYENCON et BERGERET présentée par M. Ch. ROBIN, « Recherche qualitative de l'arsenic dans les substances organiques et inorganiques », Compte rendu des séances de l'Académie des sciences, juillet à décembre 1874, p. 118-119
- [12] <http://atechimie.univ-lille1.fr/>
- [13] http://departements.univ-reunion.fr/chimie/briere/CHROMATO/Cours_1/Cours%20_1.pdf
- [14] <http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/chim/chromato01/chromato.pdf>
- [15] <http://www.lachimie.fr/analytique/chromatographie>
- [16] <http://www.rocler.qc.ca/pdubreui/chromatographie>
- [17] « Sciences mathématiques physiques & chimiques », collection Le Moniteur internat, éditions Groupe liaisons, 2000, pages 280-294, pages 298-317, pages 230-245
- [18] <http://www.emse.fr/~moutte/ecole/chromato/ChromatoIntro.pdf>
- [19] <http://jflemen.iutlan.univ-rennes1.fr/CHIMIE/SPECMAS/specmas2.htm>
- [20] <http://gsite.univ-provence.fr/gsite/Local/lcp-ira/dir/Etienne/Cours%20MasS.pdf>
- [21] <http://www.rocler.qc.ca/pdubreui/chromatographie/CG/chroma2.html>
- [22] <http://www.lac.u-psud.fr/experiences-optique/musee/cathode.htm>
- [23] <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/atome.htm#Appareillage>
- [24] <http://www.iut-acy.univ-savoie.fr/fileadmin/DUT/MPH/fichiers/semestre3/techniques-spectroscopiques/Absorption-atomique-Emission-flamme.pdf>
- [25] D.A. SKOOG, D. M. HOLLER et F.J.NIEMAN, Principes d'analyse instrumentale, traduction de la 5^{ème} édition américaine, De Boeck, 1997, pages 266-267
- [26] J.-P. ANGER et J.-P. GOULLE, L'affaire Marie Besnard : une querelle d'experts qui s'achève par un acquittement, Annales de toxicologie, volume XVIII, n°4, 2006, pages 285-290

- [27] Dr R. LE BRETON et Dr J. GARAT recueilli et présenté par SERGE GARDE, « Interdit de se tromper, quarante ans d'expertises médico-légales », éditions PLON, chapitre « Les six petits tubes : l'affaire Marie Besnard », 1993, pages 108 à 123
- [28] P. KINTZ, L'expertise judiciaire toxicologique, cours à la faculté de médecine de Strasbourg
- [29] P. KINTZ, Soumission chimique : à la recherche de l'indélectable, Spectra analyses n°225 avril-mai 2007, p.40-41
- [30] J-P. GOULLE et G. PEPIN, L'expertise toxicologique en 2010, A la recherche de l'indélectable et de l'infiniment petit, Experts n°92, octobre 2010, pages 16-22
- [31] http://sfta.org/presentation/main/CNBAE/CR_AG%20_CNBAE_2011.pdf
- [32] Compagnie Nationale des Biologistes et Analystes Experts, Critères nécessaires pour être inscrit dans la rubrique : toxicologie-pharmacologie, 21 janvier 1998
- [33] <http://sfta.org/presentation/main/consensus/RecToxMedLeg.pdf?PHPSESSID=b99dd7204a7933b5a52282fb5f3f1904>

RESUME

Après un essor considérable au XIX^{ème} siècle, la chimie analytique a évolué plus lentement au début du XX^{ème} siècle. Alors que la science était déjà entrée dans la police, notamment avec l'affaire Marie Lafarge, Marie Besnard a été accusée en 1949 d'avoir empoisonné à l'arsenic, treize personnes de sa famille. Trois procès ont eu lieu, en 1952, 1954 et 1961. Plus d'une dizaine d'experts et de savants se sont succédé, les uns désignés par la Cour, les autres appelés par la défense. Les techniques d'analyse de Marsh et de Cribier ont été longuement discutées. Il faut retenir un manque de rigueur de la part des experts dans leurs analyses et leur interprétation, dans la conservation des scellés, ainsi qu'un non-respect des procédures judiciaires. Marie Besnard a finalement été acquittée en 1961.

Depuis cette affaire, de nombreux progrès, techniques et judiciaires, ont été accomplis. Le développement des nouveaux détecteurs, en particulier le spectromètre de masse qui s'impose comme « détecteur universel », a permis une grande avancée dans les méthodes chromatographiques aux plans de la spécificité et de la sensibilité. Parmi les nouvelles techniques, certaines permettent d'analyser des éléments comme l'arsenic : la spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme, ou électrothermique, la spectrométrie d'émission atomique en plasma induit. La mise en place de l'accréditation des laboratoires de toxicologie médico-légale, l'approche aussi exhaustive que possible dans le cadre des recherches des causes de la mort, avec l'expertise toxicologique de référence, ainsi que des bonnes pratiques de prélèvement témoignent de la volonté des autorités judiciaires et des toxicologues experts d'uniformiser et d'améliorer les pratiques pour une expertise toxicologique de qualité.

MOTS-CLES

PROCES

EXPERTISE

TOXICOLOGIE

ANALYSE

TECHNIQUE

VISAS

Mlle Cécile CHOPINET

M. Michel GUERBET

M. Jean-Pierre GOULLE

Mme Dominique ANDRE

RESUME

Après un essor considérable au XIX^{ème} siècle, la chimie analytique a évolué plus lentement au début du XX^{ème} siècle. Alors que la science était déjà entrée dans la police, notamment avec l'affaire Marie Lafarge, Marie Besnard a été accusée en 1949 d'avoir empoisonné à l'arsenic, treize personnes de sa famille. Trois procès ont eu lieu, en 1952, 1954 et 1961. Plus d'une dizaine d'experts et de savants se sont succédé, les uns désignés par la Cour, les autres appelés par la défense. Les techniques d'analyse de Marsh et de Cribier ont été longuement discutées. Il faut retenir un manque de rigueur de la part des experts dans leurs analyses et leur interprétation, dans la conservation des scellés, ainsi qu'un non-respect des procédures judiciaires. Marie Besnard a finalement été acquittée en 1961.

Depuis cette affaire, de nombreux progrès, techniques et judiciaires, ont été accomplis. Le développement des nouveaux détecteurs, en particulier le spectromètre de masse qui s'impose comme « détecteur universel », a permis une grande avancée dans les méthodes chromatographiques aux plans de la spécificité et de la sensibilité. Parmi les nouvelles techniques, certaines permettent d'analyser des éléments comme l'arsenic : la spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme, ou électrothermique, la spectrométrie d'émission atomique en plasma induit. La mise en place de l'accréditation des laboratoires de toxicologie médico-légale, l'approche aussi exhaustive que possible dans le cadre des recherches des causes de la mort, avec l'expertise toxicologique de référence, ainsi que des bonnes pratiques de prélèvement témoignent de la volonté des autorités judiciaires et des toxicologues experts d'uniformiser et d'améliorer les pratiques pour une expertise toxicologique de qualité.

MOTS-CLES

PROCES

EXPERTISE

TOXICOLOGIE

ANALYSE

TECHNIQUE