

POST-PRINT :

Gassner A.-L., Werner D., Biedermann A., Robyr O., Taroni F., Gallusser A. 2022, Examen et interprétation des résidus de tir, in: Traces d'armes à feu, Expertise des armes et des éléments de munitions dans l'investigation criminelle, 3rd Ed., Gallusser A. et al. (Eds.), Lausanne: EPFL Press, 433–521.

Chapitre 10

Examen et interprétation des résidus de tir

Anne-Laure Gassner, Denis Werner, Alex Biedermann, Olivier Robyr, Franco Taroni, Alain Gallusser

10.1. Introduction

Les termes résidus de tir (*GunShot Residue*, GSR), résidus de décharge d'arme à feu (*Firearm Discharge Residue*, FDR) ou résidus de décharge d'une cartouche (*Cartridge Discharge Residue*, CDR) désignent l'ensemble des espèces chimiques volatiles, gazeuses et particulaires qui sont libérées lors de la décharge d'une arme à feu, soit les résidus d'amorce, de poudre, de fumée, de particules de graisse ou de lubrifiant, ainsi que les résidus métalliques et polymériques provenant du projectile, de la douille ou de l'arme à feu [Romolo et Margot, 2001 ; Dalby *et al.*, 2010]. Les résidus de tir – constitués de particules brûlées voire partiellement ou imbrûlées – proviennent de l'explosion de l'amorce (explosif primaire) puis de la combustion de la poudre propulsive, ainsi que des interactions mécaniques entre les différents composants de l'arme à feu et de la cartouche. Ils se forment donc au moment du départ du coup de feu et se déposent notamment sur le tireur et dans l'environnement immédiat (scène et tierces personnes), ainsi que dans la zone d'atteinte primaire (p. ex. sur une personne touchée et ses habits) [Meng et Caddy, 1997 ; Maitre *et al.*, 2017]. Des résidus de tir peuvent notamment se déposer sur les mains, le visage, les vêtements d'une personne lorsqu'elle est exposée à une décharge d'arme à feu ou si elle manipule – intentionnellement ou non – un objet sur lequel se trouvent des résidus de tir. Une distinction est effectuée entre les résidus de tir organiques (*Organic GunShot Residues*, OGSR) provenant notamment de la poudre propulsive, de l'amorce et des particules de graisse ou de lubrifiant ; et les résidus inorganiques (*Inorganic GunShot Residues*, IGSR) tels que les particules métalliques issues entre autres de l'amorce, de la poudre propulsive, ainsi que de la douille, du projectile (chemisage, galvanisation et noyau) et de l'arme à feu elle-même. Ainsi, les résidus de tir peuvent être exploités dans un contexte forensique afin de traiter une large gamme de questions telles que :

- Rechercher et analyser des résidus de tir sur une personne, une zone réceptrice (habits ou objets) ou une scène d'investigation afin d'aider à l'évaluation des résultats en considérant des hypothèses établies par les circonstances spécifiques de l'affaire ou indiquées par l'autorité mandataire (p. ex. hypothèses concernant des activités alléguées d'une personne d'intérêt) ;
- Evaluer la distance de tir ;
- Identifier des orifices d'entrée et de sortie de projectiles ou de ricochets ;
- Déterminer la munition utilisée ;
- Déterminer le type d'arme utilisé ;

- Estimer le temps depuis la décharge ;
- Déterminer l'angle d'incidence entre l'arme et la zone d'atteinte primaire.

10.2. Formation et composition des résidus de tir

10.2.1. Résidus de tir inorganiques

Les résidus de tir inorganiques¹ tels que les particules métalliques, les nitrites et les nitrates proviennent de l'amorce et son sertissage, de la poudre propulsive ainsi que des métaux et alliages issus des éléments de munition (noyau, chemisage et galvanisation des douilles, projectiles et capsule d'amorçage) et de l'arme à feu elle-même (traitements de surface). Ces composés inorganiques formés lors de la décharge d'une arme à feu s'échappent par ses ouvertures (p. ex. canon, fenêtre d'éjection ou barillet). Les matériaux vaporisés, soit les gaz à très haute température, se refroidissent en une fraction de milliseconde du fait de leur expansion rapide dans l'environnement à température ambiante, puis se condensent et se solidifient pour former des particules sphéroïdales d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 µm (fig. 10.1), ou des particules de formes variables et irrégulières mesurant de 0,5 à plus de 100 micromètres [Matricardi et Kilty, 1977 ; Basu, 1982 ; White et Owens, 1987 ; Bhattacharyya, 1990 ; Dalby *et al.*, 2010 ; Warlow, 2012 ; ASTM, 2020]. La forme amorphe (éclatée ou aplatie) de ces particules est causée soit par l'impact sur la surface réceptrice de ces particules encore en fusion [Burnett, 1989], soit par un arrachement mécanique des surfaces des éléments de munition ou de l'arme à feu en raison de leurs interactions lors de la décharge [Wolten *et al.*, 1979]. En raison des différentes compositions des amorces (cf. § 6.4.2), des poudres propulsives et des éléments de munitions, la composition de ces particules peut varier considérablement en fonction du type de cartouche utilisé et, dans une moindre mesure, de l'arme à feu [Wolten et Nesbitt, 1980]. Les résidus des munitions de type Sinoxid[®] sont essentiellement constitués d'oxydes de métaux lourds tels que le Plomb (Pb), le Baryum (Ba) et l'Antimoine (Sb), tandis que les munitions dites non toxiques sont composées principalement d'Aluminium (Al), Silicium (Si), Soufre (S), Potassium (K), Titane (Ti), Zinc (Zn) et Strontium (Sr) [Oommen et Pierce, 2006 ; Martiny *et al.*, 2008 ; Hogg *et al.*, 2016 ; Donghi *et al.*, 2019 ; ASTM, 2020 ; Romanò *et al.*, 2020].

Fig. 10.1. Particules métalliques de résidus de tir inorganiques.

La combustion de la poudre propulsive va également libérer d'autres produits de réaction inorganiques comme des gaz à haute température, tels que des oxydes de carbone et d'azote (CO, CO₂ et NO_x), de l'hydrogène gazeux (H₂), du diazote (N₂), ainsi que de la vapeur d'eau (H₂O) et des ions inorganiques dont principalement des nitrates (NO₃⁻), des nitrites (NO₂⁻) et des sulfates (SO₄²⁻) en traces [Gallidabino, 2016 ; Wallace, 2018]. Les nitrates et les nitrites proviennent de la décomposition des composés nitrés de la poudre propulsive, comme la nitrocellulose ou la nitroglycérine. D'autre part, les munitions historiques constituées de poudre noire vont également produire une plus grande quantité d'ions inorganiques tels que le carbonate de potassium (K₂CO₃), le sulfate de potassium (K₂SO₄), le sulfure de potassium (K₂S), le thiocyanate de potassium (KSCN), le nitrite de potassium (KNO₂) et le carbonate d'ammonium, en plus des résidus de charbon de bois et de soufre non consommés lors de la décharge. Les composés pouvant contribuer aux résidus de tir inorganique ainsi que leur

¹ Parfois également désigné de manière restrictive comme *primer GunShot Residue* (pGSR) dans la mesure où une grande partie des résidus de tir inorganique proviennent de l'amorce [Basu, 1982 ; Dalby *et al.*, 2010].

origine ont fait l'objet de plusieurs recherches [Romolo et Margot, 2001 ; Dalby *et al.*, 2010 ; Chang *et al.*, 2013 ; Feeney *et al.*, 2020].

La littérature spécialisée considère les résidus de tir inorganiques comme des particules présentant une morphologie (taille, forme, structure et texture) et une composition élémentaire bien expliquée par le processus de condensation des vapeurs métalliques. Néanmoins, la composition élémentaire de ces microparticules est le critère le plus important afin de les classer, et ainsi différencier les particules « caractéristiques » de résidus de tir, de celles qui sont « compatibles » ou encore « communément associés » avec de tels résidus. Cette classification est décrite en détail dans la norme de l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM) numéro E1588-20 [ASTM, 2020]. Les particules contenant les trois éléments suivants sont dites « caractéristiques » de résidus de tir :

A.1. Plomb (Pb), Baryum (Ba), Antimoine (Sb).

Ces particules « caractéristiques » peuvent être confondues avec des particules provenant d'autres sources que de la mise à feu d'une cartouche, même si un nombre limité de sources alternatives crédibles a été identifié (cf. § 10.3.3). La répartition de l'antimoine est la plus informative, car ce métal n'est pas courant dans l'environnement [Basu, 1982]. Cependant, une particule n'est dite « caractéristique » que par la détection simultanée de ces trois métaux lourds dans une particule, ainsi que par la morphologie de celle-ci [Jalanti *et al.*, 1999]. Les particules ayant les compositions suivantes sont dites « compatibles » avec des résidus de tir dans la mesure où elles peuvent également provenir de sources ou d'événements autres qu'un tir :

B.1. Baryum (Ba), Calcium (Ca), Silicium (Si), avec ou sans traces de Soufre (S) ;

B.2. Antimoine (Sb), Baryum (Ba), avec la présence de Fer (Fe) ou de Soufre (S) en traces ;

B.3. Plomb (Pb), Antimoine (Sb) ;

B.4. Baryum (Ba), Aluminium (Al), avec ou sans traces de Soufre (S) ;

B.5. Plomb (Pb), Baryum (Ba) ;

B.6. Plomb (Pb) (uniquement en présence de particules dont la composition est mentionnée sous A.1 et B.1 à B.5) ;

B.7. Antimoine (Sb) (uniquement en présence de particules dont la composition est mentionnée sous A.1 et B.1 à B.5) ;

B.8. Baryum (Ba), avec ou sans traces de Soufre (S).

D'autres éléments intéressants sont communément associés à des particules de résidus de tir : Aluminium (Al), Silicium (Si), Phosphore (P), Soufre (S) (en traces), Chlore (Cl), Potassium (K), Calcium (Ca), Fer (Fe) (en traces), Nickel (Ni), Cuivre (Cu), Zinc (Zn), Zirconium (Zr) et Etain (Sn). Les particules des résidus de tir produites par des munitions « non toxiques » (cf. § 6.4.2), ne contenant pas de Plomb, Baryum ou Antimoine dans l'amorce, ont des compositions chimiques très différentes. Même s'il existe différentes compositions de particules provenant de munitions non toxiques, il n'y a que deux classes de particules considérées comme « caractéristiques » de résidus de tir avec ces munitions :

A.2. Gadolinium (Gd), Titane (Ti), Zinc (Zn) ;

A.3. Gallium (Ga), Cuivre (Cu), Etain (Sn).

Les classes de particules suivantes sont considérées comme « compatibles » avec des munitions non toxiques :

B.9. Titane (Ti), Zinc (Zn) ;

B.10. Strontium (Sr).

Il est important de noter que la composition élémentaire des particules provenant de munitions non toxiques est plus difficilement distinguable de celle de particules environnementales, contrairement à celles de particules provenant de munitions de type Sintox[®] contenant du Plomb, du Baryum et de l'Antimoine.

La détection, l'analyse individuelle de la composition élémentaire, ainsi que l'étude de la forme des microparticules de résidus inorganiques peuvent être réalisées à l'aide d'un microscope

électronique à balayage couplé à la spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie – MEB-EDX (cf. § 10.5.3.1.4).

10.2.2. Résidus de tir organiques

Les résidus de tir organiques sont principalement issus de la poudre propulsive². Ils sont donc majoritairement composés d'explosifs, de différents additifs destinés à améliorer la stabilité et les performances de la poudre propulsive, ainsi que des produits de combustion de celle-ci. Même si l'analyse des OGSR a été mentionnée pour la première fois dans le rapport de l'Aerospace [Wolten *et al.*, 1977], considéré comme le précurseur de l'analyse chimique des résidus de tir inorganiques, l'intérêt pour les résidus de tir organiques est resté limité pendant de nombreuses années. C'est entre autres l'arrivée sur le marché de munitions non toxiques (cf. § 6.4.2 et 6.4.3), ainsi que les avancées technologiques de la chimie analytique qui ont relancé les recherches sur ce type de résidus.

Un grand nombre de composés sont utilisés dans les poudres propulsives (cf. § 6.4.3). Leurs ingrédients majoritaires sont les explosifs secondaires, principalement la nitrocellulose et la nitroglycérine. Des stabilisants, comme la diphénylamine ou encore l'éthylcentralite sont ajoutés pour prolonger la durée de vie de la poudre propulsive. En effet, la fonction ester de nitrate (RONO₂) de la nitrocellulose présente une stabilité limitée dans le temps : sa scission de la chaîne polymérique induit la formation de radicaux NO_x qui peuvent à leur tour provoquer une autocatalyse de la réaction, accélérant la dégradation de la nitrocellulose. Les stabilisants permettent ainsi de neutraliser ces radicaux NO_x et d'assurer la qualité de la poudre propulsive sur une longue durée. Cette réaction de neutralisation mène à la modification chimique de la structure du stabilisant. L'exemple le plus connu est celui de la diphénylamine, qui va fixer les radicaux NO_x par une série de réactions de nitrosation/nitrations (fig. 10.2), menant tout d'abord à la formation de la *N*-nitrosodiphénylamine, puis en parallèle de la 2-nitrodiphénylamine et de la 4-nitrodiphénylamine. L'analyse de ces produits de neutralisation est utilisée en routine pour évaluer l'état d'une poudre propulsive ou son âge, mais ils sont également très intéressants à cibler lors des analyses de résidus de tir organiques, car le profil ou la signature chimique³ obtenus peuvent être assez caractéristiques.

Il n'a pas encore été formellement établi sous quelle forme physique se trouvent les résidus de tir organiques. À la suite d'un tir, il est fréquent d'observer des particules de poudre propulsive partiellement brûlées ou non brûlées. Cependant, il est également possible que les résidus se déposent sous forme de vapeurs, impactant le prélèvement de ces résidus. Deux propriétés physico-chimiques des résidus de tir organiques affectent leur comportement en matière de persistance. Certains de ces composés sont volatiles, ce qui limite leur persistance après leur transfert (pertes par sublimation/vaporisation). Cette particularité joue également un rôle dans le stockage des échantillons. De plus, les résidus de tir organiques sont souvent lipophiles, ce qui influence favorablement leur interaction avec la peau (pertes par absorption). Ainsi, Moran et Bell [2014] ont montré dans une étude avec un substitut de peau que la diphénylamine pouvait être rapidement absorbée par la peau, limitant sa détection.

² Une partie des résidus de tir organiques proviennent également en plus faible quantité des résidus d'amorces (principalement de celles qui sont non toxiques), de la graisse ou du lubrifiant se trouvant dans l'arme à feu, ainsi que des résidus polymériques provenant du projectile, de la douille ou de l'arme à feu.

³ Le terme anglais *Fingerprint* est très souvent utilisé en chimie analytique pour désigner le profil chimique (spectre) spécifique à une substance ou à un échantillon. Cependant, cette dénomination peut induire une confusion en science forensique. Le terme de profil ou signature chimique sera ainsi utilisé dans le présent ouvrage.

Fig. 10.2. Produits des réactions successives de la diphénylamine avec les radicaux NO_x issus de la dégradation de la nitrocellulose.

A ce jour, il y a une absence de consensus quant aux molécules de résidus de tir organiques qui devraient être analysées. Dans la littérature scientifique, chaque publication utilise son propre jeu de molécules cibles, choisies en fonction de la composition des poudres propulsives analysées, ainsi que des méthodes d'analyse. Cependant, certains composés se retrouvent dans une majorité d'études. La revue de la littérature scientifique de Goudsmits *et al.* [2016] concernant l'analyse des poudres propulsives et des résidus de tir organiques met en évidence une liste des composés retrouvés (136 molécules). Ils ont ensuite classé ces composés en fonction de leur pertinence, dans le but de définir les plus intéressants. Sur les 136 molécules, seules 20 ont été considérées comme suffisamment pertinentes et groupées en trois catégories. Ainsi, les stabilisants éthyl- et méthylcentralite et les explosifs nitroglycérine et nitroguanidine ont été retenus comme les plus caractéristiques des résidus de tir organiques (catégorie 1). La diphénylamine et ses dérivés nitrés n'apparaissent que dans la catégorie 2 ; alors que la nitrocellulose, les nitrotoluènes et la *N*-nitrosodiphénylamine sont dans la catégorie 3. Même si elle est intéressante pour mettre en évidence les composés les plus recherchés, cette étude reste cependant basée sur la littérature qui présente encore des lacunes concernant les éventuelles utilisations alternatives des composés ou leur prévalence dans l'environnement (cf. § 10.3.3). Il faut également tenir compte de la teneur de la molécule dans la poudre propulsive. En effet, plus celle-ci est élevée, plus les chances de détecter le composé sont élevées. La méthode analytique utilisée est également un facteur critique pour déterminer les molécules à analyser. Finalement, il est important de noter que la composition des poudres propulsives et autres éléments de munition est en constante évolution. En effet, la question environnementale est de plus en plus présente, même dans le domaine des armes à feu et munitions. En Europe par exemple, la réglementation REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) a pour but de remplacer les composés les plus toxiques par des alternatives moins nocives, ce qui a eu et aura encore à l'avenir pour conséquence l'adaptation de la formulation des poudres propulsives et autres composants de munition.

10.3. Paramètres forensiques des résidus de tir

Après un tir et la formation de résidus, différents paramètres vont entrer en jeu et influencer la quantité de résidus de tir qui seront finalement détectés sur une personne ou une surface d'intérêt. Ces paramètres devront être clairement définis et pris en compte lors de l'évaluation forensique des résultats. Le transfert primaire fait référence à la déposition (processus et mécanismes) des résidus de tir à la suite d'un tir sur une surface donnée (tireur, arme à feu, personne touchée, témoin, zones d'atteinte, etc.). On peut ensuite définir des séries de transferts successifs, notamment le transfert secondaire qui caractérise l'événement (processus ou mécanisme) par lequel des résidus de tir sont transférés depuis la surface sur laquelle ils ont été déposés directement à la suite d'une décharge d'arme à feu. Un transfert secondaire peut par exemple se produire lors d'une poignée de main entre un tireur et une personne qui n'était pas présente sur les lieux du tir. Il peut également se produire lors d'une arrestation si le policier a des résidus de tir sur ses mains ou ses vêtements. Ce type de question est central en science forensique, car il est nécessaire d'évaluer les risques de pollution liés notamment aux opérations de police, que ce soit lors d'une arrestation, du transfert d'une personne d'intérêt au poste de police (véhicules), de la transmission des pièces indiciaires au laboratoire ou finalement lors de l'exploitation analytique des prélèvements.

Une arrestation ne se produit que rarement dans les instants qui suivent un événement. Ainsi, la persistance des résidus de tir est un autre paramètre forensique d'intérêt. Plus le délai entre

l'incident et le prélèvement est long, moins il y a de chances de retrouver des résidus de tir. L'activité de la personne d'intérêt durant cette période est en effet un facteur déterminant. S'agissant par exemple des résidus de tir présents sur les mains à la suite d'un tir, le tireur pourra, entre autres, se laver les mains, les secouer, se toucher le visage, passer celles-ci dans ses cheveux, ou encore les mettre dans ses poches. Toutes ces activités vont causer des pertes de résidus de tir ou les transférer (transfert secondaire) sur d'autres surfaces d'intérêt (p. ex. corps et vêtements du tireur). Ainsi, le défi de l'exploitation des résidus de tir en science forensique ne se réduit pas à des questions analytiques de prélèvement, de détection ou encore de caractérisation qualitative et quantitative d'éventuels résidus de tir, mais inclut également l'évaluation de la signification des résidus de tir par rapport aux circonstances du cas d'intérêt.

10.3.1. Transfert primaire et distribution spatiale des résidus de tir

On distingue les résidus de suie (ou fumée), des résidus de la poudre propulsive brûlés voire partiellement ou imbrûlés. La suie (composée essentiellement de carbone) contient des métaux vaporisés et recondensés provenant de l'amorce, du projectile, de la douille ou de l'arme à feu [Di Maio, 1999]. Si la bouche de l'arme à feu est tenue proche de la zone d'atteinte primaire, la suie peut se déposer sur celle-ci. Sans équipement ou accessoire spécifiques situés à la bouche d'une arme à feu (p. ex. frein de bouche, réducteur de son), les résidus de tir vont avoir tendance à se disperser de manière conique à la sortie du canon (fig. 10.3). Leur surface de dispersion va ainsi augmenter avec la distance jusqu'à un certain point à partir duquel elle diminuera jusqu'à disparaître complètement.

Fig. 10.3. Dégagement de gaz et de résidus solides lors d'un tir avec un pistolet semi-automatique Smith & Wesson modèle 645 en .45 ACP. Il est intéressant d'observer le cône de dispersion des résidus de la poudre propulsive à la sortie du canon (image d'Herra Kuulapaa, 2013).

La distribution spatiale, soit la forme, l'intensité et l'aspect des tatouages de suie et de poudre ainsi que la distance maximale à laquelle ils se produisent, dépendent de nombreux facteurs, tels que [Barnes et Helson, 1974 ; Dillon, 1990a ; Rathman, 1990 ; Bonfanti et Gallusser, 1995 ; Di Maio, 1999] :

- La distance de tir ;
- La nature de la poudre propulsive :
 - Le type (noire, sans fumée, simple base, double base, etc.) ;
 - La morphologie des grains ;
 - Les caractéristiques chimiques soit sa composition (entre autres, la présence ou non d'inhibiteurs ou de métaux lourds) ;
 - Le coefficient de combustion, c'est-à-dire la vivacité de la poudre, qui peut être lente, neutre ou vive ;
 - La quantité appropriée ou non par rapport à l'arme à feu et son canon ;
- La nature de l'amorce :
 - La composition (fulminate de mercure, Sinoxid[®], Sintox[®], sans métaux lourds, etc.) ;
 - Le système de percussion (à broche, annulaire, centrale, etc.) ;
 - Le type d'amorçage (Berdan ou Boxer) et le nombre d'événements pour la percussion centrale ;
 - Les dimensions de la capsule d'amorçage (*small* ou *large pistol*) et donc la quantité ;

- La munition utilisée qui peut être appropriée ou non à l'arme à feu ;
- Le type, la marque, le modèle et le calibre nominal de l'arme à feu ;
- La longueur du canon qui influence la combustion de la poudre propulsive et, par conséquent, la forme du cône de dispersion des gaz à haute pression ;
- La présence d'un accessoire ou équipement situé à la bouche du canon d'une arme à feu (réducteur de son, frein de bouche, réducteur / compensateur de recul, cache-flamme, etc.) ;
- L'angle d'incidence entre la bouche de l'arme à feu et la zone d'atteinte primaire ;
- Les conditions atmosphériques et environnementales :
 - Extérieures : vent, humidité, pression atmosphérique, etc. ;
 - Intérieures : climatisation, ventilation, etc. ;
- La composition, la texture de la surface réceptrice (propriétés de rétention) et son état.

Dans la pratique, il est difficile d'évaluer précisément chaque paramètre de manière indépendante. Selon Barnes et Helson [1974], les facteurs qui influencent le plus la répartition des résidus de tir sont les caractéristiques chimiques (composition) et le coefficient de combustion. Par ailleurs, la distance à laquelle peut se produire un tatouage de poudre⁴ dépend de la morphologie des grains de poudre contenus dans la cartouche [Di Maio, 1999]. Cette morphologie est déterminée à l'aide d'une observation macroscopique, détaillée dans le paragraphe 10.5.1.1. L'aspect physique de chacun des grains de poudre peut être de forme, couleur et taille différentes selon que la poudre propulsive est à simple, double ou triple base (cf. § 6.4.3). Cependant, certaines formes de poudre propulsive ont un meilleur aérodynamisme et, par conséquent, sont susceptibles de se disperser sur une plus grande distance et à plus grande vitesse. Par exemple, les sphérules ont une forme plus aérodynamique que des paillettes cylindriques et auront donc tendance à voler sur une plus grande distance. On rencontre souvent des poudres cylindriques trouées, ce qui permet d'augmenter la surface de combustion des gaz. En effet, les poudres sans fumée brûlent seulement en surface de sorte que la surface de combustion décroît au fur et à mesure de la combustion des grains ; par conséquent, cette combustion lente peut être évitée en ménageant un trou dans chaque grain de poudre [Bonfanti et Gallusser, 1995]. Cette différence de combustion explique, entre autres, les inégalités d'états des grains de poudre après la décharge entre des poudres propulsives de même morphologie trouées ou non (p. ex. bâtonnets vs cylindres creux ou paillettes rondes vs paillettes rondes percées).

En tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, l'expert doit notamment pouvoir contribuer à l'évaluation d'une distance de tir ou aider à déterminer si une personne a tiré ou non avec une arme à feu. A cette fin, il est nécessaire de recourir à l'utilisation de techniques optiques, chimiques ou instrumentales pour mettre en évidence ces résidus de tir. Le paragraphe 10.5 traite des différentes méthodes de mise en évidence des résidus de tir. Il est important de se rappeler que des résidus de tir peuvent être retrouvés dans l'environnement du tir qui comprend le tireur lui-même, l'arme à feu, les éléments de munitions, les zones d'atteinte, les tierces personnes et autres objets et surfaces qui les entourent. Le temps de sédimentation des particules métalliques recondensées en suspension dans l'air va de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes après la décharge [Fojtášek et Kmječ, 2005], voire jusqu'à plusieurs heures en fonction de leur masse (gravité) [Luten *et al.*, 2018]. Ces derniers ont montré que plus les particules métalliques sont petites (< 1 mm), plus le temps nécessaire à la sédimentation

⁴ Le tatouage de poudre (*powder tattooing*) est la distribution spatiale des particules de poudre propulsives brûlées et imbrûlées sur la zone d'atteinte primaire. Les particules de poudre propulsive expulsées du canon ont une vitesse comparable à celle du projectile et, comme elles sont très énergétiques, incandescentes et relativement dures, elles peuvent causer des brûlures et des dommages physiques (pointillés) sur des surfaces telles que le textile, le bois, les surfaces peintes, le plastique, le cuir, les parois murales ou encore la peau [Haag et Haag, 2020].

complète de ces particules est long. Leurs résultats ont montré qu'environ 300 particules métalliques de résidus de tir inorganiques peuvent se retrouver sur les habits d'une personne qui entrerait et marcherait deux minutes dans une pièce trois heures après la décharge. Il peut donc y avoir un risque non négligeable de contamination même après une période très longue, dans une pièce fermée et non ventilée.

Lors du départ du coup, les gaz de combustion se détendent principalement par la bouche du canon, ainsi que par tous les espaces non hermétiquement fermés de l'arme à feu, comme la fenêtre d'éjection ou le barillet. Cette affirmation est valable pour n'importe quel type d'arme considéré ; les diverses situations qui peuvent se présenter sont détaillées ci-dessous pour certains types d'armes.

L'investigation de la distribution spatiale des résidus de tir, effectuée sur les côtés, l'arrière et le devant de l'arme à feu, ont permis d'établir une grille de répartition des concentrations de ces résidus [Barnes et Helson, 1974 ; Fojtášek *et al.*, 2003]. Les revolvers présentent deux zones de forte concentration de résidus de tir : une est située entre le canon et le barillet, l'autre à la bouche du canon (fig. 10.4). Lors de tirs effectués avec des pistolets, les gaz sortent vers l'arrière, par la fenêtre d'éjection de la douille qui se trouve juste à la hauteur de la main du tireur, et vers l'avant à la bouche du canon (fig. 10.5).

Fig. 10.4. Dégage ment de gaz lors de tirs avec (a) un revolver Ruger Super Redhawk Alaskan modèle 5303 en .44 Magnum et (b) un Smith & Wesson modèle 500 en .500 S&W Magnum (images d'Herra Kuulapaa, 2013).

Fig. 10.5. Dégage ment de gaz lors d'un tir avec (a) un pistolet semi-automatique Glock 17 en 9 x 19 mm Parabellum et (b) un IMI Desert Eagle en .50 Action Express (images d'Herra Kuulapaa, 2013 et 2014).

Dans le cas des armes d'épaule, la répartition n'est pas la même qu'avec une arme de poing (fig. 10.6 et 10.7). La main qui soutient le fût du canon (proche de la bouche du canon) est la plus susceptible de recevoir des résidus de tir. Dans le cas d'une arme semi-automatique ou automatique, les résidus vont principalement se déposer sur le dos de la main qui actionne la détente ; et pour une arme à répétition manuelle, ces résidus se concentrent dans la paume de la main qui actionne l'ouverture et la fermeture de la culasse. Le visage et les cheveux, situés près de la fenêtre d'éjection ou de l'ouverture de la chambre à cartouche, y sont également exposés lorsque le tir a eu lieu avec l'arme à feu épaulée.

Fig. 10.6. Dégage ment de gaz lors d'un tir avec une carabine Sako modèle Forrester L579 en .308 Winchester (images d'Herra Kuulapaa, 2013).

Fig. 10.7. Dégage ment de gaz lors d'un tir avec un fusil à pompe Winchester modèle 1300 de calibre 12 avec de la grenaille de 4 mm (image d'Herra Kuulapaa, 2014).

Divers équipements peuvent être fixés à un canon comme les silencieux ou réducteurs / modérateurs de son, les freins de bouche ou les réducteurs / compensateurs de recul, ou encore les cache-flamme. Ces dispositifs vont influencer la quantité, la répartition et la dispersion des résidus de tir sortant normalement par la bouche du canon.

Les freins de bouche et les réducteurs / compensateurs de recul sont des dispositifs intégrés ou qui se fixent à la bouche du canon pour rediriger les gaz propulseurs afin de contrecarrer à la fois le recul de l'arme à feu et le relèvement du canon lors de tirs rapides (cf. § 7.4.2) [Di Maio, 1999 ; Heard, 2008]. En général, un frein de bouche est un dispositif externe au canon de l'arme à feu, tandis qu'un réducteur / compensateur de recul fait partie intégrante de la structure du canon, comme par exemple sur le Steyr AUG de la fig. 5.60. Grâce à ces dispositifs, les gaz de combustion et par conséquent une partie des résidus de tirs sont redirigés partiellement ou en grande partie latéralement, vers le haut ou vers l'arrière de l'arme à feu. Néanmoins, une partie des gaz de combustion sont dirigés vers l'avant comme en témoignent les figures 10.8 et 10.9, respectivement d'un frein de bouche Fat Comp 01 de chez Strike Industries monté sur un AR-15 en 5,56 x 45 mm OTAN et d'un réducteur / compensateur de recul sur un AR-15 en 7,62 x 39 mm (Colt modèle R6830).

Fig. 10.8. Dégagement de gaz lors d'un tir avec un AR-15 (5,56 x 45 mm OTAN) équipé d'un frein de bouche Fat Comp 01 de Strike Industries (images d'Herra Kuulapaa, 2013).

Fig. 10.9. Dégagement de gaz lors d'un tir avec un AR-15 Colt modèle R680 (7,62 x 39 mm) équipé d'un réducteur / compensateur de recul (image d'Herra Kuulapaa, 2013).

Lors du tir, un mélange extrêmement chaud constitué de particules de poudre propulsive partiellement ou non brûlées, ainsi que des gaz de combustion s'échappent de la bouche du canon dans les quelques millisecondes qui précèdent et suivent la sortie du projectile du canon. Ce mélange extrêmement incandescent s'enflamme au contact de l'air, provoquant une intense lueur au niveau de la bouche du canon. Les cache-flamme sont des dispositifs qui permettent d'atténuer ou de disperser vers le haut ou latéralement cette lueur lors du tir, comme par exemple sur l'AR-15, le FA-MAS ou le FN F 200 des fig. 5.58, 5.59 et 5.61. Les freins de bouche et les réducteurs / compensateurs de recul sont souvent combinés avec un cache-flamme (fig. 10.10) [Heard, 2008].

Fig. 10.10. Dégagement de gaz lors d'un tir avec un AR 15 (5,56 x 45 mm OTAN) équipé d'un frein de bouche Japan Type89 Comp (J-COMP) de Strike Industries faisant également office de cache-flamme (images d'Herra Kuulapaa, 2013).

Contrairement aux freins de bouche, aux réducteurs / compensateurs de recul et aux cache-flamme qui vont rediriger et disperser une partie des résidus de tir, les réducteurs de son vont diminuer la quantité et la dispersion (cône de dispersion) des résidus de tir sortant naturellement par la bouche du canon, en retenant une partie des résidus au niveau des composants internes de ces derniers (fig. 10.11). Lors de l'utilisation de réducteurs de son rudimentaires ou artisanaux, des fragments de leur structure interne peuvent être projetés lors du tir et retrouvés sur la zone d'atteinte primaire. Ces fragments de polymère ou de métal peuvent aider à démontrer l'utilisation d'un réducteur de son lors d'un tir [Misliwetz *et al.*, 1991 ; Karger et Rand, 1998 ; Di Maio, 1999].

Fig. 10.11. Dégagement de gaz et de résidus de tir lors d'un tir avec un pistolet semi-automatique en .22 Long Rifle (a) sans et (b) avec réducteurs de son (images d'Herra Kuulapaa, 2013).

10.3.1.1. Distance de tir et résidus de tir sur une zone d'atteinte primaire

La distance de tir est définie comme étant la distance séparant la bouche du canon de la zone d'atteinte primaire (personne ou objet), et est généralement séparée en cinq intervalles descriptifs, tels qu'à bout touchant, à bout presque touchant, à bout portant, à courte distance et à longue distance. La distribution spatiale des résidus de tir sur la zone d'atteinte primaire, soit leur composition, leur densité et le motif qu'ils créent, permet, dans certains cas, de fournir des renseignements sur la distance de tir ou l'orientation de l'arme à feu par rapport à la surface.

On parle d'un tir à bout touchant ou presque touchant respectivement lorsque le canon ou la bouche de l'arme à feu est en contact direct avec la zone d'atteinte primaire (p. ex. un tissu ou la peau) ou à une distance inférieure ou égale à 2 cm (environ) [Di Maio, 1999]. Lors d'un tir à bout touchant, l'orifice d'entrée présente un déchirement ou une brûlure du tissu voire un éclatement de la peau en forme d'étoile, une collerette d'essuyage et une collerette érosive sur un tissu, appelée zone ecchymotique ou anneau parcheminé sur la peau, sont également présents. La collerette d'essuyage, spécifique à l'orifice d'entrée, est la surface de la zone d'atteinte primaire entrant en contact avec le projectile lors de son passage au travers de celle-ci. Au vu des différents résidus se trouvant sur un projectile, accumulés lors de son passage dans le canon de l'arme à feu, la collerette d'essuyage possède souvent une coloration sombre. La collerette érosive ou d'érosion est quant à elle, la zone d'abrasion sur une zone d'atteinte primaire tissulaire provoquée par l'usure et la rupture du matériel lors du frottement rotatif intense du projectile, qui peut être accompagnée sur la peau, d'une collerette ecchymotique⁵ engendrée par le passage de projectile à travers la peau. Des traces denses de suie et des particules de poudre propulsive peuvent être observées sur les bords de l'orifice d'entrée autour des collerettes d'essuyage et érosive surtout si le canon ou la bouche de l'arme à feu n'est pas appuyé ou oblique à la surface (fig. 10.12). A noter que les particules de poudres propulsives, à cette distance, sont surtout transférées à l'intérieur de la zone d'atteinte primaire (p. ex. à l'intérieur d'un vêtement ou d'une blessure). Dans certains cas, l'empreinte du canon (pour un revolver) ou de l'avant de l'arme (glissière et canon pour un pistolet) peut être marquée sur la zone d'atteinte primaire.

Fig. 10.12. Tirs à bout touchant appuyé, non appuyé, incomplet et oblique [Di Maio, 1999].

Lors d'un tir à bout presque touchant, on retrouve les mêmes éléments que pour un tir à bout touchant, certes le canon ou la bouche de l'arme à feu n'est pas en contact direct avec la zone d'atteinte primaire, mais il est à une distance tellement faible que les grains de poudre propulsive et les traces de fumée ne se dispersent quasiment pas, aucun tatouage de poudre n'est alors observé.

Un tir est dit à bout portant lorsque le canon de l'arme n'est pas en contact direct avec la zone d'atteinte primaire (env. de 2 à 30 cm⁶), mais à une distance telle que des résidus de tir composés de traces de vapeurs métalliques (fumée) et de particules de poudre propulsive (tatouage de poudres), sont encore présents sur la zone d'atteinte primaire. Dans le cas d'un tir à bout portant oblique, une zone parcheminée noirâtre peut se produire en fonction de l'orientation de l'arme à feu par rapport à la zone d'atteinte primaire. A partir de ces éléments, deux cas de figure peuvent être pris en considération (fig. 10.13) en comparaison aux traces observées à bout touchant ou presque touchant (fig. 10.12) [Di Maio, 1999]. La zone d'atteinte primaire au niveau de l'orifice d'entrée peut présenter encore, jusqu'à une distance de 15 cm environ⁶, des

⁵ Contusion ou zone hémorragique non collectée, lésion caractérisée par la rupture sous-jacente des tissus sans une rupture de la couche superficielle de la peau [Pirlot *et al.*, 2008].

⁶ Ces distances sont qu'indicatives et dépendent notamment de la longueur du canon, du type de poudre propulsive et donc du type d'armes à feu (armes de poing vs d'épaule).

traces de suie et sur un tissu un déchirement ou une brûlure de ce dernier peut être constaté [Hinrichs *et al.*, 2017 ; Haag et Haag, 2020].

Fig.10.13. Tir à bout portant parallèle et oblique [Di Maio, 1999].

A courte distance (env. 30 à 150 cm⁶), on ne retrouve généralement que des particules de poudre propulsive, sans trace de vapeurs métalliques ou fumées. En cas de tir à longue distance, on s'attend généralement à ce qu'aucun résidu de tir ne soit présent sur la zone d'atteinte primaire à l'exception des collerettes d'essuyage et érosive. A noter que ces dernières sont présentes, quelle que soit la distance de tir.

Dans plusieurs études, il a été démontré que l'utilisation d'un accessoire ou d'un équipement situé à la bouche du canon d'une arme à feu, tels qu'un réducteur de son [Misliwetz *et al.*, 1991 ; Brožek-Mucha, 2017 ; Brožek-Mucha et Zdeb, 2018], un frein de bouche [Vellema et Scholtz, 2005] ou un cache-flamme [Di Maio, 1999], réduisait la quantité et la distribution spatiale des résidus de tir sur la zone d'atteinte primaire, pouvant compliquer l'évaluation de la distance de tir.

10.3.1.2. Transfert primaire de résidus de tir sur une personne

Plusieurs activités et circonstances peuvent aboutir à la présence de résidus de tir sur une personne au travers de ce qu'on appelle un transfert primaire, notamment le tir avec une arme à feu ou le fait de se trouver à proximité d'une personne qui décharge une arme à feu. Dans le cas de tirs avec des armes de poing, les concentrations les plus élevées se trouvent sur la main tenant l'arme à feu, entre le pouce et l'index ainsi que sur la région située entre ces deux doigts (fig. 10.14). D'autres parties du corps du tireur, ainsi que ses vêtements et son environnement sont également exposés à un transfert de résidus de tir (transfert direct). Des résidus de tir sont souvent retrouvés sur les poignets, les bras, le visage (sourcils, barbe, front, oreilles), dans les narines ou encore les cheveux du tireur [Feeney *et al.*, 2020 ; Akçan *et al.*, 2021].

Fig. 10.14. Répartition majoritaire des résidus de tir sur la main d'un tireur [Maehli et Stroemberg, 1981] ; il faut relever que des résidus de tir peuvent également se déposer sur les paumes au contact des différentes parties d'une arme à feu [Jalanti *et al.*, 1999].

Une quantité initiale plus fiable et une distribution plus aléatoire sont attendues dans le cas où les résidus de tir seraient transférés lors d'une exposition passive à une décharge d'arme à feu (p. ex. témoin d'un tir).

10.3.2. Persistance et transfert secondaire des résidus de tir

Plusieurs études sur la persistance des résidus de tir ont été réalisées. Il faut noter que celles-ci ont jusqu'ici porté sur les résidus de tir inorganiques ou les résidus de tir organiques, sans jamais aborder les deux simultanément. Aucune connaissance n'existe actuellement en ce qui concerne la corrélation entre la persistance des deux types de résidus de tir. La persistance dépend d'un certain nombre de facteurs, comme le temps, l'activité, les propriétés des résidus (inorganiques vs organiques, taille, etc.), les propriétés de rétention de la surface sur laquelle sont déposés les résidus et les conditions environnementales.

Dans le domaine des résidus de tir inorganiques, l'étude de Kilty [1975] a mis en évidence la présence de résidus jusqu'à presque six heures (5h45) sur les mains du tireur (sans lavage de main). Dans la même étude, il a été démontré que des activités telles que se laver les mains, les

mettre dans les poches ou le menottage diminuent le nombre de particules détectables sur les mains. Celle de Jalanti *et al.* [1999] a montré la détection de résidus jusqu'à six heures après le tir (sans lavage de main) et indiqué que la plus grande perte survient dans les deux à quatre premières heures. Dans l'étude de Cardinetti *et al.* [2006], des particules inorganiques ont pu être détectées jusqu'à dix heures après le tir sur les mains de policiers. Plus récemment, Romanò *et al.* [2020] ont montré la détection de résidus de tir inorganiques issus de munitions non toxiques jusqu'à six heures après le tir. De même, le lavage en machine, le secouage ou le broissage des vêtements réduisent significativement le nombre de résidus de tir inorganiques détectés [Vinokurov *et al.*, 2001 ; Charles *et al.*, 2013].

En ce qui concerne les résidus de tir organiques, le travail de Lloyd [1986] a indiqué que la nitroglycérine pouvait être détectée sur la peau sept heures après le tir et même après 75 heures sur les vêtements. Dans un article d'Arndt *et al.* [2012], la diphénylamine a été détectée sur les mains quatre heures après le tir, mais plus aucun résidu de tir organique n'était détecté à la suite du lavage des mains. La dernière étude en date a montré que plusieurs molécules de résidus de tir organiques (éthylcentralite, diphénylamine, *N*-nitrosodiphénylamine) étaient détectables sur les mains jusqu'à quatre heures après le tir [Maitre *et al.*, 2018]. En résumé, les résidus de tir peuvent persister plusieurs heures sur les mains du tireur si celles-ci ne sont pas lavées. Cependant, toute activité peut causer le transfert ou la perte de ces résidus. Ainsi, la présence de résidus de tir sur les mains est relativement limitée dans le temps, mais la persistance sur d'autres surfaces comme le visage, les cheveux ou les vêtements est plus longue. La persistance des résidus de tir sur les habits peut aller même jusqu'à plusieurs jours. Dans le cas d'un suicide, une activité faible, voire nulle, après la décharge entraîne une rétention plus importante des résidus de tir allant, selon la littérature, de quelques jours jusqu'à 60 [LaGoo *et al.*, 2010].

Dans la pratique forensique, la persistance va jouer un rôle pour les prélèvements de résidus de tir. En effet, certains services forensiques ne procèdent à aucun prélèvement sur les mains quand un certain délai après l'événement en question s'est écoulé. Cependant, d'autres surfaces comme le visage ou les vêtements peuvent alors être considérées.

Le transfert secondaire n'a été que peu étudié dans la littérature, et comme pour la persistance, aucune étude n'a considéré les résidus de tir inorganiques conjointement avec les résidus de tir organiques. Le transfert secondaire dépend d'un certain nombre de paramètres, comme le scénario en question (p. ex. arrestation, poignée de main), la durée et la force du contact, la quantité de résidus transférable, les propriétés des résidus (inorganiques *vs* organiques, taille, etc.), les propriétés de rétention de la surface « émettrice », les propriétés de la surface « réceptrice », ou encore les conditions environnementales.

En ce qui concerne les résidus de tir inorganiques, Charles et Geusens [2012] ont montré qu'un policier (forces spéciales) peut transférer des particules sur une personne durant son arrestation. Serrer la main d'un tireur ou manipuler une arme sont des actions qui peuvent également mener à un transfert secondaire [Brožek-Mucha, 2014 ; French *et al.*, 2014]. Le même type de scénarios a été étudié pour les résidus de tir organiques. Il a été mis en évidence qu'une arrestation au sol, juste après un tir, pouvait conduire à un transfert secondaire considérable, menant parfois à une pollution plus élevée des mains de la personne arrêtée que de celles du policier [Gassner *et al.*, 2019].

Les études de persistance et de transfert secondaire sont généralement réalisées dans des conditions contrôlées, avec souvent la variation d'un seul facteur à la fois. En réalité, plusieurs paramètres agissent simultanément ou consécutivement et les résultats des études ne permettent donc pas de prévoir précisément ce qu'il est possible de détecter dans un cas précis. Elles donnent en revanche un aperçu de la variabilité qui peut être attendue pour ce type de trace (relativement élevée pour les résidus de tir). Par ailleurs, elles permettent de donner des indications pour orienter la recherche de résidus de tir (p. ex. les surfaces à cibler) et ainsi

optimiser les ressources. Elles peuvent également jouer un rôle dans le fonctionnement des services forensiques en identifiant de potentielles sources de pollution nécessitant des adaptations dans les procédures en place. Finalement, elles fournissent des données pour l'évaluation des résultats d'analyse qui sera discutée dans les paragraphes 10.6.1.5 et 10.6.2.4.

10.3.3. Prévalence et sources alternatives

Obtenir des données concernant la prévalence des résidus de tir dans différentes populations est une étape essentielle. En effet, celles-ci aident, entre autres, à assigner la probabilité de trouver des résidus de tir sur une personne qui n'a pas été présente lors de la décharge d'une arme à feu. Cela aide à caractériser la pertinence des résidus de tir en tant que trace, en fonction des circonstances et des déclarations de la personne d'intérêt. En effet, si la majorité des individus avaient des résidus de tir sur leurs mains, ce type de trace ne présenterait que peu d'intérêt. De telles études peuvent également mettre en évidence des sources alternatives de résidus similaires aux résidus de tir et pouvant être confondus avec ceux-ci. Par source alternative, on entend toute activité, processus ou mécanisme – différent d'une décharge d'une arme à feu – pouvant aboutir à la production de résidus similaires ou comparables à des résidus de tir.

De nombreuses études de prévalence ont été publiées depuis les débuts de l'analyse des résidus de tir. Plusieurs types de populations et surfaces cibles ont été considérées [Gassner et Weyermann, 2020], notamment les personnes (population civile ou policière), les locaux ou véhicules de police, les lieux publics ou des employés de fabrique d'armes. Une étude de prévalence fournit des données basées sur un échantillon (aléatoire ou non) d'une population spécifique qui peut ne pas être représentatif de la population générale ou de la population pertinente en fonction du cas d'espèce. Par ailleurs, les données obtenues dans un pays ou une région ne peuvent pas nécessairement être extrapolées pour une autre zone géographique. De même, la prévalence peut changer considérablement avec le temps. Une vaste étude impliquant trente-deux services forensiques principalement en Europe a porté sur les résultats de prélèvements sur les mains de plus de 1300 personnes [Stamouli *et al.*, 2021]. Ainsi, la probabilité moyenne de retrouver une particule contenant du plomb, du baryum et de l'antimoine (Pb/Ba/Sb) sur une personne de la combinaison entre la population générale et les mécaniciens automobiles est de 0,15 %, alors que celle-ci s'élève à 25,0 % pour des policiers procédant à des arrestations. Globalement, ce type d'études a montré que la prévalence des résidus de tir est généralement limitée, même si elle est plus élevée dans les populations policières ou de personnes en contact avec des armes à feu.

Plusieurs sources alternatives de résidus de tir inorganiques comme les plaquettes de frein [Torre, 2002 ; Cardinetti, 2004], les feux d'artifice [Mosher, 1998 ; Grima, 2012], les airbags [Berk, 1999a, 1999b ; Laflèche, 2018] ou certaines activités de soudure [Brozek-Mucha, 2015] ont été mentionnées dans la littérature. Cependant, dans la majorité des cas, un analyste expérimenté peut déceler des différences à partir de la morphologie des particules, ou identifier des particules étrangères en considérant toute la population de particules (profil de la trace) présentes dans l'échantillon. Certains outils industriels, comme des cloueuses (*nail gun* en anglais), utilisent des cartouches contenant une amorce, dont la composition est très proche des amorces utilisées dans les munitions d'armes à feu [Wallace et McQuillan, 1984]. Dans ces cas, les particules produites ont une morphologie très proche des résidus de tir puisque leur processus de production est similaire. En revanche, le rapport entre certains éléments varie et la proportion de plomb est plus faible lorsqu'il s'agit d'outils, car il n'y a pas de contribution du projectile dans ce cas. Un facteur très important pour la distinction entre résidus de tir et particules issues de sources alternatives est la technique d'analyse utilisée. En effet, il est absolument nécessaire d'observer la morphologie (taille, forme, structure et texture) des particules et d'étudier la composition des particules formant toute la population présente dans

le spécimen. Ainsi, une méthode d'analyse « globale » (*bulk* en anglais)⁷ ne permet pas ce type d'investigations et n'est donc pas à même d'identifier des particules issues de sources alternatives. Une autre difficulté réside dans le fait qu'en pratique, le nombre de particules détectées est faible, ce qui limite les possibilités de différencier des particules de sources alternatives et des résidus de tir inorganiques.

En ce qui concerne les résidus de tir organiques, aucune étude des sources alternatives n'a pour l'heure été publiée. La plupart des molécules organiques présentes dans les poudres ont des applications dans d'autres domaines. Cependant, il est peu probable que toutes les molécules cibles des résidus de tir organiques soient présentes simultanément dans une source alternative. De nouvelles études seront donc nécessaires pour déterminer les molécules ou groupes de molécules les plus pertinentes, afin qu'il n'y ait idéalement pas ou peu de sources alternatives. Une difficulté relative aux résidus de tir organiques est que les méthodes d'analyse proposées dans la future norme ASTM⁸ sont des méthodes *bulk*, avec lesquelles il n'est pas possible d'observer si les composés sont présents dans un même résidu ou dispersés.

Il est important de rappeler à nouveau que la composition des composants de munition n'est pas un paramètre fixe. En effet, celle-ci évolue en fonction des performances attendues, mais aussi selon les modifications réglementaires. Un bon nombre de composés présents dans les munitions ont été pointés du doigt à cause de leur toxicité, notamment ceux à base de plomb, de chromates ou de dinitrotoluènes. Certains composés qui étaient traditionnellement utilisés dans les munitions sont aujourd'hui interdits, d'autres ont été placés sur une liste des substances extrêmement préoccupantes (*Substance of Very High Concern*, SVHC) et seront probablement bannis dans les années à venir. Par conséquent, les sources alternatives de résidus de tir identifiées à une époque sont sujettes à changement. Par exemple, à la suite des restrictions importantes sur l'utilisation du plomb, une étude récente en Australie a montré que les plaquettes de frein actuelles ne produisaient plus de particules dont la composition est similaire aux résidus de tir [Tucker *et al.*, 2017]. Il est donc essentiel que la recherche de ces sources alternatives soit régulièrement actualisée.

10.4. Prélèvements

10.4.1. Prélèvements cumulatifs

Un prélèvement cumulatif permet de collecter les résidus de tir sur une surface d'intérêt, par exemple la main, sans tenir compte de la localisation exacte des résidus. Il s'agit de prélever un maximum de ceux-ci de manière à optimiser les chances de détecter des résidus de tir pertinents. Plusieurs méthodes ont été proposées et peuvent être classées en deux groupes : les écouvillons (*swabs*), qui nécessitent l'humidification du support de prélèvement par un liquide pour piéger les résidus et les tamponnoirs (*stubs*) qui utilisent les propriétés adhésives du matériel de prélèvement pour les coller sur le support.

Les écouvillons peuvent être des cotons-tiges ou supports apparentés, mais également de petits carrés de tissu. Ils sont généralement humidifiés avec un solvant, comme l'éthanol ou l'isopropanol, puis la surface à prélever est nettoyée avec le support. L'efficacité de collection diminue au fur et à mesure que le solvant s'évapore. Cette méthode de prélèvement est très simple, mais comporte quelques inconvénients. Les particules collectées ne sont pas fixées sur

⁷ Ici, le terme *bulk* se réfère à des substances mises en solution et dont l'analyse fournit la somme des contributions de toutes les particules présentes dans l'échantillon, d'où le terme d'analyse « globale ». Ce concept est défini par opposition à l'analyse de particules (*particle* en anglais) qui permet l'observation de la composition détaillée de chaque particule individuellement.

⁸ <https://sn.astm.org/?q=update/organic-gunshot-residue-analysis-so20.html>.

le support et il y a donc un risque de perte de particules lors de la manipulation du support, que ce soit durant ou après le prélèvement. Comme avec tout prélèvement humide, la quantité de liquide joue un rôle. Ainsi, l'efficacité de collection est réduite s'il n'y a pas assez de solvant, alors qu'un support qui goutte à cause d'un excès de liquide risque de laisser s'échapper des particules dans les gouttes.

Les tamponnoirs sont des supports couverts par un adhésif (fig. 10.15). Celui-ci peut être un adhésif classique, mais le plus utilisé en routine est un adhésif carbone (*carbon tape*), qui est compatible avec une analyse au microscope électronique à balayage (cf. § 10.5.3.1.4). Cette méthode de prélèvement est également très simple. La surface adhésive est appliquée de manière répétée sur la surface d'intérêt, en commençant généralement par la zone la plus susceptible de présenter des résidus de tir. Concernant le nombre de pressions à appliquer, Zeichner et Levin [1993] recommandent 50 à 100 pressions sur les mains et 200 à 300 sur les cheveux. L'efficacité de collection est maximale au début du prélèvement lorsque l'adhésif est intact et diminue avec le nombre de pressions et la quantité de « matériel » prélevé. Il faut noter que des débris, comme des débris de peau ou des fibres provenant de la surface d'intérêt sont également collectés par l'adhésif. L'avantage des tamponnoirs réside dans la fixation des résidus par l'adhésif.

Fig. 10.15. Tamponnoirs avec un adhésif carbone (*carbon tape*).

L'efficacité de collection des écouvillons et des tamponnoirs avec un adhésif carbone pour les résidus de tir inorganiques a été comparée par Reid *et al.* [2010]. Les résultats de leurs analyses au MEB-EDX ont montré que les tamponnoirs possèdent une meilleure efficacité (tous les tamponnoirs analysés étaient positifs aux résidus de tir inorganiques, contre seulement la moitié des écouvillons). Il faut cependant noter que les écouvillons devaient être mis en solution, avant de filtrer les particules puis de déposer le filtre sur un support nécessitant l'application d'une couche de carbone pour rendre l'échantillon conducteur afin de pouvoir l'analyser au MEB-EDX. Cette technique est relativement fastidieuse et peut provoquer des pertes de particules. Elle n'est donc pas idéale pour analyser des échantillons prélevés par exemple sur les mains de la personne d'intérêt où le nombre de particules est souvent faible. Cependant, il s'agit d'une méthode intéressante pour prélever des résidus difficilement accessibles avec un tamponnoir, comme dans le canon d'une arme à feu ou une douille. Dans ce cas précis, la quantité de résidus n'est pas un facteur limitant et les pertes durant le transfert n'ont que peu d'impact. En ce qui concerne les résidus de tir organiques, une étude a montré que l'efficacité de prélèvement des tamponnoirs était également supérieure aux écouvillons [Gassner *et al.*, 2016]. Un prélèvement séquentiel tamponnoir-écouvillon ou écouvillon-tamponnoir a montré que si un écouvillon était utilisé en premier, le tamponnoir qui suivait permettait de prélever une quantité similaire de résidus de tir organiques, alors que dans le cas d'un écouvillon appliqué après un tamponnoir, la quantité était très faible.

Selon les circonstances du cas, diverses surfaces peuvent être ciblées par le prélèvement. C'est souvent le temps écoulé entre les faits et ce dernier qui va influencer le choix des investigateurs, car la persistance des résidus dépend de la surface en question (cf. § 10.3.2). Ainsi, les mains ont souvent la préférence, car le lien avec la décharge d'une arme à feu est plus direct, mais le visage, les cheveux, les narines et les vêtements présentent aussi un intérêt. Toutes les surfaces de peau peuvent être prélevées avec des écouvillons et des tamponnoirs. Cependant, seuls les tamponnoirs sont adaptés aux cheveux et aux vêtements. Concernant les narines, plusieurs méthodes ont été utilisées : récupérer le mucus nasal dans un mouchoir [Schwartz et Zona, 1995 ; Merli *et al.*, 2016], appliquer un écouvillon dans le nez [Aliste et Chávez, 2016] ou utiliser un tamponnoir dédié [Chávez Reyes *et al.*, 2018].

Finalement, si le choix de la méthode pour un prélèvement cumulatif dépend de la surface sur laquelle l'échantillon est collecté, l'analyse instrumentale envisagée joue également un rôle important. Comme décrit ci-dessus, le transfert des particules inorganiques d'un écouvillon vers un tamponnoir est relativement laborieux. De plus, il faut noter que plus la préparation d'un échantillon nécessite d'étapes, plus le risque de pollution interne au laboratoire augmente. Il est donc recommandé d'effectuer un prélèvement avec un tamponnoir si une analyse au microscope électronique à balayage est prévue.

Une méthode de prélèvement plus anecdotique est celle du prélèvement par aspiration (« vacuum ») qui peut être utilisé sur les vêtements comme alternative aux tamponnoirs pouvant être relativement vite saturés à cause des fibres [Zeichner *et al.*, 2003].

Une fois le prélèvement effectué, l'analyse d'un échantillon n'est pas toujours réalisée immédiatement. Il faut donc s'assurer que l'intégrité de celui-ci est conservée. Les résidus inorganiques sont très stables et peuvent généralement être analysés des années après sans risque de dégradation. Néanmoins, l'exercice comparatif interlaboratoire (*round robin*) organisé par l'INCC a montré la dégradation de quelques particules à la suite des nombreuses analyses effectuées [Charles *et al.*, 2020]. Toutefois, il faut noter que ce scénario ne correspond pas à la routine d'un échantillon indiciaire. Les résidus organiques sont volatils et vont être vaporisés si des mesures ne sont pas prises pour limiter ce phénomène. De plus, les micro-organismes potentiellement présents dans l'échantillon peuvent aussi participer à la dégradation des composés organiques. Ainsi, une étude qui a évalué la stabilité de différents composés organiques à température ambiante durant 2 mois recommande de stocker les échantillons au réfrigérateur à 4 °C et de les analyser au plus vite afin de minimiser leur dégradation [Taudte *et al.*, 2017].

10.4.2. Prélèvements topographiques

Un prélèvement topographique permet de collecter les résidus de tir sur une surface d'intérêt, comme un vêtement, une main ou encore un mur, en tenant compte de la localisation relative des résidus. Il s'agit de prélever les résidus de tir en conservant leur dispersion afin de visualiser et interpréter leur répartition à l'aide de méthodes de mise en évidence et de révélation, comme des tests chromophoriques. Il existe de nombreux protocoles utilisant des supports de transfert différents, tels que des papiers filtres, des feuilles adhésives, des papiers photographiques, du cellophane™ ou encore du Polyviol®. Ce type de prélèvement peut être effectué de manière complémentaire à un prélèvement cumulatif sur une personne vivante (jusqu'à quatre heures après le tir) ou lorsqu'une grande quantité de résidus de tirs est attendue, comme sur des personnes décédées ou sur des objets où il n'y a en principe pas de limite de temps [WD, 2009]. Toutefois, une distribution plus aléatoire peut se produire en cas de transfert secondaire (p. ex. manipulation d'une surface présentant des résidus de tir) ou lors d'une exposition passive à une décharge d'arme à feu (p. ex. témoin d'une décharge). La localisation spatiale des résidus de tir permettrait ainsi d'apporter des éléments potentiellement pertinents à la discrimination d'hypothèses telles qu'un homicide vs un suicide, une main ayant tiré vs une main en position de défense, ou encore un tireur vs un non-tireur (témoin). Les sensibilités des méthodes topographiques peuvent néanmoins limiter leur application et des prélèvements cumulatifs segmentés par zones peuvent dans ce cas être effectués, par exemple en réalisant un prélèvement pour chacune des zones suivantes d'une main : paume, région entre le pouce et l'index, partie dorsale de la main, poignet.

Un papier filtre (p. ex. papier produit par Albet LabScience Hahnemühle®, modèle DP 1573 de 240 ou 320 mm de diamètre) est humidifié avec une solution d'acide tartrique à 8,5 % (m/v)⁹ avant d'être fermement pressé contre la surface d'intérêt pendant au moins une minute (fig.

⁹ 85 g d'acide tartrique est dissout dans 1000 ml d'eau ultrapure, avec 2,5 g d'acide benzoïque.

10.16). Immédiatement après le prélèvement, le papier filtre est complètement séché à l'aide d'un sèche-cheveux afin d'éviter la dissolution des particules dans le papier filtre, avant l'application de méthodes de mise en évidence et de révélation en laboratoire. Il est également important d'étiqueter le papier filtre à l'aide d'un crayon en précisant la zone prélevée (p. ex. partie intérieure ou extérieure de la main gauche ou droite) en indiquant certaines positions afin de se repérer comme la position du poignet, des doigts, etc.

De même que pour le papier filtre, le côté collant d'une feuille adhésive en polyester transparente très résistante (p. ex. Filmolux S 23) est pressé fermement sur la surface pour collecter les résidus de tir potentiellement présents. Lors du prélèvement, il est important de documenter la feuille adhésive par rapport à la surface d'intérêt. Après le prélèvement, la feuille adhésive est collée à nouveau sur son support pour protéger le prélèvement. En laboratoire, la feuille adhésive peut subir différents traitements avant la mise en évidence et la révélation des résidus de tir, comme l'application d'une couche supplémentaire d'alcool polyvinylique (PVAL) [Werner *et al.*, 2020].

Fig. 10.16. Préparation de la main pour le prélèvement (a) et application d'un papier filtre (b).

Ces deux prélèvements topographiques peuvent être appliqués sur des mains sèches comme mouillées. Le test au rhodizonate de sodium permet de visualiser et interpréter rapidement la répartition des résidus de tir inorganiques sur ces deux supports de prélèvement. Cependant, un inconvénient majeur de ces méthodes de prélèvements topographiques réside dans le fait que les réactions positives aux tests chromophoriques et les particules visualisées ne sont pas formellement identifiées comme des résidus de tir et peuvent provenir d'une source alternative. Il est néanmoins possible de découper des morceaux du papier filtre ou de la feuille adhésive présentant une réaction positive afin de les placer sur un tamponnoir afin de les analyser au microscope électronique à balayage couplé à la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) (fig. 10.17).

Fig. 10.17. Exemples de résultats obtenus avec la méthode du papier filtre. (a) Réactions au test au rhodizonate de sodium mises en évidence avec ColorFinder ; (b) Morceaux du papier filtre découpés et collés sur un tamponnoir ; (c) Tamponnoir recouvert d'une fine couche de carbone avec une indication des particules métalliques détectées par le MEB-EDX [Werner *et al.*, 2020].

Le Polyviol[®] (une dénomination commerciale pour le PVAL) est quant à lui, le résultat de la saponification en milieu alcalin de l'acétate de polyvinyl. Développé en 1924 par Wacker Chemie, il est commercialisé par cette fabrique sous le nom de Polyviol[®] [Darrer *et al.*, 1997]. Le Polyviol[®] W 25/140 est commercialisé sous forme de poudre et sa mise en solution nécessite une adjonction de méthanol ou d'éthanol. Ce polymère est appliqué sur les mains dans le but de prélever les résidus éventuellement présents. L'application du gant Polyviol[®] s'effectue de la manière suivante : à l'aide d'un pinceau, une première couche de Polyviol[®] est appliquée (délicatement, sans trop appuyer) sur toute la main, dans tous les interstices. Cette couche est ensuite séchée, jusqu'à la formation d'une couche parfaitement sèche (cette étape de séchage est primordiale). La seconde couche est une couche de renfort. Une compresse est posée sur le dos de la main, découpée entre les doigts, puis badigeonnée de Polyviol[®]. La même procédure doit être effectuée pour la paume de la main. Les trous sont couverts avec des petits morceaux de gaze, jusqu'à ce que toute la surface de la main soit complètement couverte. Il faut ensuite

sécher parfaitement jusqu'à ce que la gaze retrouve son aspect blanc et que le gant soit entièrement sec. Pour retirer le gant de la personne, il faut couper les quatre premiers centimètres du gant le long du pouce et de l'auriculaire avec des ciseaux médicaux de sécurité afin d'éviter toute blessure. Le gant est retiré en le retournant, puis découpé en deux. Il faut ensuite l'étiqueter en précisant la main, respectivement la zone, concernée. Les inconvénients majeurs de cette méthode de prélèvement reposent sur la nécessité d'une entière coopération de la personne d'intérêt, son temps d'application étant conséquent (au moins deux heures pour les deux mains). Finalement, la méthode nécessite de l'expérience dans sa réalisation surtout dans des conditions difficiles (p. ex. lors de la présence de rigidités cadavériques) [Lux *et al.*, 2020]. Les tests chromophoriques sont tout à fait compatibles avec l'utilisation du gant Polyviol®. A titre d'exemple, le test de Griess modifié donne des zones orange diffuses indiquant la présence de nitrites [Darrer *et al.*, 1997]. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) et le MEB-EDX peuvent également être appliqués après un prélèvement réalisé par Polyviol® [Lux *et al.*, 2020]. Relevons que la technique du Polyviol® peut être utilisée sur toute surface non absorbante, telle que du goudron ou des murs. Une formule alternative du Polyviol® a été commercialisée sous le nom de Solublon et testée par Schyma et Placidi [2000].

10.5. Méthodes de mise en évidence et de révélation

Selon la distance de tir, il est possible d'observer des traces de fumée et un tatouage de poudre propulsive sur une zone d'atteinte primaire de couleur claire (p. ex. habits ou objets). Les particules provenant de l'amorce et de la condensation des gaz de combustion sont généralement invisibles à l'œil nu, de même que les traces de fumée et le tatouage de poudre propulsive si la zone d'atteinte primaire est de couleur foncée. Afin de les observer, il convient de les mettre en évidence à l'aide de méthodes optiques, de procédés chromophoriques basés sur la coloration des résidus de tir au moyen de réactions chimiques ou de méthodes instrumentales, comme la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X à dispersion d'énergie (MEB-EDX), ou encore la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). Ces différents procédés seront expliqués et détaillés dans les paragraphes 10.5.1 à 10.5.3 ci-après, en débutant par les méthodes non destructives pour finir avec les plus destructives. Finalement, le paragraphe 10.6 présente une mise en séquence d'une partie de ces méthodes pour la mise en évidence et la révélation des résidus de tir sur un objet ou une personne. Relevons que les différents procédés décrits ici peuvent être utilisés sur une zone d'atteinte primaire (personne ou objet), sur les mains d'une personne ou sur des transferts provenant des deux supports mentionnés ; toutefois, pour des questions de simplification de langage, seul le terme de surface réceptrice sera employé.

10.5.1. Méthodes optiques

Afin de rechercher, visualiser et mettre en évidence des résidus de tir, la première étape consiste à observer la configuration des résidus de tir sur la surface réceptrice à l'œil nu et au microscope voire au microscope, sous différents éclairages et agrandissements. Dans certaines conditions, notamment lorsque le tissu est coloré, possède une texture gênante ou est recouvert de sang, il est parfois nécessaire d'observer et de photographier la surface réceptrice en photoluminescence.

10.5.1.1. Macro- et microscopie

La recherche de résidus de tir sur une surface réceptrice à l'aide d'un microscope a notamment pour but de visualiser la présence de particules de poudre propulsive brûlées ou imbrûlées, de

même que de mettre en évidence une collerette d'essuyage, des traces de vapeurs métalliques ou encore la présence de sang. Les grains de poudre propulsive peuvent être visibles à faibles grossissements. En effet, leur taille varie entre 0,2 et 3,0 mm en fonction de leur forme [Pun et Gallusser, 2008]. La présence de résidus de poudre propulsive sur une surface réceptrice permet d'aider à situer un orifice d'entrée tout en indiquant qu'un tir a été effectué sur la surface observée. L'analyse des résidus de poudre propulsive peut permettre de déterminer les caractéristiques (forme, couleur et taille) de la poudre propulsive utilisée lors de la décharge et éventuellement d'identifier le type de cartouche à l'aide d'une base de données ou d'une cartouche de référence. Il est important de noter que les caractéristiques morphologiques de la poudre propulsive, soit la forme, la couleur et la taille, influencent sa combustion. Il peut également être difficile de déterminer la forme initiale des grains de poudre, et tout particulièrement de faire la distinction entre des cylindres creux et des bâtonnets, ou encore entre des paillettes quadrilatères et rondes [Pun et Gallusser, 2008]. Comme certains grains de poudre propulsive peuvent être fortement déformés et dégradés, il ne faut donc pas baser la détermination de la forme initiale des grains de poudre sur l'observation de quelques particules, mais sur toutes les particules présentes sur la surface réceptrice. De ce fait, la présence de quelques particules fortement déformées ne devrait influencer que partiellement la détermination de la forme initiale. Les particules de la poudre propulsive non brûlées sont généralement recouvertes d'une couche de graphite, leur donnant une couleur anthracite. Cependant, il a également été constaté que plus la combustion est importante et plus la couleur des grains de poudre s'éclaircit. La couche protectrice de graphite disparaît donc à cause de la combustion de la poudre propulsive et des différents processus d'abrasion entre la poudre et les parties métalliques de la douille ou de l'arme à feu lors de la décharge. Ainsi, il est fréquent d'observer sur une surface réceptrice des résidus de grains de poudre brûlés caractérisés par des couleurs différentes lors d'un tir. Par exemple, la couleur des particules non brûlées ou partiellement brûlées sur une surface réceptrice peut aller du jaune au vert olive. En fonction de la couleur initiale de la poudre propulsive, la séquence de changements de couleur peut être différente :

- Exemple 1 : Gris foncé ⇒ Gris clair ⇒ Marron ⇒ Jaune ;
- Exemple 2 : Marron foncé ⇒ Marron clair ⇒ Jaune ;
- Exemple 3 : Vert foncé ⇒ Vert clair ⇒ Jaune.

Il est par conséquent important de déterminer la séquence des changements de couleur au sein d'un résidu de tir. Dans ce dessein, les couleurs de toutes les particules de poudre observées sur la surface réceptrice doivent être comparées afin d'effectuer des groupes et de déterminer la séquence de changements de couleur sous la forme d'une échelle allant du foncé au clair. A noter qu'il n'est pas rare que des particules de poudre propulsive non brûlées soient présentes sur la surface réceptrice, permettant ainsi de déterminer la forme et la couleur initiales. Grâce à l'analyse physique des caractéristiques des résidus de poudre propulsive, des comparaisons peuvent être réalisées afin d'inférer une source commune (cf. § 10.6.3) entre ces résidus de poudre propulsive sur la zone d'atteinte (personne ou objet) et ceux présents dans une douille tirée ou une arme à feu, sur une autre zone d'atteinte (groupement d'orifices), une scène d'investigation, ou encore sur une personne (surface réceptrice). En effet, des particules de poudre propulsive brûlées voire partiellement ou imbrûlées peuvent y être recherchées, analysées et comparées à celles observées sur la surface réceptrice afin d'évaluer et d'exclure une origine commune, soit par exemple la même décharge (même poudre propulsive), ou encore l'utilisation d'une autre munition contenant une même poudre propulsive.

L'observation macroscopique de l'apparence de la surface réceptrice et notamment des fibres d'un vêtement permet d'aider à mettre en évidence un résidu de tir, un orifice d'entrée ou de sortie en observant l'état des fibres et leur direction. En effet, le mélange extrêmement incandescent constitué de particules de poudre propulsive partiellement ou non brûlées, ainsi

que des gaz de combustion s'échappant de la bouche du canon lors d'un tir peut, en fonction de la distance, brûler la surface réceptrice ; des fibres brûlées peuvent par exemple être observées au niveau de l'orifice d'entrée sur les habits d'une personne touchée [Hinrichs *et al.*, 2017 ; Haag et Haag, 2020]. En fonction de la distance et du type de fibres, l'orifice d'entrée et la quantité de fibres brûlées peuvent être grandement influencés. Par exemple, à bout portant, le denim aura tendance à rester intact, voire à se déchirer, tandis que des tissus synthétiques en polyester se déformeront et brûleront plus fortement. L'orientation des fibres peut également aider à distinguer un orifice d'entrée, d'un orifice de sortie, aidant ainsi à déterminer la trajectoire du tir [Jason et Haag, 2014]. Cependant, les manipulations préalables de la surface réceptrice (p. ex. soins, déplacement de la surface, préservation des traces) doivent toujours être prises en compte lors de l'évaluation de la direction du tir, car l'apparence et l'orientation des fibres peuvent facilement être modifiées. Le comportement d'un projectile dans divers matériaux durs tels que les métaux, le bois, la terre, le sable ou encore les matériaux vitreux est détaillé dans le paragraphe 7.6.3.

Dans les cas ne présentant ni résidu de tir, ni collerette d'essuyage observable en macroscopie ou par des méthodes optiques et chimiques simples, il peut être souhaitable d'examiner quelques fibres représentatives prélevées autour d'un orifice supposé sous un MEB-EDX pour mettre en évidence d'éventuels résidus de tir inorganiques en quantités extrêmement faibles [Hinrichs *et al.*, 2017 ; Haag et Haag, 2020].

10.5.1.2. Photoluminescence

Schwarz et Boller [1935] ont été parmi les premiers à utiliser la photographie infrarouge pour rendre visibles les résidus de tir sur des supports sombres ou colorés. Le phénomène physique entrant en jeu dans ce type d'éclairage est la photoluminescence : absorption et émission de photons – radiations électromagnétiques sous forme de « paquets » discrets d'énergie, ou quanta – par les molécules. La lumière visible (400 à 700 nm) et les infrarouges proches (env. 700 à 1100 nm) provoquent des excitations électroniques. Ainsi, les résidus de tir absorbent fortement les rayonnements infrarouges d'une certaine longueur d'onde et apparaissent sombres, tandis que la surface réceptrice (p. ex. un tissu coloré ou foncé) peut les réfléchir et apparaître claire. On parle dans ce cas de photoluminescence dans l'infrarouge des résidus de tir (notamment inorganiques comme les particules métalliques recondensées) (fig. 10.18). La plupart des colorants utilisés pour la coloration des tissus et le sang réfléchissent les infrarouges [Horvath, 1981]. La réflexion dans la zone infrarouge du spectre change en fonction du colorant utilisé. Elle n'est donc pas la même pour tous les tissus. La réflexion des colorants devient d'autant plus importante que les longueurs d'onde des rayons sont élevées [Fortini, 1999]. La photoluminescence dans l'infrarouge permet ainsi de détecter des résidus de tir inorganique sur des textiles sombres, noirs ou colorés, voire imprégnés de sang [Chaklos et Davis, 2005 ; Bailey, 2007].

Les particules de poudre propulsive, notamment certains additifs comme les phtalates ou des dérivés de l'uréthane [Hofer *et al.*, 2017] peuvent présenter une fluorescence (excitation à une certaine longueur d'onde du visible et observation dans les infrarouges). Le contraste qui en résulte consiste en des particules claires sur un fond foncé. Néanmoins, 10 à 20 % des grains de poudre propulsive ne sont pas fluorescents.

Un certain nombre de stations de prises de vues commercialisées sont adaptées à la mise en évidence de la fluorescence des résidus de tir organiques et inorganiques grâce à leur possibilité de modifier la longueur d'onde d'excitation et leur jeu de filtres d'observation. Il est ainsi possible de citer la FSIS Lab d'Arrowhead Forensics® ou encore la Crime-Lite® MLD et les *Video Spectral Comparator* (VSC) de Foster + Freeman®.

Dans ce contexte, plusieurs recherches proposent un éclairage filtré avec une longueur d'onde d'excitation comprise entre 440 et 580 nm et une observation avec un filtre orange ou un filtre

passer à 610 nm afin de visualiser les résidus de poudre propulsive sur des tissus sombres ou ensanglantés [Atwater *et al.*, 2006 ; Kersh *et al.*, 2014 ; Barrera *et al.*, 2019]. Hofer *et al.* [2017] utilisent, quant à eux, une longueur d'onde d'excitation de 545 à 675 nm avec un filtre d'observation passe-haut à 725 nm pour observer la fluorescence infrarouge des poudres propulsives. À noter que cette méthode non invasive peut être appliquée sur la peau de personnes décédées ou même vivantes. Par exemple, Husak [2021] a été démontré qu'une longueur d'onde d'excitation de 520 nm et un filtre d'observation orange peuvent constituer une méthode de visualisation rapide, non destructive et efficace pour détecter et localiser certains résidus de tirs sur les mains de tireurs.

En résumé, la photoluminescence (principalement dans les infrarouges) se prête très bien à l'observation des résidus de tir inorganiques et organiques, car ces derniers se distinguent de certains supports par leur interaction avec les rayonnements incidents. Cette différence permet l'établissement d'un contraste observable et enregistrable. Une sélectivité de la fluorescence émise par les différents résidus permet ainsi de visualiser la distribution spatiale de chaque type de résidus (inorganique et organique) de manière non destructive. Néanmoins, si le substrat présente le même comportement optique que les résidus de tir (p. ex. fluorescence commune), cette méthode d'observation optique ne peut être employée, car il sera impossible d'établir un contraste suffisant.

Fig. 10.18. Observation des résidus de tir sur un tissu en coton noir sous photoluminescence dans l'infrarouge à 850 nm avec une Crime-Lite® MLD.

10.5.2. Tests chromophoriques

Les procédés chromophoriques doivent leur appellation au fait qu'ils se basent sur des réactions chimiques engendrant une coloration des résidus de tir. En règle générale, ces procédés ne sont pas spécifiques qu'aux résidus de tir ; il est donc nécessaire de confirmer les résultats par des méthodes instrumentales en analysant les résidus de tir détectés ou en procédant à d'autres prélèvements. Les principaux procédés chromophoriques utilisés dans le contexte des résidus de tir sont présentés dans les paragraphes suivants. La préparation détaillée de chacun des tests est par ailleurs décrite en annexe de ce chapitre (cf. Annexe 10.7.1).

10.5.2.1. Tests chromophoriques pour les résidus de tir métalliques

Les tests chromophoriques s'appliquent aux résidus de tir métalliques issus essentiellement de l'amorce, et dans une moindre mesure des éléments de munition et de l'arme à feu. Par conséquent, d'un point de vue quantitatif, ces tests révèlent généralement beaucoup moins de résidus que les tests visant les nitrites et nitrates issus de la poudre propulsive, car la quantité de cette dernière est supérieure à la quantité d'explosif contenu dans l'amorce. De plus, les résidus métalliques sont en principe projetés sur une plus courte distance que les résidus de la poudre propulsive (cf. § 10.3.1).

10.5.2.1.1. Test au rhodizonate de sodium

La méthode chimique la plus courante pour la révélation du plomb et du baryum est le test au rhodizonate de sodium (*Sodium Rhodizonate Test*, SRT) (fig. 10.19). Il peut être appliqué de façon directe ou indirecte. La méthode directe repose sur la vaporisation du réactif sur la surface réceptrice pour révéler les métaux lourds. La méthode indirecte consiste à effectuer un transfert (appelé transfert de Bashinski, cf. § 10.7.1.1) des résidus sur un papier filtre et d'y vaporiser le réactif ultérieurement. Une récente amélioration propose de combiner la poudre de rhodizonate

de sodium directement avec la solution tampon à pH 2.8 afin de diminuer la quantité de liquide pulvérisé sur la surface réceptrice ou le papier filtre [Geusens *et al.*, 2019]¹⁰.

Fig. 10.19. Réaction entre le rhodizonate de sodium et les métaux lourds [Feigl et Anger, 1972].

Ce test provoque une coloration rose-violet des particules de plomb et de baryum. Relevons à titre d'information que le rhodizonate de sodium peut également réagir avec d'autres éléments que le plomb et le baryum (tab. 10.1). Les limites de détection de ce test pour le plomb et le baryum sont respectivement de 0,1 et 0,25 µg [Feigl et Suter, 1942]. Le traitement secondaire à l'acide chlorhydrique dilué (HCl à 2 %) est spécifique pour le plomb et permet ainsi de le différencier du baryum. La coloration des résidus de plomb en bleu violet ainsi obtenue est stabilisée de la manière suivante : la couleur est développée à son maximum d'intensité avant d'enlever l'excès d'acide chlorhydrique en séchant rapidement la surface traitée [Bartsch *et al.*, 1996]. Il est finalement recommandé de numériser le résultat (p. ex. numérisation à une résolution de 1200 ppp) pour observer les plus petites particules [Geusens *et al.*, 2019].

Tableau 10.1. Réactivité colorimétrique du rhodizonate de sodium avec certains ions.

Ion métallique	Coloration en solution neutre	Coloration en solution acide (pH = 2,8)
Ag ⁺	Noir	Noir
Hg ⁺	Rouge-brun	Rouge-brun
Tl ⁺	Brun foncé	Brun foncé
Pb ²⁺	Bleu violet	Rose
Cu ²⁺	Rouge orange	–
Hg ²⁺	Rouge orange	–
Cd ²⁺	Rouge-brun	Rouge-brun
Zn ²⁺	Violet-brun	–
Ba ²⁺	Rouge-brun	Rouge-brun
Sr ²⁺	Rouge-brun	–
Sn ²⁺	Violet	–

Le plomb détecté par le test au rhodizonate de sodium peut se présenter soit sous forme de vapeurs, soit sous forme de particules [Fortini, 1999]. La présence de vapeurs de plomb provenant majoritairement de l'amorce est significative d'un tir à bout portant [Dillon, 1990b] ; ces vapeurs sont produites par la haute vitesse d'expansion des gaz sortant de la bouche du canon [Di Maio, 1999]. Quant aux particules de plomb, elles ne peuvent pas être utilisées pour évaluer une distance de tir. Leur distribution étant un phénomène non reproductible dépendant de plusieurs facteurs tels que l'encrassement du canon au moment du tir ou le plomb arraché à la surface du projectile. Une étude de Lichtenberg [1990] a montré que la plus grande partie des résidus de plomb solides provient du projectile. Ces résidus sont essentiellement dus au

¹⁰ Dans cet article, les auteurs présentent le développement et l'optimisation de leur test au rhodizonate de sodium pour l'estimation de la distance de tir afin de valider et certifier leur méthode chromophorique selon la norme ISO 17025.

frottement du projectile contre la paroi du canon et à l'échauffement du projectile au contact de la charge propulsive. Les éléments provenant du projectile dépendent par ailleurs du type de munition utilisée : le plomb durci à l'antimoine de certaines munitions peut ainsi constituer une source alternative d'antimoine, autre que l'amorce.

10.5.2.1.2. Test au zincon

Le zincon est le nom courant du 2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazylbenzène ($C_{20}H_{15}N_4NaO_6S \cdot H_2O$). Il réagit avec le cuivre et le zinc [Rush et Yoe, 1954] et s'applique selon la méthode suivante [Beijer, 1994] : un papier Stockis¹¹ est trempé dans une solution de zincon pendant 15 minutes, puis appliqué sur la surface réceptrice et mis sous presse à froid pendant 20 minutes. Le papier Stockis est finalement séché à l'air libre. La réaction entre le zinc, le cuivre et le réactif donne une coloration bleue avec un bruit de fond violet-rose [Herdener *et al.*, 1997]. Il est important d'utiliser des gants sans poudre, car ils contiennent généralement du zinc qui peut contaminer la surface réceptrice, de même que certains cosmétiques (p. ex. crèmes hydratantes ou crèmes solaires à filtre physique).

10.5.2.1.3. Test au dithizone

Le dithizone, dont la formule chimique est $C_{13}H_{12}N_4S$, réagit avec le plomb et le zinc [BKA, 1992]. La méthode de révélation est la suivante [Wenz et Trillhaase, 1995] : un papier Stockis est trempé dans de l'acide acétique à 15 %, puis séché à l'aide d'un papier buvard. Le papier Stockis est ensuite posé sur la surface réceptrice et le tout est mis sous presse à froid pendant 20 minutes. Le papier Stockis est trempé brièvement dans la solution de dithizone et rincé cinq minutes sous l'eau courante. Les résidus de plomb et de zinc sont révélés sous forme de taches pourpres (fig. 10.20) [Herdener *et al.*, 1997].

Fig. 10.20. Résultat du test au dithizone sur une zone d'atteinte primaire.

10.5.2.1.4. Test à la dithiooxamide

Le test à la dithiooxamide (DTO), aussi appelé acide rubéanique, est utilisé pour mettre en évidence le cuivre [Haag et Haag, 2020]. Il est régulièrement appliqué autour d'un orifice d'entrée afin de déterminer si le projectile était chemisé de cuivre ou non (projectile en plomb nu). La dithiooxamide est diluée dans de l'éthanol pur à 0,2 % m/v, puis le réactif est soit pulvérisé de manière directe sur la pièce, soit sur un papier filtre (méthode indirecte). Ce test donne une coloration gris-vert des particules de cuivre. Il est important d'effectuer ce test avant le test au rhodizonate de sodium. Le test à la dithiooxamide peut également être réalisé pour mettre en évidence des fragments d'un projectile chemisé de cuivre et de certaines munitions fragiles, voire lors d'une fragmentation du projectile (déchirement du chemisage) ou d'un ricochet sur une surface dure pour reconstruire les événements dans un incident de tir [Haag et Haag, 2020].

10.5.2.1.5. Test à la morine

La morine, $C_{15}H_{10}O_7 \cdot H_2O$, réagit avec l'aluminium [BKA, 1992]. La méthode de révélation est la suivante [Wenz et Trillhasse, 1995] : un papier filtre est imbibé d'acide acétique à 15 %, déposé sur la surface réceptrice et mis sous presse à froid pendant 20 minutes. Le papier filtre est ensuite plongé deux minutes dans la solution de morine, puis séché à l'air libre et observé au moyen d'un rayonnement ultraviolet (env. 360 nm) [Herdener *et al.*, 1997].

¹¹ Papier photographique désensibilisé (développé et fixé) sans avoir été exposé à la lumière.

10.5.2.1.6. *Alternatives*

Il existe également de nombreux autres tests tels que les tests au chlorindazon DS (Chlor-DS), au 2-nitroso-1-naphthol (2-NN) ou encore au phényltrihydroxyfluorone (PTF). Le test au chlorindazon DS¹² met en évidence le zinc et le cuivre par une coloration bleue de ces particules [Wilhelm *et al.*, 2002 ; Steffen et Niewöhner, 2003 ; Haag et Haag, 2020]. Le test au 2-nitroso-1-naphthol dilué dans de l'éthanol à une concentration de 0,2 % m/v réagit avec les particules de zinc, de cuivre et de fer pour donner respectivement une coloration orange, rose et verte de ces particules [Haag et Haag, 2020]. Quant au test au phényltrihydroxyfluorone (9-phényle - 2,3,7-trihydroxy-6-fluorone), il réagit avec l'oxyde d'antimoine (SbO^{3+}) produit par l'oxydation du sulfure d'antimoine (Sb_2S_3) lors de la décharge, afin de créer un complexe de couleur rose¹³ [Haag, 1996]. Ces tests chromophoriques peuvent être appliqués soit de manière directe sur la surface réceptrice, soit par méthode indirecte après un transfert de Bashinski sur un papier filtre.

10.5.2.2. Tests pour les nitrites et nitrates

Certains tests chromophoriques visent la détection des ions nitrites (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-) provenant de la décomposition des principaux composants de la poudre propulsive sans fumée, soit de la nitrocellulose et de la nitroglycérine. Les nitrates sont plus répandus dans la nature que les nitrites. Dès lors, les réactifs mettant en évidence les nitrates, comme le test à la N,N'-diphénylbenzidine, donnent beaucoup plus de faux positifs. A titre d'exemple, les nitrates se retrouvent entre autres dans les engrais, l'urine, les produits pharmaceutiques ou encore les allumettes [Krishnan, 1982]. En revanche, les nitrites ne sont ni communs ni particulièrement stables dans l'environnement. Ils sont par ailleurs présents en quantités facilement détectables dans presque tous les résidus de poudre noire et sans fumée après une décharge [Haag et Haag, 2020].

10.5.2.2.1. Test de Griess modifié

Pour la révélation des nitrites, le test de Griess modifié (*Modified Griess Test*, MGT) est le test généralement appliqué et recommandé par les services forensiques. Son mécanisme réactionnel est le suivant [Dillon, 1990a] : les nitrites présents sur la surface réceptrice sont mis en contact avec de l'acide acétique et chauffés de façon à former de l'acide nitreux (HNO_2). L'acide nitreux se combine avec l'acide sulfanilique en formant un sel diazonium, lequel réagit avec l' α -naphthol pour former un colorant azohydrosoluble de couleur orange [Fox, 1979 ; Doyle, 1987 ; Dillon, 1990a ; Lichtenberg, 1990]. En pratique, ce test peut s'effectuer de deux manières différentes, par méthode directe (pour les matrices minces et poreuses) ou par méthode inversée (pour les matrices épaisses et non poreuses), au moyen d'un transfert de particules sur un papier Stockis, préalablement traité avec une solution d' α -naphthol dans l'acide sulfanilique (fig. 10.21). Dans la méthode directe, le papier Stockis contenant l'acide sulfanilique et de l' α -naphthol dans sa couche d'émulsion photosensible est placé en contact direct avec la surface cible de la matrice (généralement un vêtement) portant les résidus de tir ; alors qu'un papier filtre imbibé d'acide acétique à 15 % est placé sur son côté opposé. Le tout est recouvert d'un papier buvard et mis ensuite sous presse chauffée à 100 °C pendant 5 minutes. Les vapeurs d'acide acétique chaudes traversent ainsi la matrice et transforment les nitrites en acide nitreux, qui se volatilisent immédiatement et réagissent avec les réactifs contenus dans le papier Stockis. Cette

¹² Le chlorindazon DS est dilué à une concentration de 0,07 % m/v dans une solution composée de 10 mL d'ammoniaque contré (NH_4OH) et de 90 mL d'alcool isopropylique ($CH_3CH(OH)CH_3$) à 70 % [Haag et Haag, 2020].

¹³ Le phényltrihydroxyfluorone est dilué dans de l'éthanol à une concentration de 0,4 % m/v. Il est également nécessaire de vaporiser préalablement une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1M, tout en évitant de saturer la surface cible.

méthode directe présuppose que l'objet testé soit relativement mince et poreux pour pouvoir laisser passer les vapeurs d'acide acétique à travers lui. Si cette disposition « en sandwich » n'est pas possible en raison de la nature de l'objet, la méthode inversée est recommandée. L'acide acétique n'est alors pas pulvérisé sur un papier filtre, mais directement sur la couche photosensible du papier Stockis qui est ensuite mis en contact direct avec le côté cible de l'objet. Il faut relever que l' α -naphthol a remplacé l' α -naphtylamine – agent cancérigène – présente dans la première formulation du test de Griess « non modifié » [Zeichner et Glattstein, 1986]. Précisons que le test de Griess modifié ne permet pas de mettre en évidence les nitrates ; mais, pratiquement, ces derniers sont revêtus de particules de poudre propulsive brûlée (nitrites) permettant leur détection par ce test [Dillon, 1990a]. De la même manière que lors de l'application du test de Zeichner & Glattstein, il est également possible de vaporiser la surface cible de l'objet avec une solution alcoolique de KOH (hydroxyde de potassium) afin de « forcer » l'hydrolyse et donc la formation des ions nitrites provenant des résidus de poudre propulsive et ainsi améliorer la sensibilité de la révélation [Zeichner et Glattstein, 1986 ; Glattstein *et al.*, 2000]. Sur le papier Stockis, les nitrites sont colorés en orange (fig. 10.22) et les tests se conservent plusieurs années. Il est très utile, en cas de contestation au tribunal, de pouvoir présenter les tests ainsi effectués. Néanmoins, il est fortement recommandé de numériser le papier Stockis à une résolution de 1200 ppp. La limite de détection du test de Griess modifié est de 0,1 mg [Meng et Caddy, 1997]. A noter que le test de Griess modifié donne de faux positifs avec la laine et le cannabis.

Fig. 10.21. Réaction entre l'acide sulfanilique et les résidus nitrés [Feigl et Anger, 1972].

Fig. 10.22. Résultat du test de Griess modifié sur une zone d'atteinte primaire.

10.5.2.2.2. Test de Zeichner & Glattstein

La détection des nitrites par le test de Zeichner & Glattstein (Z&G) est basée sur la formation d'un ion diazonium par hydrolyse à partir de sulfanilamide qui se couple avec la N-(1-naphtyl)éthylènediamine, en milieu acide, pour former un colorant azoïque sous la forme d'un acide sulfurique (fig. 10.23) [Zeichner et Glattstein, 1986]. L'application du test de Zeichner & Glattstein est semblable à celle du test de Griess modifié. Un papier Stockis est immergé pendant 15 minutes dans une solution de travail composée de N-(1-naphtyl)éthylènediamine et de sulfanilamide, dissous dans de l'acide phosphorique. La surface réceptrice est pulvérisée avec une solution alcoolique de KOH (hydroxyde de potassium), puis elle est mise en contact avec la surface photosensible du papier Stockis et pressée à chaud pendant 2 minutes à 60 °C. Les nitrites se colorent ainsi en rose-violet.

Fig. 10.23. Réaction du test de Zeichner & Glattstein [Zeichner et Glattstein, 1986].

10.5.2.2.3. Test à la N,N'-diphénylbenzidine

Auparavant, la technique chromophorique courante consistait à révéler les nitrates et les nitrites avec une solution de N,N'-diphénylbenzidine dans l'acide sulfurique. Ce test peut être appliqué avec de la N,N'-diphénylbenzidine ou avec son précurseur, la diphénylamine, selon la réaction illustrée à la figure 10.24 [Feigl et Anger, 1972 ; Hofer et Wyss, 2017]. Dans une première étape d'oxydation, la diphénylamine dissoute dans une solution d'acide sulfurique concentrée à 98 % se dimérise en N,N'-diphénylbenzidine qui s'oxyde ensuite pour former un sel de quinoïdmonium bleu-noir. Le test à la N,N'-diphénylbenzidine, également appelée test à la diphénylamine en fonction de la substance de base utilisée, n'est que très rarement appliqué dans les services forensiques, sauf pour certains tissus, car il est non spécifique (ions nitrites et

nitrites) et nécessite une manipulation délicate (utilisation d'acide sulfurique concentré et donc fortement corrosif). Néanmoins, ce test chromophorique a fait l'objet de plusieurs recherches récentes afin d'améliorer son applicabilité [Hofer et Wyss, 2017 ; Tekari, 2019]. Il ressort de ces travaux que la solution de N,N'-diphénylbenzidine ne doit pas être appliquée directement sur la surface réceptrice afin d'éviter que le réactif ne réagisse avec des substances autres que les particules de poudre propulsive potentiellement présentes sur sa surface. Ces dernières doivent donc être préalablement transférées sur une plaque de chromatographie sur couche mince (CCM) saturée d'acétate d'éthyle à l'aide d'une presse pendant 30 secondes. La plaque CCM est ensuite directement¹⁴ placée sur un papier filtre en fibre de verre imbibé de solution acidifiée de N,N'-diphénylbenzidine,¹⁵ lui-même disposé sur une plaque en verre. Le tout est pressé manuellement à l'aide d'un rouleau en caoutchouc jusqu'à ce que la plaque CCM devienne transparente de façon homogène. Les ions nitrites et nitrates se présentent sous forme de taches colorées en bleu-noir (fig. 10.25). Finalement, la plaque CCM doit être photographiée immédiatement avant la diffusion des taches colorées sur la plaque CCM.

Fig. 10.24. Réaction du test de la diphenylamine [Feigl et Anger, 1972 ; Hofer et Wyss, 2017].

Fig. 10.25. Résultat du test de Test à la N,N'-diphénylbenzidine sur la plaque CCM appliquée à des résidus de tir sur une zone d'atteinte primaire à une distance de tir de 40 cm [Tekari, 2019].

Des tissus problématiques comme la laine dont certains colorants des fibres réagissent fortement à la chaleur lors de la révélation avec les tests de Griess modifié ou de Zeichner & Glattstein, ou encore certains tissus synthétiques, ne peuvent être soumis à la presse chauffante, si bien qu'il est nécessaire de recourir au test à la N,N'-diphénylbenzidine. Cette solution réagissant avec les nitrites et les nitrates, il est très difficile de comparer les résultats obtenus par ce test avec ceux obtenus avec le test de Griess modifié ou de Zeichner & Glattstein qui ne réagissent qu'aux nitrites.

10.5.2.3. Séquençage des tests chromophoriques

Avant d'appliquer un test chromophorique, il est important de bien étudier les éléments du cas en question, c'est-à-dire prendre en compte la nature et la couleur du substrat par rapport à la coloration des résidus cibles avec un test chromophorique et considérer la présence éventuelle de métaux lourds (entre autres plomb et baryum) sur la surface réceptrice. Même si une munition sans métaux lourds a été utilisée, il faut toujours considérer la possibilité d'un « effet mémoire » de l'arme à feu, qui s'explique par la présence d'un ou plusieurs éléments ne provenant pas de la munition utilisée lors du dernier tir, mais de munitions utilisées antérieurement et dont les résidus contaminent les tirs suivants. Cette contamination ou cet encrassement – principalement du canon – peut persister pendant de nombreux tirs avec une munition sans métaux lourds, entre 25 et 50 selon Haag et Haag [2020]. Afin de déterminer si le résidu de tir analysé provient d'une munition sans métaux lourds, plusieurs éléments doivent être pris en compte, à savoir :

¹⁴ Il est impératif de faire réagir les ions nitrites et nitrates présents sur la plaque CCM avec la N,N'-diphénylbenzidine le plus rapidement possible, mais au maximum dans l'heure qui suit le transfert afin d'éviter une diffusion des résultats (gouttes colorées) sur la plaque CCM.

¹⁵ Historiquement, la solution acidifiée de N,N'-diphénylbenzidine était directement pulvérisée sur la cible ou la plaque CCM, ce qui rendait son utilisation très risquée, que ce soit pour la personne le réalisant ou pour le matériel de laboratoire [Tekari, 2019].

- Les inscriptions sur le culot de la douille indiciaire ou de l'emballage de la munition : *Heavy Metal Free* (HMF), *Sintox*[®] (SX), *Sintox*[®]-*Forensis* (SXF), *Lead Free* (LF), *Leadless*, *CleanRange*, *Non Toxic*, *Clean Fire* (CF), ou encore *Schadstofffreie Zündung* (SR), sont des exemples d'inscriptions indiquant des munitions sans métaux lourds (cf. § 6.4.2) ;
- La composition du chemisage et du noyau du projectile indiciaire : si le chemisage est partiel de type *Full Metal Jacket* (FMJ), la munition contiendra normalement des métaux lourds ; contrairement à des projectiles complètement chemisés du type *Total Metal Jacket* (TMJ), *Fully Encapsulated Base* (FEB) ou *Full Metal Jacket Encapsulated* (FMJE), qui sont plutôt utilisés dans des munitions sans métaux lourds. La base du projectile indiciaire peut être testée à l'aide du chlorindazon DS afin de savoir si elle contient du cuivre ou du zinc, indiquant possiblement un projectile de munition sans métaux lourds ;
- Les correspondances des caractéristiques physiques des résidus de grains de poudre propulsive présents sur la surface réceptrice avec ceux de la cartouche indiciaire ou ceux d'une munition de référence ;
- Les analyses XRF des résidus de tir sur la surface réceptrice, dans la douille indiciaire ou dans l'arme à feu.

Les procédés chromophoriques sont normalement appliqués en séquence afin de maximiser les chances de détection de tous les types de résidus présents sur la surface réceptrice. Le choix de la séquence des tests chromophoriques à appliquer peut dépendre du type de munition utilisé (p. ex. *Sinoxid*[®] ou *Sintox*[®]), de la surface (réactivité et contaminations), du type de résidu de tir d'intérêt et des pratiques en vigueur dans les services forensiques. Si l'on se réfère aux séquences appliquées dans un contexte opérationnel, présentées dans la littérature, il apparaît que de nombreux laboratoires forensiques appliquent des séquences différentes :

- MGT ⇒ SRT [Dillon, 1990a ; 1990b ; 1990c] ;
- Zincon ou Dithizone ⇒ MGT ⇒ SRT [Herdener *et al.*, 1997] ;
- SRT ⇒ DTO ⇒ Z&G [Glattstein *et al.*, 2000] ;
- Séquence avec métaux lourds : SRT ⇒ PTF ⇒ Z&G [Chanson, 2001] ;
- Séquence sans métaux lourds : Zincon ⇒ Dithizone ou SRT ⇒ Z&G [Chanson, 2001] ;
- Diphénylamine ⇒ SRT, et inversement [Tekari, 2019].

Etant donné qu'il n'existe aucune séquence universelle, des tests d'applicabilité sont préconisés. De nombreuses recherches à l'Ecole des sciences criminelles de l'Université de Lausanne ont abouti à la proposition de la séquence des tests chromophoriques pour la révélation des résidus de tir présentée dans la figure 10.26. Néanmoins, le test de Griess modifié doit être impérativement effectué avant le test au rhodizonate de sodium pour éviter une interférence entre les deux tests et des résultats médiocres [Dillon, 1990b ; Lichtenberg, 1990 ; Bonfanti et Gallusser, 1995]. De même, les tests à la dithiooxamide ou au 2-nitroso-1-naphthol doivent être appliqués en premier avant le test au rhodizonate de sodium, car avec la méthode directe la solution tampon à pH 2.8 transfère également les résidus de cuivre, et avec la méthode indirecte, ce sont les résidus de cuivre qui réagiront avec le test au rhodizonate de sodium. En revanche, la dithiooxamide ou le 2-nitroso-1-naphthol ne réagissent pas avec les résidus de plomb ciblés par le rhodizonate de sodium [Haag et Haag, 2020]. Si le test au rhodizonate de sodium était effectué en premier et qu'il semblait important d'effectuer ensuite le test à la dithiooxamide, toutes les particules de cuivre présentes auraient probablement été préalablement éliminées par le test au rhodizonate de sodium. Etant donné que le plomb détecté par le test au dithizone est également détecté par le test au rhodizonate de sodium, la séquence

qui débute par l'emploi du zincon est à utiliser préférentiellement. Par ailleurs, lors de l'utilisation d'un gant Polyviol[®], la séquence Zincon suivi du MGT ou SRT peut s'appliquer. Le séquençage entre le test de rhodizonate de sodium et le test à la N,N'-diphénylbenzidine a été testé [Tekari, 2019] et il ressort de cette recherche que des résultats positifs sont obtenus, quel que soit l'ordre dans lequel les deux méthodes chromophoriques sont appliquées. Toutefois, la méthode appliquée en second lieu présente des points de couleur plus petits et moins nombreux et, pour le test du rhodizonate de sodium, également moins intenses ; cela peut s'expliquer par un transfert partiel d'une partie des résidus de tir non ciblés sur le support de la première méthode.

Fig. 10.26. Séquence des tests chromophoriques pour la révélation des résidus de tir.

10.5.3. Méthodes instrumentales

Les techniques analytiques présentées ci-après sont classées par familles et non pas décrites selon leur importance en matière d'application dans la pratique forensique. Le nom de la technique est donné en français dans le titre, l'abréviation anglaise figurant entre parenthèses et la dénomination anglaise complète dans le paragraphe correspondant.

10.5.3.1. Techniques spectrométriques

Les termes spectroscopie et spectrométrie sont souvent utilisés indifféremment pour désigner les techniques analytiques associées. Par définition, la spectroscopie est la science qui étudie l'interaction entre la lumière et la matière, alors que le terme spectrométrie s'applique à la méthode de mesure elle-même. Ce dernier sera donc utilisé dans les paragraphes suivants.

10.5.3.1.1. Spectrométrie d'émission atomique de plasma induit par laser (LIBS)

La spectrométrie d'émission atomique de plasma induit par laser (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS) est un type de spectroscopie par émission atomique basé sur une impulsion laser hautement énergétique comme source d'excitation [Detalle *et al.*, 2007]. Cette dernière est tout d'abord focalisée sur une petite zone à la surface d'un échantillon. Cette impulsion entraîne un brutal échauffement de la matière qui cause l'ablation et la vaporisation d'une très petite quantité de matière, de l'ordre de quelques nanogrammes à quelques picogrammes. La vapeur absorbe ensuite une partie du rayonnement laser, provoquant son échauffement et son ionisation, ce qui va mener à la formation d'un plasma contenant des électrons, des atomes et des ions dans un état excité. A la suite de leur expansion dans l'atmosphère environnante, les atomes et les ions du plasma perdent leur excitation en émettant des photons à des longueurs d'onde caractéristiques des éléments atomiques présents dans l'échantillon, ce qui permet leur identification. En principe, la LIBS peut analyser toute matière, quel que soit son état physique : solide, liquide ou gazeuse. Étant donné que tous les éléments émettent de la lumière à des fréquences caractéristiques lorsqu'ils sont excités à des températures suffisamment élevées, la LIBS peut détecter tous les éléments simultanément, malgré les quelques limites imposées par la puissance du laser ainsi que par la sensibilité et la gamme de longueurs d'onde du spectrographe et du détecteur. Le spectre résultant comporte la longueur d'onde (nm) en abscisse et l'intensité en ordonnée.

En tant que méthode d'analyse élémentaire, la technique LIBS s'applique principalement à la détection des résidus de tir inorganiques. Cependant, la reconnaissance de la signature spectrale de composés organiques est possible par l'utilisation de méthodes de chimimétrie ce qui a déjà été démontré pour certains explosifs, mais pas pour les molécules de résidus de tir organiques

à ce jour. Cette technique permet une analyse considérée comme quasi non destructive, car seule une faible quantité de matière est arrachée de l'échantillon. L'analyse (d'un seul point) est très rapide, généralement de l'ordre de quelques secondes. Il existe des appareils LIBS portables qui permettent la recherche de traces directement sur les lieux, sans préparation d'échantillon. Cependant, s'il est possible d'identifier les trois métaux lourds caractéristiques (Pb, Ba et Sb) sur une particule de plus d'un micron, l'observation de la morphologie de la particule n'est pas possible et nécessite par conséquent une confirmation au MEB-EDX [Doña-Fernández *et al.*, 2018]. Cette technique est donc particulièrement indiquée pour orienter les prélèvements sur les lieux et optimiser les ressources (« *screening* »). L'Indra, en collaboration avec la police nationale espagnole, a lancé un vaste projet (2016-2020) pour valider l'utilisation de cette technique en routine (la détection de résidus de tir in situ et l'évaluation de la distance de tir ont été validés à ce jour).

10.5.3.1.2. *Spectrométries infrarouge et Raman, imagerie hyperspectrale*

L'interaction entre la lumière et la matière peut se faire via différents mécanismes pour lesquels des techniques d'analyse propres ont été développées. Ainsi, la lumière peut être réfléchiée à la surface de l'échantillon, diffuser élastiquement (énergie conservée), diffuser de manière non élastique (énergie non conservée), être absorbée par l'échantillon ou finalement être absorbée pour ensuite être suivie par l'émission de photoluminescence [Edelman *et al.*, 2012].

La spectrométrie infrarouge – *infrared (IR) spectroscopy* ou *vibrational spectroscopy* – est une méthode analytique basée sur l'interaction des radiations infrarouges avec les liaisons chimiques de la matière. Chaque molécule va absorber des fréquences qui sont caractéristiques de sa structure. L'absorption de la lumière se fait lorsque sa fréquence correspond à la fréquence vibrationnelle ou rotationnelle d'une liaison chimique. Cette méthode est utilisée pour étudier et identifier des substances chimiques ou des groupes fonctionnels. Les échantillons peuvent se trouver sous forme solide, liquide ou gazeuse. Le résultat d'une analyse se présente sous forme d'un spectre infrarouge, avec le nombre d'onde (cm^{-1}) en abscisse et l'absorbance ou la transmittance en ordonnée. Deux régions du spectre sont distinguées :

- La zone des groupes fonctionnels : $> 1500 \text{ cm}^{-1}$, où il y a une corrélation entre fonction organique et bande d'absorption et qui est similaire pour toutes les molécules possédant cette fonction ;
- La zone communément appelée « empreinte digitale » : $< 1500 \text{ cm}^{-1}$, où les bandes d'absorption sont nombreuses et varient avec chaque composé. C'est ce profil qui est utilisé pour l'identification d'un composé.

La spectrométrie infrarouge peut être utilisée pour la détection des résidus de tir organiques. Néanmoins, Bueno *et al.* [2014] ont également pu attribuer un complexe entre un métal de résidu de tir inorganique avec un ion carbonate. Cette technique a l'avantage d'être non destructive.

La spectrométrie Raman est une méthode basée sur la diffusion inélastique des photons, qui est connue sous le nom de diffusion Raman. Une source de lumière monochromatique provenant d'un laser interagit avec les vibrations moléculaires d'un échantillon, ce qui entraîne un déplacement de l'énergie des photons laser vers le haut ou vers le bas. C'est ce déplacement d'énergie, le décalage Raman, qui est mesuré. Le spectre résultant présente une série de pics qui peuvent être attribués aux modes de vibration de certaines espèces chimiques identifiées par leur décalage Raman mesuré en cm^{-1} (abscisse) avec l'intensité en ordonnée. Cette technique fournit un profil permettant la différenciation des composés. Les informations obtenues sont similaires mais complémentaires à la spectrométrie infrarouge. La spectrométrie Raman est principalement destinée à la détection des résidus de tir organiques. Cependant, certains auteurs

ont également mentionné la détection des résidus de tir inorganiques. Cette technique est non destructive, rapide (analyse d'un seul point), et des appareils portables pouvant être utilisés in situ existent. Cependant, elle manque de sensibilité, car la diffusion Raman a une faible intensité [Doty et Lednev, 2018].

Les spectrométrie infrarouge et Raman peuvent être utilisées pour acquérir le spectre d'un point sur un échantillon, mais il est également possible d'obtenir l'image d'un échantillon. Pour cela, l'échantillon est scanné point par point ou ligne par ligne, de manière à reconstruire une image. Ce procédé est relativement chronophage et peut prendre plusieurs heures selon la surface de l'échantillon considéré. Une autre possibilité est de procéder à la prise d'une image, comme une photographie, une fréquence à la fois. Ce principe est celui de l'imagerie hyperspectrale, décrite dans le paragraphe suivant.

L'imagerie hyperspectrale (*hyperspectral imaging*, HSI) est une technique qui consiste à collecter des images d'un échantillon sur tout le spectre électromagnétique [Edelman *et al.*, 2012]. Une image en deux dimensions est enregistrée à chaque longueur d'onde, ce qui permet l'obtention d'un "hypercube" qui est un graphique en trois dimensions, à savoir les coordonnées spatiales (2D) et la longueur d'onde. Il est ensuite possible d'examiner chaque image séparément ou de les analyser statistiquement.

Ces trois techniques relèvent pour le moment du domaine de la recherche. Même si elles ont montré des résultats intéressants sur des échantillons de laboratoire, des développements importants sont encore nécessaires avant une application en routine. Néanmoins, au vu de leur non-destructivité, elles représentent un potentiel important en tant que techniques de ciblage (« *screening* ») en vue d'analyses en séquence.

10.5.3.1.3. *Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) et de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)*

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (*X-Ray fluorescence spectroscopy*, XRF) ou plus couramment spectrométrie de fluorescence X est une technique qui permet d'obtenir des informations qualitatives ou quantitatives sur la composition élémentaire d'un échantillon. Lorsqu'un atome est irradié par une source primaire de rayons X, celle-ci va arracher un électron d'une couche interne. Afin de retrouver sa stabilité, l'atome va combler la lacune en y transférant un électron d'une couche électronique externe plus énergétique. La différence d'énergie entre les deux niveaux est émise sous forme d'un photon X (fig. 10.27). La mesure de l'énergie de ces photons X est à la base d'une analyse XRF et le spectre résultant comporte en abscisse l'énergie des photons et l'intensité (nombre de photons détectés) en ordonnée (fig. 10.28) [Martin et George, 1998].

Fig. 10.27. Principe de la spectrométrie de fluorescence X (Thermo ELECTRON CORPORATION).

Fig. 10.28. Spectre d'une particule caractéristique Pb/Ba/Sb.

Les transitions entre niveaux d'énergie sont spécifiques à un élément donné et produisent ainsi un profil qui permet de déterminer la composition élémentaire. La technique XRF permet d'analyser des éléments à partir du bore ($Z = 5$). Cependant, les rayons X produits par les éléments légers ($Z < 18$) sont peu énergétiques et fortement atténués par l'air. Par conséquent, la technique est plus adaptée à des éléments lourds. En tant que méthode d'analyse élémentaire, la XRF est destinée à la détection des résidus de tir inorganiques. L'analyse est non destructive, rapide (de l'ordre de la minute pour un point) et il existe des instruments XRF portables.

La spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX ou EDS) est basée sur le même principe que la fluorescence X. Cependant, au lieu d'un faisceau incident de rayons X, une excitation par faisceau d'électrons est utilisée. Il existe deux types de spectromètres : ceux à dispersion en énergie (*Energy Dispersive Spectrometry*, EDS ou EDX) et ceux à dispersion en longueur d'onde (*Wavelength Dispersive Spectrometry*, WDS). Le détecteur à dispersion en énergie est le plus courant et est utilisé pour l'analyse des résidus de tir inorganiques dans le microscope électronique à balayage (cf. § 10.5.3.1.4).

10.5.3.1.4. Microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB-EDX)

Le microscope électronique à balayage – MEB (*Rasterelektronenmikroskop* – REM, *scanning electron microscope* – SEM), technique basée sur l'interaction électron-matière, est un outil puissant pour l'imagerie d'échantillons médico-légaux. La combinaison d'un MEB couplé à un détecteur EDX présente l'avantage par rapport aux autres techniques (chromatographie, optique) d'obtenir simultanément des informations sur la composition chimique et la morphologie (fig. 10.29), d'être non destructif (essentiel pour les éventuelles contre-expertises) et bien établi (normes internationales existantes).

Fig. 10.29. Microscope électronique à balayage couplé à un détecteur spectroscopique de rayons X à dispersion d'énergie (documentation Carl Zeiss).

10.5.3.1.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement des pixels sur un écran d'ordinateur. Ces électrons irradient la surface de l'échantillon, pénètrent plus ou moins profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons et les rayonnements électromagnétiques sont utilisés pour former des images (les électrons secondaires et rétrodiffusés) ou pour effectuer des analyses physico-chimiques (les rayons X) [Brisset, 2006] (fig. 10.30).

Fig. 10.30. Interactions entre le faisceau électronique primaire et l'échantillon (image d'origine : EDP Sciences) [Ruste, 2006].

Les électrons secondaires (fig. 10.31) sont issus de l'interaction inélastique des électrons primaires avec des électrons orbitaux. Lors du passage d'un électron incident près d'un atome, une partie de son énergie est transmise à un électron de valence (peu lié à l'atome) provoquant son éjection et l'ionisation de l'atome. Par leur faible énergie, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface peuvent s'échapper et être collectés par le détecteur, apportant ainsi une information sur la topographie de l'échantillon (contraste topographique).

Les électrons rétrodiffusés (fig. 10.31) résultent de chocs quasi élastiques du faisceau incident avec les noyaux d'atome de l'échantillon. Les électrons sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. En outre, les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé produisent davantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible. Les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé seront donc plus claires que celles ayant un numéro atomique faible. On appelle cela le contraste chimique.

Fig. 10.31. Electron secondaire et rétrodiffusé.

Un microscope électronique à balayage est constitué principalement par (fig. 10.32 et 10.33) :

- Une colonne maintenue sous un vide secondaire ;
- Une source d'électrons appelée canon et un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons ;
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques appelé condenseur destiné à former une sonde électronique fine et intense (< 15 à 200 \AA) ;
- Une lentille électronique finale appelée objectif qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner ;
- Un diaphragme objectif ;
- Un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage ;
- Une platine porte-objet mobile permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace ;
- Des détecteurs : détecteur d'électrons rétrodiffusés (*reflected / back-scattered electrons detector*, BSE), détecteur d'électrons secondaires (*secondary electrons detector*, SE), EDX ;
- Un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

Fig. 10.32. Coupe d'une colonne MEB (documentation Gloor Instruments AG).

Fig. 10.33. Schéma de principe du microscope électronique à balayage (document CMTC) [Ruste, 2006].

L'échantillon doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. S'il est isolant, il faut auparavant le métalliser, c'est-à-dire le recouvrir d'une fine couche de carbone ou de métal (p. ex. Cr, Au, Pt/Pd).

10.5.3.1.4.2. MEB-EDX appliqué à l'analyse des résidus de tir

Dans le domaine des résidus de tir, le MEB-EDX est la seule technique de mesure qui permet de détecter individuellement les particules de résidus de tir inorganiques, d'évaluer leur forme et leur composition élémentaire (cf. fig. 10.1 et 10.30). La plupart des systèmes actuels fonctionnent de manière totalement automatisée en utilisant un logiciel qui pilote le microscope électronique à balayage. La surface du tamponnoir (fig. 10.34) est recouverte d'une fine couche de carbone avant d'être analysée automatiquement pour produire une représentation de la population des particules. Pour chaque particule détectée, la composition élémentaire est déterminée qualitativement par analyse des rayons X.

Fig. 10.34. Kit de prélèvement (documentation RJLee Group).

10.5.3.2. Techniques chromatographiques

10.5.3.2.1. Chromatographie en phase liquide (LC) et gazeuse (GC)

Les techniques chromatographiques sont des méthodes permettant la séparation de substances présentes dans un mélange. Elles sont basées sur une différence d'affinité entre deux phases non miscibles : une phase mobile et une phase stationnaire. Si la phase mobile est liquide, on parle de chromatographie en phase liquide (*liquid chromatography*, LC) et si elle est gazeuse, il s'agit de chromatographie en phase gazeuse (*gas chromatography*, GC). Dans les deux cas, la phase

stationnaire est solide et se trouve dans une colonne. Une analyse chromatographique en phase liquide ou gazeuse est composée de trois étapes : l'échantillon est injecté, puis séparé sur une colonne et finalement détecté. L'échantillon injecté est dissous dans la phase mobile qui va l'entraîner jusqu'au détecteur. Les molécules présentes dans le mélange vont interagir plus ou moins fortement avec la phase stationnaire, en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Une molécule qui interagit fortement avec la phase stationnaire sera retenue par celle-ci et aura une vitesse plus faible qu'une molécule qui interagit faiblement avec celle-ci. Ce sont ces différences en matière d'interactions, mesurées par le coefficient de distribution entre les deux phases, qui va permettre la séparation des composants d'un mélange. Le résultat observé sera un chromatogramme, avec en abscisse le temps et en ordonnée un signal généralement proportionnel à la concentration de la substance (fig. 10.35). Cette dernière est ainsi caractérisée par son temps de rétention et sa concentration (aire ou hauteur du pic). Plusieurs types de détecteurs peuvent être utilisés, par exemple un détecteur UV, à fluorescence ou la spectrométrie de masse. Cette dernière est décrite plus en détail dans le paragraphe 10.5.3.2.2. L'avantage de la spectrométrie de masse par rapport à un détecteur UV est qu'elle peut permettre la séparation en masse de deux molécules qui co-éluent (même temps de rétention).

Fig. 10.35. Chromatogramme d'une poudre propulsive Geco de calibre nominal 9 x 19 mm Parabellum obtenu suite à une analyse LC-MS [Gassner et Weyermann, 2016]. AK II : Akardite II ; 4-nDPA : 4-nitrodiphénylamine ; N-nitrosoDPA : N-nitrosodiphénylamine ; DPA : Diphénylamine ; EC : Ethylcentralite ; 2-nDPA : 2-nitrodiphénylamine ; DBP : Phtalate de dibutyle.

10.5.3.2.2. *Spectrométrie de masse*

La spectrométrie de masse (*mass spectrometry*, MS) est une technique qui permet de mesurer la masse d'une molécule. L'analyse se passe en quatre étapes : ionisation, accélération, séparation et détection. Les molécules sont tout d'abord vaporisées et ionisées dans la source de l'appareil. Les ions produits sont ensuite extraits de la source, focalisés et accélérés pour augmenter leur énergie cinétique. Ils passent ensuite dans l'analyseur, où ils sont soumis à un champ électrique ou magnétique qui va les séparer selon leur rapport masse/charge (m/z). Finalement, ils viennent frapper un détecteur qui va amplifier le signal électrique produit. Le résultat de l'analyse est un graphe appelé spectre de masse qui représente en abscisse le rapport masse/charge et en ordonnée l'abondance de chaque type d'ion. Il existe plusieurs types de spectromètres de masse, qui se distinguent par leur gamme de masse, résolution, sensibilité et coût. Ceux-ci ne seront pas discutés dans ce chapitre. Néanmoins, il est utile de présenter rapidement la notion de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). Cette technique utilise plusieurs analyseurs en série, avec une chambre de collision entre les deux analyseurs. Plusieurs modes sont ensuite possibles, mais le plus commun consiste à sélectionner un ion avec le premier analyseur, puis à le fragmenter dans le deuxième et finalement à détecter un fragment spécifique. On parle ainsi de transitions, par exemple une transition possible pour la diphénylamine est m/z 170.1 \rightarrow m/z 93.0. Il est courant de mesurer deux transitions pour une molécule. Ainsi pour la diphénylamine, on pourrait avoir m/z 170.1 \rightarrow m/z 93.0 et m/z 170.1 \rightarrow m/z 66.0. La spectrométrie de masse en tandem a une meilleure spécificité et ajoute de la certitude pour identifier la molécule en question. Elle peut par exemple permettre de différencier certains isomères.

La spectrométrie de masse est généralement couplée à la chromatographie, car son mode de séparation est indépendant de celui de cette dernière, ce qui fournit des informations

complémentaires et permet d'identifier une molécule en se basant sur son temps de rétention et sa masse ou ses transitions de masse. La GC-MS et la LC-MS sont essentiellement destinées à l'analyse des résidus de tir organiques, même si une méthode combinée pour les deux types de résidus a été proposée [Bell et Feeney, 2019]. La chromatographie en phase gazeuse n'est pas recommandée pour des molécules thermolabiles, telles que la *N*-nitrosodiphénylamine et la nitroglycérine. La chromatographie en phase liquide est quant à elle plus polyvalente, bien que sujette à des effets de matrice lorsqu'elle est couplée à la spectrométrie de masse. Ces deux méthodes sont considérées comme destructives, car elles nécessitent la mise en solution de l'échantillon. Elles sont par conséquent des analyses de types « globale » (*bulk*) et donnent ainsi des informations sur la composition de l'échantillon. Cependant, elles sont très sensibles et permettent la détection de quantités inférieures au nanogramme. Même si à ce jour, aucune norme n'existe concernant l'analyse des résidus de tir organiques, une norme ASTM est en préparation et devrait être disponible prochainement¹⁶. L'ébauche de ce document recommande la LC-MS comme méthode d'analyse.

La spectrométrie de masse peut être utilisée en tant que détecteur après la chromatographie en phase liquide ou gazeuse, mais elle peut également être utilisée seule. Il est possible de vaporiser et ioniser un échantillon directement sur celui-ci sans préparation d'échantillon. Comme seule une partie de l'échantillon est vaporisée, la destructivité est plus faible que pour des méthodes de type *bulk*. La technique de désorption-ionisation par électronébulisation (*desorption electrospray ionization*, DESI) a par exemple été étudiée [Morelato, 2012]. Cependant, une application particulière de la spectrométrie de masse, l'imagerie par spectrométrie de masse (*mass spectrometry imaging*, MSI), apparaît comme une option possible pour l'analyse des résidus de tir. Si elle se destine principalement aux résidus de tir organiques, une étude utilisant le bombardement d'ions couplé à l'imagerie par spectrométrie de masse a montré un potentiel pour l'analyse des résidus de tir organiques et inorganiques sur des écouvillons avec une résolution d'environ 300 nm, ce qui permet de caractériser des particules [Castellanos *et al.*, 2016].

10.5.3.3. Autres techniques

Seule une sélection des techniques appliquées pour l'analyse des résidus de tir a été présentée précédemment. Cependant, d'autres instruments figurent également dans la littérature. Pour l'analyse des résidus de tir inorganiques, plusieurs techniques « globale » (*bulk*), comme la spectrométrie d'absorption atomique (*atomic absorption spectrometry*, AAS), l'analyse par activation neutronique (*neutron activation analysis*, NAA), la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (*inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, ICP-AES) et la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (*inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) peuvent être appliquées [ASTM, 2020]. Pour l'analyse des résidus de tir organiques, l'électrophorèse capillaire (*capillary electrophoresis*, CE) [MacCrehan *et al.*, 2001 ; Northrop, 2001a ; 2001b] et la spectrométrie de mobilité ionique (*ion mobility spectrometry*, IMS) [Bell et Seitzinger, 2016] ont également été proposées.

10.6. Exploitations forensiques des résidus de tir

En général, le rôle de l'expert forensique se limite à l'exploitation des traces, soit les résidus de tir, et sur leur valeur probante pour discriminer des hypothèses (faits contestés ou allégués) émises par les parties prenantes au mandat (cf. Chapitre 4). Il peut être amené à évaluer dans quelle mesure la présence ou l'absence de résidus de tir détectés sur la zone réceptrice

¹⁶ <https://sn.astm.org/?q=update/organic-gunshot-residue-analysis-so20.html>.

permettent de discriminer entre différentes allégations des parties concernant la distance de tir, ou la personne qui a tiré, tout en tenant compte des informations circonstanciées (contexte). Toutefois, la nature de la conclusion de l'expert peut varier en fonction de son rôle ; lors de la phase d'investigation, il peut être amené à s'exprimer sur des hypothèses (« sans » les évaluer) pour orienter l'enquête, par exemple en estimant une distance de tir à l'intérieur d'un des cinq intervalles descriptifs (cf. § 10.3.1.1) ou sous la forme d'un intervalle de distances [Barnes et Helson, 1974 ; Haag, et Haag, 2020]. Ce type de conclusion à but d'investigation doit être distingué des rapports dits évaluatifs qui se prononcent uniquement sur la valeur des traces, et non pas sur des hypothèses et leur plausibilité respective. Pour pouvoir mener une expertise qui répond aux besoins, l'expert doit notamment s'entretenir avec le mandant et les parties, afin de comprendre leurs besoins, et pour évaluer les traces en fonction de ces besoins, tout en tenant compte du contexte du cas.

10.6.1. Distance de tir et résidus de tir sur une zone d'atteinte primaire

Pour rappel, la distance de tir est définie comme étant la distance séparant la bouche du canon de la zone d'atteinte primaire (p. ex. personne touchée ou objet). L'évaluation de la distance de tir doit tenir compte, autant que possible, de tous les facteurs influençant la distribution des résidus de tir sur une zone d'atteinte primaire (cf. § 10.3.1). La question de la distance de tir se pose notamment quand les destinataires de l'information scientifique cherchent à discriminer des hypothèses alternatives, comme entre un homicide et un suicide, en reconstituant une partie du déroulement des faits, soit la distance relative séparant le tireur (la bouche du canon) de la zone d'atteinte primaire.

Dans certains cas, lorsqu'un projectile heurte la zone d'atteinte primaire, il peut se déformer ou se fragmenter. Ces deux phénomènes sont notamment fonction du type de projectile, de sa vitesse (et donc de son énergie cinétique) et de la zone d'atteinte primaire. L'analyse de ces déformations ou fragmentations peut aider à estimer la distance de tir (cf. § 7.6 et 7.7).

10.6.1.1. Séquence analytique pour l'évaluation de la distance de tir

L'évaluation de la distance de tir commence par la recherche sur la zone d'atteinte primaire de tous les orifices présents ; dans un deuxième temps, il s'agit de distinguer les orifices d'entrée des orifices de sortie. Un orifice d'entrée est généralement plus petit que l'orifice de sortie, sauf pour un tir à bout touchant où l'on observe un déchirement ou une brûlure du tissu voire un éclatement de la peau en forme d'étoile sur des zones d'atteinte primaire de type tissulaires et humaines. De plus, des matières sont entraînées de l'extérieur vers l'intérieur de la blessure et elles caractérisent généralement un orifice d'entrée. Sur la zone d'atteinte primaire (p. ex. peau ou habits), on constate les éléments suivants :

- Un orifice d'entrée avec une collerette d'essuyage et une collerette érosive sur un tissu appelée zone ecchymotique ou anneau parcheminé sur la peau ;
- Des poussières projetées sur la zone d'atteinte primaire ;
- Des résidus de tir soit des traces de vapeurs métalliques (fumées) et des particules de poudre propulsive notamment ;
- Des traces métalliques laissées par le projectile.

Ces éléments peuvent être absents si la zone observée n'est pas la zone d'atteinte primaire. Sur la base de l'observation de ces éléments présents sur une zone d'atteinte primaire, les tirs à bout touchant, à bout portant, à courte distance ou à longue distance peuvent être discriminés et caractérisés.

Lors du prélèvement d'habits, il faut veiller à les traiter soigneusement et à ne pas les secouer ou les frotter l'un contre l'autre afin de conserver un maximum de résidus de tir et préserver leur localisation. Il faut en outre impérativement emballer chaque pièce de vêtement séparément

dans des sacs en papier et protéger les endroits contaminés (p. ex. les orifices d'entrée) à l'aide de papier déposé sur les zones contenant potentiellement des résidus de tir avant que les habits ne soient pliés et conditionnés pour éviter au maximum toute altération et contamination des zones d'intérêt. Si les habits sont humides ou ensanglantés, ils doivent être préalablement séchés, de préférence en position horizontale et sans système de ventilation [Fischer, 2021]. Avant toute révélation et manipulation, il est important de fixer photographiquement la répartition des résidus de tir sur le tissu ou sur la peau de la personne à l'aide d'un repère ou avec une mire transparente formée de cercles concentriques [Lichtenberg, 1990 ; Sellier, 1967 ; 1991].

La sélection de la méthode ou séquence analytique la plus appropriée pour la mise en évidence et la révélation de résidus de tir sur une zone d'atteinte primaire dépend avant tout de leur composition chimique, donc, entre autres, de la munition et l'arme à feu utilisées, mais également de leur quantité qui est notamment conditionnée par la surface réceptrice, la distance de tir, l'arme à feu utilisées et les conditions environnementales. Il est également important de s'intéresser autant aux résidus de tir inorganiques qu'organiques, en donnant la priorité à l'un par rapport à l'autre en fonction du résidu de tir présent et recherché. En reprenant les différentes présentations et résultats des techniques présentées dans les paragraphes 10.4 et 10.5 du présent chapitre, il est possible d'élaborer une séquence analytique complète pour l'évaluation de la distance de tir (fig. 10.36). En premier lieu, des méthodes optiques (observations à l'œil nu, en macroscopie voire en microscopie) sont utilisées afin de rechercher, localiser et visualiser des résidus de tir. Puis, une photoluminescence dans l'infrarouge suivie par la XRF permettent de mettre en évidence et de visualiser la distribution de ces résidus de manière non destructive. Ces méthodes peuvent également permettre de grouper des orifices d'entrée entre eux sur la base des caractéristiques des résidus présents [Hofer *et al.*, 2017 ; Langstraat *et al.*, 2017]. Ensuite, la séquence des tests chromophoriques proposés dans la fig. 10.26 peut être testée et réalisée. Étant donné que ces tests chromophoriques sont limités en matière de sélectivité et peuvent donc produire de faux positifs, des méthodes instrumentales, telles que le MEB-EDX ou la LC-MS peuvent être utilisées au cas par cas pour confirmer dans un premier temps la présence de résidus de tirs, puis, dans un deuxième temps, aider à quantifier le nombre de résidus de tir présent afin d'estimer la distance de tir. Les possibilités de la LC-MS en matière de quantification des résidus de tirs organiques doivent cependant encore être étudiées. Cette séquence doit naturellement faire l'objet d'une réflexion au cas par cas. Certaines méthodes peuvent, en effet, ne pas être adéquates, applicables, mises en séquence et même nécessaires pour le cas expertisé. D'autre part, certaines méthodes analytiques, telles que la XRF ou la LC-MS, ne sont pas courantes dans le parc analytique des services forensiques. La séquence analytique peut alors se concentrer sur les méthodes optiques et les tests chromophoriques. Il y a par conséquent de nombreuses possibilités, influencées par les pratiques en vigueur au sein des services forensiques.

Fig. 10.36. Séquence analytique pour la détection de résidus de tir sur une zone d'atteinte primaire.

Afin de visualiser, compter et comparer la dispersion et le nombre total de résidus de tir sur la pièce indiciaire et celles de références, il est fondamental d'appliquer la même séquence analytique à l'ensemble des pièces expertisées. La révélation des résidus de tir avec des méthodes destructives comme les tests chromophoriques s'effectuera d'abord sur les tirs de référence, permettant ainsi de vérifier le bon fonctionnement de la méthode voire de la séquence choisie.

10.6.1.2. Traitement des zones d'atteinte primaires ensanglantées

La présence de sang associée à celle des résidus de tir est un problème récurrent dans les cas de blessures par arme à feu. En effet, le sang sur le tissu peut masquer les résidus de tir et engendrer des interférences lors de leur observation et révélation. La présence de sang sur le substrat interfère avec la détection des résidus de tir inorganique, car le sang absorbe également les longueurs d'onde dans l'infrarouge [Barrera *et al.*, 2019]. Le sang séché peut également gêner les techniques de transfert utilisées pour la révélation des nitrites, des nitrates et des métaux lourds [Fortini, 1999].

Différentes techniques sont employées afin d'ôter le sang et permettre la visualisation des résidus de tir [Maiti, 1973 ; Horvath, 1981 ; Haag, 1991 ; DiMaio, 1999]. Il s'agit d'immerger les tissus sanglants portant potentiellement des résidus de tir dans certaines solutions. Ces solutions sont les suivantes :

- Solution saline physiologique (0,9 % m/v NaCl dans l'eau) ;
- Solution 5 % d'hydroxyde de sodium (5 ml de NH₄OH concentré dilué jusqu'à 100 ml) ;
- « Eliminator » (produit fabriqué par la Marrick Company à Indianapolis) dilué 1:15 ;
- Solution alcaline 0,2 % m/v de Haemo-Sol[®] (produit utilisé pour nettoyer les instruments chirurgicaux ; il est fabriqué par Haemo-Sol Inc., Baltimore, Maryland et peut être obtenu auprès de la Baxter Scientific Products).

Les meilleurs résultats sont obtenus au moyen de l'Haemo-Sol[®] (le temps de trempage peut varier de 1 heure 30 [Hueske, 1994] à 12 heures [Haag, 1991]). Haag [1991] a par ailleurs observé que les quatre solutions citées n'enlèvent pas les nitrites et les nitrates. Cependant, si le flux de sang est abondant, ce dernier peut modifier la configuration des résidus de tir et les entraîner en dehors de la zone d'atteinte primaire [Lutz, 1978].

Afin d'éviter l'altération de la zone d'atteinte primaire (p. ex. tissu) par l'application de produits chimiques pour enlever le sang, des méthodes non destructives telles que la photoluminescence [Chaklos et Davis, 2005 ; Atwater *et al.*, 2006] (cf. § 10.5.1.2) ou la XRF [Langstraat *et al.*, 2017] (cf. § 10.5.3.1.1) peuvent être utilisées pour visualiser les résidus de tir malgré la présence de sang. Certains tests chromophoriques fonctionnent également lorsque la quantité de sang sur le substrat est limitée et ne gêne pas la visualisation des résidus de tir, tels que les tests au rhodizonate de sodium, de Griess modifié ou encore à la N'N-diphénylbenzidine [Berger *et al.*, 2019 ; Tekari, 2019].

10.6.1.3. Tirs de référence

L'expertise en matière de distance de tir, sur la base des résidus de tir détectés autour d'un orifice d'entrée sur une zone d'atteinte primaire, nécessite généralement la production de tirs de référence afin d'évaluer la quantité ou la densité¹⁷ relative des résidus de tir observés sur la pièce indiciaire, par rapport à celles obtenues dans des conditions contrôlées (c'est-à-dire des tirs à des distances connues). Les conditions expérimentales des tirs de références, notamment les distances de tirs, doivent être déterminées entre autres, sur la base des faits contestés et allégués par les parties.

Les tirs de référence ou de comparaison doivent donc être effectués, si possible, dans les conditions les plus proches possibles de celles du tir incriminé, soit en employant la même arme à feu que celle ayant servi lors du cas expertisé, ou, tout au moins, une arme à feu de même fabrication et d'un modèle identique, dont l'état lors et après le tir est similaire, comme le nombre de cartouches dans le chargeur ou magasin. La munition utilisée doit être de la même marque et du même modèle que celle dont les résidus de tir se trouvent sur la zone d'atteinte

¹⁷ La densité fait référence au nombre de résidus de tir par unité de surface.

primaire sont originaires. Si la date de fabrication et le numéro de lot sont connus, ils doivent, dans la mesure du possible, être également identiques ou assez proches de ceux de la munition indiciaire. Les tirs de référence sont effectués préférentiellement sur un tissu comparable possédant les mêmes propriétés de rétention que la zone d'atteinte primaire (matière, texture et couleur similaires)¹⁸, ou sinon sur du papier buvard blanc qui a l'avantage de faciliter la visualisation des résidus de tir et donc l'évaluation de la reproductibilité de leur dispersion sur une zone d'atteinte primaire. Il est conseillé d'effectuer ces tirs de référence « à la ficelle » et à l'aide d'un chevalet de tir afin de minimiser la variabilité de la distance de tir.

Néanmoins, la réalisation de pièces de référence souffre de nombreuses contraintes qui doivent être évaluées au cas par cas, comme le nombre de cartouches et de surfaces de référence à disposition, ou encore la disponibilité de l'arme à feu indiciaire et l'altération de ces caractéristiques (p. ex. nettoyage ou rouille). D'où l'importance d'avoir un maximum d'informations sur le cas expertisé pour effectuer les tirs de référence dans des conditions les plus proches possibles du tir incriminé.

Même s'il n'existe aucun accord dans la littérature sur la méthodologie à adopter afin de déterminer les distances à expérimenter, la meilleure approche consiste avant tout à comprendre les distances problématiques du cas et les besoins des mandants, donc à obtenir des informations pertinentes (« *task-relevant information* »). La répartition des résidus de tirs sur une série de tirs de références à des distances différentes sera comparée à celle sur la zone d'atteinte primaire avec une mire, afin d'affiner la fourchette entre la distance maximale et la distance minimale possible. Par exemple, si le tir indiciaire semble être entre un tir à bout touchant et à bout portant, des tirs de références doivent être réalisés à courtes distances soit p. ex. 0, 10, 30 et 50 cm ; sinon si le résidu de tir indique plutôt un tir entre le bout portant et à distance, les résultats à des distances plus grandes doivent être comparés, comme 10, 30, 60 et 100 cm. Étant donné que dans des conditions identiques, la distribution et la quantité de résidus de tir mises en évidence varient d'un tir à l'autre, il est recommandé d'effectuer au moins trois tirs pour une même distance si suffisamment de matériel de référence est à disposition.

10.6.1.4. Cas particulier d'une charge de plombs

Lorsqu'une arme à feu tire des munitions contenant des plombs (grenaille ou chevrotine), la charge émerge de la bouche du canon de façon compacte. Après quelques mètres, la dispersion de la charge débute, ce qui a pour effet de diminuer le nombre de plombs atteignant la zone d'atteinte primaire. La dispersion de la charge de plombs est clairement fonction de la distance et la mise en évidence de cette relation aide à renseigner sur la distance séparant la bouche du canon de la zone d'atteinte primaire au moment du tir. Généralement, la distribution des plombs sur une zone d'atteinte primaire peut être observée à des distances de tir allant jusqu'à 20 ou 30 mètres. À ces distances, la zone d'atteinte primaire ne présente aucun autre élément (tel que des tatouages de poudre propulsive, des brûlures, des noircissements ou encore une configuration de résidus de tir) susceptible d'apporter des informations sur la distance de tir. À des distances de tir plus rapprochées, l'exploitation de la dispersion des plombs peut être complétée par celle des résidus de tir ou par l'interprétation des caractéristiques mentionnées ci-dessus.

Le degré de dispersion des plombs dépend de plusieurs facteurs, dont le type de charge, la pression développée par la cartouche, le type de bourre, la présence de matériel de remplissage (polyéthylène ou polypropylène), le type de sertissage de la cartouche, le type de fusil, la longueur et le diamètre du canon ainsi que la valeur de *choke* (cf. § 5.3.1). Toutefois, il faut mentionner que l'analyse complète et précise de la dynamique des plombs est un problème très complexe dont toutes les interactions ne sont toujours pas connues.

¹⁸ À titre d'exemple, Charles *et al.* [2013] ont étudié les propriétés de rétention de quatre types de tissus différents et ont montré que le cuir avait un meilleur pouvoir de rétention suivi par le coton, le coton usé et la laine.

Lors du contact des billes avec les parois internes du canon, il arrive fréquemment que celles-ci soient déformées, ce qui les rend aérodynamiquement instables, car elles sont davantage sujettes aux effets de la résistance de l'air. Par conséquent, ces billes subissent une perte de vitesse et d'énergie qui produit une trajectoire déviante par rapport à la plupart des billes constituant la charge. Ces billes, désignées par le terme de « *flyers* », sont plus fréquentes lors du tir avec des cartouches avec une bourre grasse plutôt qu'une bourre à jupe.

La trajectoire des différents constituants d'une cartouche dépend essentiellement de leur poids et de leur forme. Par exemple, une bourre peut être projetée au-delà de 30 mètres et sa trajectoire peut être déviée par rapport à celle de la charge. Le matériel de remplissage peut se déposer sur une zone d'atteinte primaire se trouvant à 4,5 voire 6 m ; sur le sol, ce matériel peut se retrouver jusqu'à une distance de 9 m. La distribution du matériel de remplissage sur une zone d'atteinte primaire est également fonction de la distance ; toutefois, au vu des nombreux paramètres susceptibles d'influencer cette distribution (p. ex. le vent), l'interprétation de la distribution du matériel de remplissage est rarement effectuée.

Dans le premier mètre, les plombs de grenaille ou de chevrotine forment une masse compacte et provoquent un trou d'entrée d'un diamètre de deux à trois centimètres. Il n'est pas possible d'extrapoler de façon précise ni le diamètre du canon ni celui des billes. Lorsque la distance de tir augmente, les bords de l'orifice d'entrée deviennent irréguliers jusqu'à ce que certaines billes commencent à se disperser ; dans ce cas, la zone d'atteinte primaire présente un orifice central avec des petits trous situés aux alentours ; leur nombre et dispersion augmentent avec la distance de tir.

Afin d'étudier la corrélation de la distance de tir et la dispersion des billes, il est nécessaire de disposer de toute la distribution des billes sur la zone d'atteinte primaire. La décharge de plusieurs coups ainsi que la façon dont la zone d'atteinte primaire était positionnée par rapport au canon de l'arme à feu sont des paramètres qui doivent être attentivement évalués.

Plusieurs chercheurs se sont penchés sur le développement de modèles empiriques et mathématiques permettant de décrire la dispersion de la charge en fonction de la distance de tir [Bonfanti et De Kinder, 2000] ; toutefois, ces formules ne permettent qu'une évaluation très grossière, car la variabilité des différents paramètres qui entrent en jeu est très grande, comme les facteurs liés à l'arme à feu la munition, le nombre de tirs ou encore les conditions environnementales lors de la décharge.

Par conséquent, la méthode actuelle consiste à effectuer des tirs de référence à différentes distances en employant la même arme à feu et le même type de munition que ceux ayant été utilisés lors de la décharge de tir indiciaire. Les tirs peuvent être effectués sur des cibles en papier placées à plusieurs distances de la bouche du canon. Vu que dans des conditions identiques, les configurations mises en évidence ne sont jamais exactement les mêmes, il est conseillé d'effectuer au moins trois tirs pour une même distance. Généralement, les variations de configuration augmentent avec la distance. Les distributions de la charge de plomb des tirs de référence peuvent être comparées à la distribution des plombs indiciaire afin d'évaluer la distance de tir du tir mise en cause.

Enfin, les configurations mises en évidence sur la zone d'atteinte primaire peuvent être caractérisées en utilisant différents paramètres basés sur certaines mesures ; une revue de ces paramètres est présentée par Bonfanti et De Kinder [2000].

10.6.1.5. Evaluation probabiliste de la distance de tir

Selon l'approche traditionnelle en matière d'évaluation de la distance de tir, l'expert effectue des tirs avec l'arme à feu d'intérêt à différentes distances d . L'expert effectuera plusieurs tirs pour chaque distance afin d'étudier la variabilité du dépôt des résidus de tir sur la zone d'atteinte. Du point de vue de l'investigation, une pratique répandue consiste à trouver le groupe de tirs de référence ressemblant le mieux à la configuration de résidus de tir observée sur la

pièce indiciaire, tirée à une distance inconnue. Cet examen se base essentiellement sur une inspection et une comparaison visuelles des aspects tels que la quantité et la densité des résidus de tir. Cette façon de procéder paraît attractive, car elle fournit une méthode relativement simple et intuitive de comparaison entre la configuration des résidus de tir en question avec celles des tirs de référence (dont la distance de tir est connue). En effet, les experts sont bien habitués à des tâches de classifications et groupages d'objets sur la base de similitudes au niveau de leurs caractéristiques analytiques. En revanche, cette procédure ne renseigne pas sur la manière de justifier des conclusions quant à la distance à laquelle un tir incriminé a été effectué.

Afin d'illustrer cette problématique, imaginons un cas dans lequel l'expert juge que la meilleure ressemblance existe entre une configuration de résidus de tir en question et des configurations de résidus de tir de référence effectués à une distance donnée d_i . Est-ce qu'un tel constat devrait suggérer que la configuration de résidus de tir en question résulte « (très) probablement » d'une distance de tir d_i ? Cette idée paraît séduisante, mais elle implique un passage direct de l'observation à la conclusion, ce qui constitue une violation des principes d'évaluation en science forensique énoncés auparavant dans le Chapitre 4 (cf. § 4.4). En effet, l'expert adoptant une telle procédure risque de s'exposer à des attaques de toute sorte, comme l'illustre bien l'échange de questions et de réponses cité au paragraphe 4.2. De plus, il est bien connu que la déposition de résidus de tir peut varier fortement, même sous des conditions de laboratoire bien contrôlées. Dans le même ordre d'idées, il convient de noter qu'il peut être difficile de reproduire en laboratoire les conditions exactes du tir incriminé. Enfin, des doutes considérables peuvent également subsister concernant les circonstances mêmes de l'incident en question.

D'un point de vue plus fondamental encore, une inférence concernant la distance de tir par un preneur de décision (destinataire de l'information scientifique) se base toujours sur l'ensemble des informations à disposition, scientifiques et non scientifiques. Ainsi, l'information transmise par l'expert – en elle-même insuffisante pour évaluer la distance de tir – doit pouvoir être combinée à une opinion dite « initiale », basée sur d'autres éléments (non scientifiques) du cas. Comme discuté dans le Chapitre 4, le rapport de vraisemblance est bien adapté pour aborder ce défi tout en respectant les limites imposées par les informations à disposition de l'expert. L'expert opère rarement de manière isolée : lorsque la distance de tir est contestée, il peut y avoir des versions concurrentielles spécifiques, présentées par les parties (accusation et défense). Ainsi, le rôle de l'expert consistera à évaluer dans quelle mesure les traces aident à discriminer entre les versions concurrentielles présentées par les parties. Ce sont ces contraintes et besoins que définissent le cadre évaluatif, et le différencient des conclusions à but d'investigation décrites au début du paragraphe 10.6.

A titre d'exemple, considérons un cas portant sur une distance de tir inconnue. Il pourrait s'agir, par exemple, d'une personne touchée par un projectile au milieu du thorax. Sur la surface des vêtements de la personne, des résidus de tir sont révélés autour de l'orifice d'entrée du projectile. Soit D la proposition mentionnant la distance de tir avec d_i représentant une distance de tir donnée. Soit E une proposition décrivant la configuration de résidus de tir observée en matière de densité et d'étendue. De manière générale, E peut également être interprété comme étant l'ensemble des observations effectuées, de manière qualitative et quantitative. Supposons ensuite que l'expert est consulté afin d'évaluer dans quelle mesure l'indice E (« résidus de tir ») permet d'aider à discriminer entre des hypothèses concurrentielles de distance de tir, par exemple 90 cm (d_{90}) et 30 cm (d_{30}). De telles propositions pourraient être avancées, par exemple, par l'accusation et la défense, respectivement. Il en découle que l'expert doit s'interroger sur les deux questions suivantes : « Quelle est la probabilité d'observer la configuration de résidus de tir E si la distance de tir est 90 cm ? » et « Quelle est la probabilité d'observer la configuration de résidus de tir E si la distance de tir est 30 cm ? ». Autrement dit, l'expert doit évaluer dans quelle mesure la configuration de résidus de tir en question (E) correspond à ce que l'on peut s'attendre à observer si la distance de tir est de 90 et 30 cm,

respectivement. Répondre à ces questions revient à assigner un rapport de vraisemblance qui prend la forme suivante (avec I désignant l'information concernant les circonstances du cas) :

$$RV = \frac{\Pr(E|D=d_{90},I)}{\Pr(E|D=d_{30},I)} \quad \text{Eq. 10.1}$$

Pour assigner un rapport de vraisemblance, l'expert se base sur des tirs de référence réalisés dans des conditions de laboratoire bien choisies et contrôlées, aux distances d'intérêt (30 et 90 cm). En effet, si l'expert souhaite affirmer qu'une configuration de résidus de tir indiciaire est plus « compatible » avec une distance de tir donnée, plutôt qu'une autre, on s'attend à ce qu'il soit en mesure de justifier cette affirmation avec des résultats d'essais de tir, en particulier des illustrations (photographiques) des différentes configurations de traces observées.

Allant du général au particulier, la conclusion de l'expert peut s'articuler à différents niveaux de détail. Si, par exemple, l'expert ne peut réaliser qu'un nombre limité d'expériences, la conclusion devra se limiter à une expression qualitative du type « la configuration de résidus de tir indiciaire correspond (un peu, beaucoup, etc.) mieux à ce que nous nous attendons à voir si la distance de tir est de 30 cm plutôt que 90 cm (ou vice-versa) ». Cette conclusion ne signifiera pas que l'hypothèse de la distance de tir de 30 cm est plus probable que l'hypothèse de distance de tir de 90 cm ; la conclusion indique uniquement que les observations forensiques soutiennent la première hypothèse par rapport à l'hypothèse alternative, quelle que soit la probabilité de ces hypothèses concurrentielles avant la considération de l'indice scientifique.

Si l'expert souhaite aller au-delà d'une conclusion qualitative, il doit recourir à des données plus substantielles (issues de nombreux tirs à des distances connues) et, idéalement, une quantification des différentes configurations de résidus de tir. Définir et mettre en œuvre une métrique capable de saisir les caractéristiques d'une manifestation aussi complexe qu'une distribution de résidus de tir représente un défi, et les recherches dans ce domaine sont pour l'heure limitées. A titre d'exemple, notons le comptage (manuel ou automatique) du nombre de résidus visualisés, et la modélisation de ce nombre par une distribution statistique (paramétrique), implémenté à l'aide de Réseaux bayésiens, comme p. ex. dans Biedermann *et al.* [2006].

Notons encore qu'un présupposé important, couramment admis en matière d'évaluation de la distance de tir, est que l'arme à feu utilisée pour les tirs d'essai à des distances bien définies est effectivement l'arme utilisée pour tirer le projectile indiciaire dont résultent les résidus de tir mis en évidence sur la zone d'atteinte. Or, comme nous l'avons exposé dans le paragraphe 4.7, l'inférence de source en matière d'examen de traces présentes sur des éléments de munition ne permet pas d'atteindre des certitudes. Il paraît dès lors incohérent, dans un cas impliquant à la fois l'examen de traces présentes sur des éléments de munition et l'évaluation de la distance de tir, de traiter la question de l'arme à feu à l'origine des différentes traces de manière différentielle. Ceci soulève la question de savoir comment l'incertitude concernant l'arme à feu ayant tiré le projectile (et les résidus de tir) en question peut être prise en compte lors de l'évaluation de la distance de tir. Cette question peut être abordée à l'aide de Réseaux bayésiens [Biedermann *et al.*, 2006].

10.6.2. Résidus de tir sur une personne

10.6.2.1. Choix de la méthode de prélèvements

Dans une enquête pénale impliquant l'utilisation d'une arme à feu, il est essentiel de déterminer si une personne a tiré ou non, voire de savoir si elle a été en contact d'une arme à feu (prise en main, manipulation) ou présent lors d'une décharge. Néanmoins, les résidus de tir sur la peau d'une personne vivante ne peuvent jamais être directement détectés et analysés, il est donc impératif de passer avant par une étape de prélèvement. Il peut donc être intéressant d'effectuer des prélèvements sur partie du corps d'une personne et sans se limiter à ceux sur les mains. Des

prélèvements sur les poignets, les bras, le visage (sourcils, barbes, front, oreilles), dans les narines, les cheveux, ou encore sur les habits sont également recommandés [Feeney *et al.*, 2020 ; Akçan *et al.*, 2021]. La persistance des résidus de tir étant relativement courte, il faut donc les prélever le plus rapidement possible. D'autre part, l'activité de la personne d'intérêt va également modifier la quantité et la distribution initiale des résidus de tir (p. ex. lavage des mains, transpiration, transfert secondaire sur une autre partie du corps ou un objet). Par conséquent si des prélèvements ne peuvent pas avoir lieu rapidement, il est important de protéger les zones d'intérêt et d'éviter toute potentielle pollution (p. ex. lors d'un contact avec des menottes ou la banquette d'un véhicule de police). Les mains d'une personne d'intérêt peuvent par exemple être emballées dans un sac en papier ou en plastique (les coins doivent être coupés / ouverts afin de limiter la transpiration)¹⁹ [WD, 2009].

Plusieurs facteurs tels que les propriétés de rétention de la zone ciblée sur la personne ou les habits, le type de munition utilisée (toxique vs non-toxique), les méthodes d'analyse subséquentes, la coopération de la personne, ou encore son activité (personne morte vs vivante), vont impacter le choix de la méthode de prélèvement. Néanmoins, si l'on se réfère aux séquences appliquées dans un contexte opérationnel, il apparaît que de nombreux laboratoires forensiques préconisent le prélèvement cumulatif à l'aide de tamponnoirs pour les mains, suivi par leur analyse au MEB-EDX si la personne est vivante. Les tamponnoirs restent le moyen de prélèvement préconisé dans la mesure du possible, tant pour les résidus de tir inorganiques que pour les résidus organiques. Une variante proposée est de collecter dans un premier temps les résidus de tir à l'aide d'un prélèvement topographique (papier filtre, Polyviol®, feuille adhésive) afin d'examiner également leur dispersion, avant de répéter le prélèvement à l'aide d'un tamponnoir et de traiter ensuite les deux prélèvements séparément [Werner *et al.*, 2020]. Les différentes pratiques possibles pour les prélèvements sur les mains sont résumées dans la fig. 10.37.

Fig. 10.37. Séquence analytique de la recherche et de l'analyse de résidus de tir sur les mains d'une personne.

Il est recommandé d'effectuer un prélèvement cumulatif lorsque le prélèvement a lieu sur une personne vivante et active jusqu'à quatre heures après la décharge, lorsque cette dernière s'est lavé les mains, lorsqu'une munition sans métaux lourds (non toxique) a été utilisée ou encore lorsque la quantité très faible est attendue. Sinon, un prélèvement topographique peut être réalisé si la personne d'intérêt est appréhendée moins de quatre heures ou sur des personnes décédées ou des objets immobiles. L'identité des réactions positives aux différents procédés chromophoriques et les particules détectées lors de l'analyse des prélèvements topographiques devraient être confirmées à l'aide de méthodes instrumentales. Des morceaux des supports topographiques les contenant peuvent être découpés et montés sur des tamponnoirs pour être analysés au MEB-EDX (cf. fig. 10.17) [Werner *et al.*, 2020]. A noter qu'un éclairage filtré, par exemple une longueur d'onde d'excitation à 520 nm et un filtre d'observation orange, peut être utilisé afin d'aider à détecter et donc prélever certains résidus de tir sur la peau d'une personne vivante, voire de visualiser et photographier leur dispersion sur des personnes mortes [Husak, 2021].

Il est important de rappeler que des prélèvements sur des surfaces autres que sur les mains peuvent être effectués sur une personne (cf. § 10.6.2.1) et orientés en fonction du type d'arme à feu en question, du déroulement des faits et des activités de la personne. Finalement, il est généralement recommandé d'effectuer un prélèvement cumulatif à l'aide d'un tamponnoir sur

¹⁹ Lors du prélèvement cumulatif sur les mains d'une personne d'intérêt, il peut être envisagé de collecter également les résidus de tir tombés à l'intérieur du sac.

les mains de la personne effectuant le prélèvement, voire sur les intervenants (p. ex. policiers, gendarmes, secouristes) afin d'exclure d'éventuelles sources de pollution. Un tamponnoir peut également être laissé ouvert dans la pièce ou la zone de la décharge afin d'évaluer son niveau de contamination (particules métalliques recondensées en suspension dans l'air (cf. § 10.3.1).

10.6.2.2. Sélection des méthodes instrumentales pour l'analyse des résidus de tir sur une personne

Les analyses instrumentales permettent à la fois de détecter, vérifier et confirmer la présence de résidus de tir inorganiques ou organiques, respectivement par MEB-EDX et LC-MS. Cependant, au moment où ce livre a été mis sous presse, la plupart des laboratoires forensiques se concentrent encore uniquement sur l'analyse de résidus de tir inorganiques par MEB-EDX, considérée comme la méthode de référence en la matière, et délaissent encore trop souvent l'analyse organique bien que cette technique ait été développée et montre du potentiel pour la pratique forensique comme en témoigne le nombre de recherches scientifiques sur le sujet. Afin de faciliter l'intégration de l'analyse des résidus organiques dans la pratique, plusieurs recherches ont essayé de combiner le prélèvement et l'analyse des résidus de tir inorganiques et organiques, mais aucune procédure standard n'a encore été acceptée. Cependant, deux séquences analytiques utilisant un tamponnoir conventionnel pour la collecte des résidus de tir se dégagent comme étant les meilleurs compromis d'un point de vue opérationnel et analytique à ce jour. La première méthode dite « séquentielle », nécessite de recouvrir le tamponnoir d'une fine couche de carbone et de l'analyser séquentiellement au MEB-EDX et ensuite en LC-MS [Ali *et al.*, 2016 ; Taudte *et al.*, 2016 ; Redouté Minzière *et al.*, 2020]. Quant à la deuxième méthode, une extraction solide-liquide à l'aide de quelques gouttes d'acétonitrile est d'abord exécutée afin d'extraire les résidus de tir organiques qui sont ensuite analysés en LC-MS [Bonnar *et al.*, 2020]. Le tamponnoir est ensuite recouvert d'une fine couche de carbone avant d'être analysé de manière conventionnelle pour les résidus de tir inorganiques au MEB-EDX. Ces deux séquences analytiques permettent de conserver les procédures de routine mises en place par les laboratoires pour les analyses au MEB-EDX des tamponnoirs, tout en permettant l'analyse de résidus de tir organiques. Néanmoins, lorsque la méthode séquentielle est utilisée, le temps de séjour de « non-analyse » (lors de l'analyse en chaîne d'écouvillons) d'un spécimen dans le MEB-EDX devrait être réduit autant que possible afin de limiter la volatilisation des résidus de tir organiques due aux pressions élevées exercées dans le microscope. Cette méthode séquentielle privilégie par conséquent l'analyse des résidus de tir inorganiques, laquelle peut causer des pertes en résidus de tir organiques. La deuxième méthode favorise la préservation des résidus inorganiques présents sur le tamponnoir, ce qui peut desservir la récupération des résidus organiques.

De nombreux auteurs justifient l'analyse des résidus organiques par l'utilisation potentielle de munitions sans métaux lourds (non toxiques) en invoquant une perte de sélectivité de l'analyse des résidus inorganiques par MEB-EDX. Néanmoins, même si des munitions sans métaux lourds sont utilisées, il ne faut pas oublier l'effet de mémoire de l'arme à feu qui peut persister jusqu'à 50 tirs selon Haag et Haag [2020]. Toutefois si les informations circonstanciées (cf. § 10.5.2.3) ne permettent pas de vérifier la présence de résidus inorganiques lourds tels que le plomb, le baryum ou l'antimoine, il pourrait être envisagé de vérifier leur présence par XRF. Finalement à la vue des nombreux éléments et paramètres liés à la prévalence, la persistance et le transfert influençant la quantité et la dispersion des résidus de tir sur une personne ne rappellent que trop bien qu'une approche au cas par cas doit être principalement adoptée et valorisée par l'expert, tout en tenant compte des nombreuses possibilités et pratiques en vigueur au sein des services forensiques.

10.6.2.3. Révélation des traces métalliques sur les mains

Il est également possible de rechercher et de visualiser d'autres traces que des résidus de tir, comme des traces métalliques laissées par une arme à feu métallique sur la main d'une personne ayant tenu ou manipulé l'arme, et même sans nécessairement avoir tiré. Les réactifs utilisés dans ce but, également appelé en anglais *Trace Metal Detection Technique – TMDT*, peuvent être la 8-hydroxyquinoline, le PDT (Ferrozine®), la pyridyldiphényltriazine et le 2-nitroso-1-naphtol. La préparation détaillée et exhaustive de chacun de ces quatre tests est décrite en annexe de ce chapitre et de plus amples détails peuvent être consultés dans l'article de Comment *et al.* [1998]. A noter que la plupart des armes modernes possèdent de nos jours des carcasses et des crosses en polymère.

La 8-hydroxyquinoline (en solution dans l'isopropanol) réagit avec certains ions métalliques pour former un complexe coloré et fluorescent, visible sous un éclairage ultraviolet (fig. 10.38a). La couleur du complexe dépend du métal en question, par exemple la 8-hydroxyquinoline et des ions ferreux ou d'acier forment un complexe noir pourpre, il sera en revanche jaune terne pour l'aluminium. Le PDT ou sel monosodique d'acide 3-(2-pyridyle)-5,6-diphényle-1,2,4-triazine-4',4''-disulfonique réagit avec le Fe(II) pour former un complexe violet fortement coloré (fig. 10.38b). La pyridyldiphényltriazine ou 3-(2-pyridyle)-5,6-diphényle-1,2,4-triazine réagit avec le Fe(II) pour former un complexe violet (fig. 10.3c). Le PDT et la pyridyldiphényltriazine sont appliqués en séquence après de l'acide ascorbique afin de réduire les ions Fe(III) en Fe(II). Le 2-nitroso-1-naphtol ou 1-nitroso-2-naphtol réagit avec certains métaux pour former un complexe coloré visible en lumière blanche (fig. 10.38d), comme avec le fer (vert foncé), le laiton (rouge-brun) ou encore le zinc (orange pâle). Les produits qui donnent les meilleurs résultats sont la pyridyldiphényltriazine et le 2-nitroso-1-naphtol, qui réagissent respectivement avec le Fe (II), et plusieurs métaux différents (argent, cuivre, fer, laiton, zinc).

Fig. 10.38. Révélation avec la 8-hydroxyquinoline (a), le PDT et l'acide ascorbique (b), la pyridyldiphényltriazine et l'acide ascorbique (c) et le 2-nitroso-1-naphtol (d) après avoir tenu pendant 90 secondes un pistolet *Unique modèle L* produit par la *Manufacture d'armes des Pyrénées françaises* (MAPF) [Comment *et al.*, 1998].

Il est recommandé de commencer par prélever les résidus de tirs sur les mains avant la révélation des traces métalliques présentes. Afin d'éviter la vaporisation des mains, il est également possible d'effectuer un transfert sur un papier Stockis préalablement traité avec la

pyridyldiphenyltriazine et de l'acide ascorbique²⁰ permettant de révéler des marques d'une qualité presque équivalente à celles obtenues en vaporisant directement les mains. Des essais réalisés à l'École des sciences criminelles de l'Université de Lausanne ont montré (sur des sujets actifs) que des traces pouvaient être révélées 6 à 15 heures après la tenue de l'arme à feu. Toutefois, une légère transpiration au moment de la tenue de l'arme est nécessaire, de même qu'un certain laps de temps. En revanche, certains traitements de surface de l'arme à feu empêchent la déposition de particules métalliques sur la main et donc leur détection. Différents outils tels que des burins, tenailles, pinces universelles, des tournevis, ou encore des armes blanches (couteaux, poignards, etc.) peuvent donner de faux positifs. Mais en raison de leur forme, ces traces peuvent être différenciées des traces provenant d'une arme à feu [Comment *et al.*, 1998].

10.6.2.4. Evaluation probabiliste des résidus de tir détectés sur une personne

Afin d'illustrer les principes d'évaluation exposés dans le Chapitre 4, considérons un cas hypothétique. M. A, employé dans une station-service locale, travaillait tard un dimanche soir. A un moment donné, un homme est entré, s'est approché de la caisse et a commencé à menacer A avec une arme de poing. Soudain, un coup de feu est parti et a touché M. A au bras droit. Le tireur est sorti en courant de la station-service et, selon des témoins, s'est enfui en voiture. Aucune arme à feu ou douille n'a été retrouvée sur la scène d'investigation.

Notons tout d'abord qu'à ce stade, le cas n'est pas évaluatif au sens défini dans le Chapitre 4. M. A (et ses vêtements) et la scène de l'incident ne peuvent être examinés qu'à fin d'établir un constat d'investigation et à reconstruire les événements. Par exemple, l'expert peut envisager le prélèvement d'éventuels résidus de tir à l'endroit de la décharge de l'arme à feu, ainsi que sur la zone d'atteinte (vêtements de M. A). Le cas devient évaluatif lorsqu'une personne est arrêtée, une recherche de traces est effectuée sur cette dernière et des examens comparatifs sont entrepris avec les prélèvements réalisés sur M. A ou la scène d'investigation. L'évaluation nécessitera également des informations sur le contexte du cas et, idéalement, les déclarations des parties.

Ainsi, supposons que quelques heures plus tard, la police a arrêté un homme, M. B, à bord d'une voiture qui correspond aux descriptions fournies par des témoins. M. B nie toute implication dans l'incident, et déclare qu'il n'était jamais allé à la station-service concernée et qu'il avait joué aux cartes avec un groupe d'amis pendant plusieurs heures au moment des faits.

Notons encore que l'évaluation n'est pas une étape qui intervient seulement à la fin de la phase analytique. Bien au contraire, elle intervient même avant la phase analytique. En effet, l'expert doit procéder à une pré-évaluation (cf. § 4.6.1), en tenant compte des informations concernant les circonstances pouvant influencer l'exploitabilité des traces ainsi que leur valeur probante [Biedermann *et al.*, 2009, 2011 ; Jackson *et al.*, 2015]. L'expert doit clarifier les besoins du mandant (arrêter les questions d'intérêt et versions avancées par les parties) et, en fonction des informations obtenues, évaluer les résultats potentiels, estimer les coûts et le temps nécessaire pour effectuer les examens. Ces éléments permettront à l'expert d'établir un plan de travail et une stratégie d'expertise à soumettre au mandant pour approbation. De plus, si le temps écoulé entre l'incident et l'arrestation de M. A dépasse l'intervalle de temps dans lequel on peut s'attendre à trouver des traces, l'expert peut être amené à déconseiller certains examens.

Dans le contexte de l'enquête, les questions suivantes peuvent présenter un certain intérêt : « Y a-t-il des résidus de tir dans les prélèvements effectués sur les mains de M. B ? », « Quelle est la composition des particules retrouvées ? », « La composition est-elle comparable (similaire)

²⁰ Lors de l'application du papier Stockis sur les mains d'une personne d'intérêt, il doit préalablement être légèrement humidifié avec une compresse de gaze imbibée d'eau et la main doit être maintenue appliquée sur le papier Stockis pendant au moins deux minutes.

à celle des particules retrouvées sur les vêtements de M. A ? ». Ces questions sont relativement simples en tant que questions d'investigation. Elles ne nécessitent pas d'évaluation (en matière de rapport de vraisemblance) et donnent généralement lieu à des réponses catégoriques de type « oui / non ». Ces questions seraient éventuellement considérées, subsidiairement, dans le cadre d'un rapport évaluatif, car, souvent, les rapports évaluatifs contiennent des éléments factuels (sur la notion de rapport d'investigation, cf. § 4.6.4).

D'un point de vue évaluatif, la question principale du mandant est la suivante : « M. B est-il la personne qui a tiré dans la station de service ? ». Bien évidemment, l'expert ne peut pas directement répondre à une telle question. L'expert peut en revanche évaluer dans quelle mesure les éventuelles traces détectées et analysées, ou l'absence de traces, viennent à l'appui ou à l'encontre de cette thèse, par rapport à une proposition alternative. Dans le cas qui nous occupe ici, les informations à disposition de l'expert, y compris les déclarations de M. B, permettent d'arrêter les propositions suivantes :

- Proposition 1 : M. B est la personne qui a tiré sur la scène d'investigation.
- Proposition 2 : Une personne inconnue a tiré sur la scène d'investigation ; M. B n'a rien à voir avec l'incident.

Des prélèvements ont été effectués sur les mains de M. B, quatre heures après l'incident. M. B indique qu'il vit dans une maison à plusieurs occupants, avec des personnes ayant des liens avec des armes à feu. Supposons qu'après une pré-évaluation, l'expert procède à l'analyse de différents prélèvements effectués. Les résultats sont comme suit :

- Un certain nombre de particules y ont été trouvées sur les prélèvements effectués sur les mains de M. B.
- De nombreuses particules ont été trouvées sur les vêtements de M. A.
- Les particules trouvées sur M. B ont la même composition chimique que celle des particules trouvées sur M. A. La morphologie des particules est également très similaire.
- Les particules détectées, dites « caractéristiques » selon l'ASTM [2020], ont une composition assez courante (à trois éléments) qu'on retrouve dans une grande partie des munitions modernes sur le marché. La morphologie des particules est caractéristique des résidus de tir. Ces particules sont accompagnées de particules à moins de trois composantes, dites « compatibles ».

Admettons qu'un nombre de particules y supérieur à 5 a été détecté par MEB-EDX et que la nature de ces particules – des résidus de tir – ne soit pas contestée.

Les principes d'évaluation (cf. § 4.4) stipulent que l'expert aborde la question suivante : « Quelle est la probabilité de trouver un certain nombre y de résidus de tir, de la même composition que celles trouvées sur les habits de M. A, sur les mains de M. B si ce dernier est la personne qui a tiré sur M. A sur la scène d'investigation ? » Cette question soulève plusieurs aspects. L'expert doit apprécier la mesure dans laquelle des résidus de tir sont transférés sur les mains d'une personne qui décharge une arme de poing. On doit pouvoir s'attendre à ce que l'expert ait recours à des publications scientifiques, portant sur le transfert de particules sous des circonstances comparables à celles dans le cas considéré ici. Si de telles publications n'existent pas, l'expert peut réaliser des expériences ad hoc, reflétant les circonstances du cas en question. Il en va de même pour les aspects concernant la persistance (rétention) des particules, ainsi que la performance de la méthode de prélèvement.

Une deuxième question que l'expert doit aborder est : « Quelle est la probabilité de trouver un certain nombre y de résidus de tir, de la même composition que celles trouvées sur les habits de M. A, sur les mains M. B si ce dernier n'a rien avoir avec l'incident survenu dans la station de service ? ». Pour répondre à cette question, l'expert doit considérer la mesure dans laquelle on peut s'attendre à trouver des particules sur les mains d'une personne sans lien direct et récent avec des armes à feu (p. ex. manipulation), mais dont les circonstances de vie sont comparables à celles de M. B. L'expert doit disposer des connaissances approfondies des publications

scientifiques sur ce sujet, voir disposer ses propres données (étude de population), collectées au sein de son laboratoire (cf. Hannigan *et al.* [2015] pour un exemple du laboratoire *Forensic Science Ireland* de Dublin). L'expert doit considérer les circonstances du cas et la situation personnelle de M. B, c'est-à-dire tenir compte des aspects pouvant aboutir à la présence de résidus de tir sur ses vêtements (p. ex. lorsque M. B possède légitimement une arme à feu). Enfin, l'expert doit veiller à ce que toutes les mesures nécessaires aient été prises pour minimiser la probabilité d'occurrence d'une pollution.

Pour répondre à la première question soulevée ci-dessus, nous pouvons nous référer à l'étude de Jalanti *et al.* [1999] qui rapporte le nombre de particules détectées par MEB-EDX sur les mains d'une personne à différents intervalles de temps t après la décharge d'une arme de poing. La Tableau 10.2 résume les résultats pour $t = 4$ heures. Nous pouvons constater que dans chacune des 6 expériences effectuées, au moins 5 particules ont été détectées sur les deux mains. En vue de ces données, une probabilité élevée, mais inférieure à 1 peut-être assignée. La probabilité assignée est inférieure à 1 puisque nous considérons que l'observation de moins de 5 particules n'est pas impossible. En effet, le nombre d'expériences rapportées par Jalanti *et al.* [1999] étant limité, il reste tout à fait envisageable de constater moins de 5 particules après un intervalle de temps de 4 heures si on effectuait des expériences supplémentaires. A titre indicatif, considérons, par exemple, l'étude de Cardinetti *et al.* [2006] qui, dans leur série d'expérimentations dénommée « A », avait effectué cinq expériences à $t = 4$ heures. Dans deux de ces cinq expériences, moins de 5 particules ont été détectées. A noter qu'il faut également s'assurer que la méthode de collecte des éventuels résidus de tir sur les mains de M. B. ait une performance comparable à celle utilisée dans ces études, afin de pouvoir garantir une utilisation appropriée de ces données publiées.

Notons, cependant, que dans l'étude de Cardinetti *et al.* [2006], dix tirs ont été effectués dans chaque expérience, ce qui ne correspond pas aux circonstances du cas qui nous occupe ici (un tir indiciaire).

Tableau 10.2. Nombre de particules (caractéristiques et compatibles) détectés par MEB-EDX sur les mains d'une personne, 4 heures après la décharge d'une arme à feu [Jalanti *et al.*, 1999].

Munition	Main droite	Main gauche
Geco Sintox [®] , TMJ	47	22
	4	17
Geco Sinoxid [®] , FMJ	5	8
	19	7
Winchester Super-X (amorce de type Sinoxid [®]), Hollow Point Silvertip [®]	5	1
	18	19

Pour répondre à la deuxième question soulevée ci-dessus, l'expert doit s'intéresser à l'occurrence de résidus de tir sur les mains de personnes sans lien avec des armes à feu. L'étude de Cardinetti *et al.* [2006] est pertinente dans ce contexte puisqu'elle nous informe sur le nombre de particules détectées sur les mains de 81 policiers qui ont déclaré ne pas avoir manipulé d'armes à feu pendant près d'un mois, mais qui vivaient et travaillaient normalement dans les mêmes espaces (chambres, voitures, cantine, etc.) que les policiers ayant tiré. Ces conditions se rapprochent des circonstances déclarées par M. B dans notre cas. En effet, M. B indique qu'il partage des espaces avec des personnes ayant des liens avec des armes à feu. Cardinetti *et al.* [2006] rapportent d'avoir observé, sur les 81 policiers, une fois une particule,

et 80 fois aucune particule. A la lumière de ces données, l'observation de plus de 5 particules peut être considérée comme un événement (particulièrement) rare. Combiné avec les éventuelles expériences personnelles de l'expert (étude de population), on peut affirmer que l'ensemble des connaissances de l'expert représente au moins 100 cas dans lesquels on n'a *jamais* observé plus de 5 particules sur une personne sans lien avec des armes à feu. Nous pouvons donc assigner une probabilité d'un ordre de grandeur inférieur à environ 1 %.

Nous sommes maintenant en mesure de combiner les réponses aux deux questions discutées ci-dessus. Une probabilité proche de 1 en réponse à la première question, divisée par une probabilité inférieure à 0.01 en réponse à la deuxième question nous amène à un rapport de vraisemblance d'un ordre de grandeur d'au moins de 100 (sur la notion de rapport de vraisemblance, cf. § 4.5.3). Autrement dit, l'expert considère que le résultat obtenu – en occurrence plus que 5 particules – est au moins 100 fois plus probable si M. B est la personne qui a tiré dans la station de service, plutôt que si une personne inconnue a tiré. Le résultat forensique soutient donc modérément fortement la première proposition par rapport à la proposition alternative. Le qualificatif verbal « modérément fortement » a été choisi en accord avec les indications données dans le paragraphe 4.6.3.

Il est important de souligner que l'évaluation des résultats dépend toujours de l'information qui a été transmise à l'expert, et les présupposés qui ont été faits sur cette base. Si cette information devait s'avérer incorrecte, ou si de nouveaux éléments venaient à être connus, il serait important de contacter l'expert afin de voir s'il est nécessaire de reconsidérer l'évaluation des résultats. A titre d'exemple, notons que notre discussion ci-dessus s'est concentrée sur la probabilité d'observer différentes quantités de particules après un intervalle de temps bien défini sur la base d'études sous des conditions bien contrôlées (décharge d'une arme à feu et prélèvement après un temps t). Or, la plupart de ces études ne tiennent pas compte d'une procédure (de simulation) d'arrestation par des forces de l'ordre, processus présentant une potentielle source indépendante de résidus de tir (p. ex. Charles et Geusens [2012]). Ainsi, la mise en évidence de particules dans l'hypothèse alternative pourrait s'avérer moins surprenante si M. B a été arrêté de force par des intervenants s'entraînant régulièrement au tir, et pouvant présenter un bruit de fond de résidus de tir important.

A titre d'illustration, supposons encore un cas dans lequel le nombre de particules détectées est faible, voire nul, c'est-à-dire $y = 0$ ou 1 particule. En invoquant les mêmes données discutées ci-dessus, nous pouvons constater que la détection d'aucune ou d'une seule particule est un événement peu probable sous la première hypothèse (prélèvement 4 heures après une décharge d'arme à feu), et au contraire hautement probable sous l'hypothèse alternative (la personne ne présente aucun lien avec des armes à feu). Le résultat forensique fournirait ainsi davantage du support à l'hypothèse alternative, plutôt qu'à la première hypothèse selon laquelle M. B est la personne qui a tiré dans la station de service.

Notons également qu'il n'existe pas de valeur probante prédéfinie ou fixe en fonction du nombre de résidus détectés. La valeur probante doit être assignée en fonction des circonstances du cas en question et des allégations des parties. Supposons, par exemple, que dans le cas discuté ci-dessus, M. B n'a pas été arrêté 4 heures après l'incident, mais quelques jours plus tard. Dans ce cas, comme mentionné précédemment, une pré-évaluation peut amener l'expert à déconseiller une recherche de traces sur les mains, puisque les résidus de tir ne persistent généralement pas aussi longtemps sur les mains. Cependant, une recherche sur une veste de M. B pourrait être envisagée, pour autant qu'un tel vêtement puisse être identifié sur la base des descriptions fournies par les témoins ou M. A. L'évaluation des résultats devra ainsi se concentrer sur la probabilité de retrouver des résidus de tir sur le vêtement de M. B, étant donné les hypothèses d'intérêt et les circonstances du cas. D'autres données que celles discutées ci-dessus seraient donc nécessaires. A titre d'exemple, considérons la probabilité de trouver des résidus de tir sous l'hypothèse alternative selon laquelle M. B n'est pas la personne qui a tiré

sur la scène d’investigation. L’expert doit donc s’intéresser à la probabilité de trouver des résidus de tir sur le vêtement d’une personne qui n’a pas tiré, mais qui est tout de même parvenue à l’attention de la police. Afin d’aider à assigner cette probabilité, des données rapportées par Hannigan *et al.* [2015], portant sur 100 vêtements extérieurs (p. ex. vestes, pulls) soumis pour examen en relation avec des infractions sans implication d’armes à feu, peuvent être utilisés (tab. 10.3).

Tableau 10.3. Distribution de particules à trois composantes (Pb/Ba/Sb) sur des vêtements [Hannigan *et al.*, 2015].

Nombre de particules Pb/Ba/Sb	Nombre de vêtements
0	98
1 (rond)	1*
2 (les deux avec Fe et de forme irrégulière)	1**
>2	0

* Y compris 1 particule Pb/Sb/Ti

** Avec 10 particules dites “consistantes”

La mise en œuvre de l’approche évaluative dépend non seulement de l’étendue des informations à disposition, mais également des déclarations des parties. Ainsi, en absence d’hypothèse alternative, il ne sera pas possible d’évaluer les résultats, sauf si l’expert adopte une proposition alternative par défaut. Cependant, comme le précisent les consignes de l’ENFSI [2015], le rapport devra indiquer que tout changement apporté aux propositions (p. ex. nouvelle proposition avancée par les parties ou l’autorité mandante) peut avoir un impact sur l’évaluation du degré de soutien qu’apportent les constatations forensiques à l’une ou l’autre des propositions, et nécessitera dès lors une nouvelle évaluation, et le cas échéant, la rédaction d’un nouveau rapport.

Enfin, notons encore que l’approche traditionnelle à l’évaluation des résultats qui se limite à fournir et à explorer une série d’explications par défaut (connu sous l’appellation « *disclaimer approach* »), sans égard des circonstances et des besoins particuliers du cas en question, n’est pas appropriée dans la phase évaluative de l’exploitation des traces forensiques. La production d’une simple série d’explications ne constitue pas une évaluation de la force probante des résultats puisqu’aucune assistance n’est offerte pour discriminer entre les différentes explications fournies. Exposer des explications par défaut est éventuellement possible dans un rapport technique, mais ce dernier devra spécifier qu’à défaut d’une paire de propositions spécifiques, il est impossible d’évaluer les résultats forensiques et, donc, indiquer leur valeur (cf. Note explicative 2 de l’ENFSI [2015]).

Le lecteur intéressé peut trouver dans l’*ENFSI Guideline for Evaluative Reporting in Forensic Science* [ENFSI, 2015] deux exemples de rapports évaluatifs pour des cas de résidus de tir. Des approches de modélisation probabiliste plus techniques sont discutées, par exemple, dans Biedermann *et al.* [2009, 2011] et Kaplan Damary *et al.* [2016]. Gallidabino *et al.* [2015] discutent des critiques récurrentes en lien avec l’évaluation probabiliste exposée dans ce chapitre.

10.6.3. Inférence de source de résidus de tir

Une des questions à laquelle l'expert en résidus de tir est souvent confronté est de savoir si le profil ou la signature chimique²¹ (composition et quantité des éléments) des résidus de tir détectés sur une surface réceptrice (p. ex. personne, objet, zone d'atteinte primaire, arme à feu, douille) peuvent être comparés à un profil de résidus issu d'une source connue (p. ex. cartouches de références) ou présent sur une autre surface réceptrice afin d'aider à établir une source commune. Cette problématique de questions de source et d'activité en lien avec des résidus de tir peut être abordée par une approche interprétative, proposée par Romolo et Margot en 2001 et reprise dans la norme E1588-20 de l'ASTM, dite au cas par cas (*case-specific*). Cette approche recommande, comme son nom l'indique, d'évaluer les résultats analytiques par rapport à des questions de source et d'activités à la lumière des circonstances particulières d'un cas en question. Cependant, la composition et donc le profil chimique des résidus de tir sur une surface réceptrice sont influencés par de nombreux facteurs, à commencer par la formation et le transfert de nature stochastique des résidus de tir impactant directement, entre autres, le nombre de résidus de tir présents, ou encore l'effet mémoire de l'arme à feu qui engendrent un risque de conclure de manière erronée en faveur de l'hypothèse d'une source commune (faux positif) dans un cas en question sur la base de la composition chimique des particules détectées. En effet, ce dernier effet résulte de la présence d'un ou plusieurs éléments inorganiques [Zeichner *et al.*, 1991 ; Charles *et al.*, 2011 ; Haag et Haag, 2020] ou organiques [Gassner *et al.*, 2016] ne provenant pas de la munition utilisée lors d'une décharge en question, mais d'une munition utilisée lors un tir antérieur dont une partie des résidus de tir sont restés dans l'arme à feu et contaminent les tirs suivants. Il s'agit ici donc d'un problème de mélange, comparable aux problèmes de mélanges rencontrés dans d'autres domaines forensiques, tels que l'ADN ou l'analyse des terres. Plusieurs recherches se sont penchées sur cette question et se sont intéressées soit à l'inférence de sources de résidus de tir inorganiques [Brožek-Mucha et Jankowicz, 2001 ; Brožek-Mucha *et al.*, 2003 ; Berthod, 2020], soit à celle des résidus de tir organiques [Bueno *et al.*, 2012 ; Gallidabino *et al.*, 2019]. Toutes ces recherches, à l'exception de celle de Berthod [2020], définissent le niveau de la source comme étant la munition utilisée lors du tir, soit une munition d'un fabricant d'un modèle, d'un calibre nominal et d'un lot de production spécifiques, ce qui revient plutôt à un problème de classification. Ce niveau de source de type production (classification) souffre des effets intervenant lors de la décharge, soit notamment l'influence de l'effet mémoire de l'arme à feu ou encore des facteurs extérieurs du cas en question, tel que les conditions environnantes lors de la décharge. Berthod [2020], quant à lui, définit la source comme étant un événement ponctuel dans le temps, soit une décharge dans un cas spécifique à un moment et dans un lieu donnés avec un couple arme à feu et munition précis. Ce niveau de source est plus spécifique que celui de la munition utilisée, car il prend en compte notamment, en plus, le couple (l'interaction) arme à feu–munition. Dans ces études les plus récentes, les auteurs comparent les profils chimiques à l'aide de modèles d'apprentissage automatique supervisés (*machine learning*) dans une optique d'exclure des sources potentielles à buts de renseignement (p. ex. associer des événements de tir entre eux). Un exemple d'une méthode probabiliste pour la discrimination entre différentes combinaisons d'armes à feu et de munitions spécifiques, illustrées à l'aide des données publiées par Brožek-Mucha et Jankowicz [2001], est présenté dans Bozza *et al.* [2022].

La problématique de l'inférence de source de résidus de tir sur la base de leur profil chimique ou physique est un point crucial lors de cas de fusillades. Cependant, la question de source commune étant une question de décision (cf. § 4.7), l'expert ne peut pas se prononcer directement sur la question de source commune. Dans le meilleur des cas, l'expert ne peut que fournir une indication sous forme de degré de soutien en faveur ou à l'encontre d'une hypothèse donnée (p. ex. source commune) par rapport à une proposition alternative donnée (p. ex. source

²¹ Le profil physique (caractéristiques morphologiques) des grains de poudre propulsive peut également être comparé et évalué dans une optique d'inférer la source d'un résidu de tir (cf. § 10.5.1.1).

alternative). Ce domaine d'expertise est encore actuellement au stade de développement et nécessite d'être approfondie afin de mieux cerner les limites, les contraintes et les possibilités, auxquelles l'expert pourrait faire face lors de l'évaluation de résultats analytiques.

Dans une même optique, lorsqu'aucune arme à feu n'était retrouvée ou lorsque les projectiles étaient trop fragmentés ou déformés pour l'exploitation des traces laissées par l'arme, une méthode d'analyse de la composition du noyau de plomb de projectiles (*composition analysis of bullet lead* ou CABL) avait été développée par le *Federal Bureau of Investigation* (FBI) dans les années 1960 dans le but « d'identifier » l'origine de fabrication du projectile (fabricant, modèle, calibre nominal et numéro de lot). Cette méthode a été très fortement critiquée, ce qui a mené à son abandon par le FBI [Associated Press, 2019 ; Saide *et al.*, 2021]. En effet, l'expert ne peut que soutenir des conclusions très limitées sur la base de l'analyse conjointe des éléments suivants : cuivre (Cu), arsenic (As), argent (Ag), cadmium (Cd), étain (Sn) antimoine (Sb) et bismuth (Bi). La composition du noyau de plomb d'un projectile ne permet pas d'individualiser l'origine de fabrication d'un projectile à un seul et unique type de munition d'un lot donné ; mais uniquement d'exclure des sources potentielles de projectiles de marques et de fabricants d'origines différentes lorsque des différences sont constatées au niveau des résultats analytiques [National Research Council, 2004].

10.6.4. Estimation du temps depuis la décharge d'une arme à feu

Alors que la question du temps écoulé depuis un tir est fréquemment posée, la mise en œuvre de procédures en routine est rare. Cette problématique a été discutée en détail dans une revue par Gallidabino et Weyermann [2020] et seuls les principes généraux seront expliqués ici.

La datation requiert la connaissance de (ou des présumés sur) deux types de caractéristiques, les conditions initiales et la cinétique de vieillissement. Celles-ci ne sont pas universelles et varient en fonction de la munition, de l'arme à feu utilisée et des conditions environnementales existantes entre le tir et le prélèvement indiciaire (conditions de stockage). Au vu du nombre élevé de facteurs d'influence, l'estimation du temps depuis la décharge nécessite un traitement au cas par cas. Il s'agit d'un processus comparatif entre l'élément indiciaire et un matériel de référence. Il est donc indispensable d'avoir à disposition du matériel de référence le plus similaire possible au matériel indiciaire (idéalement saisi chez une personne d'intérêt) et de déterminer, aussi précisément que possible, les paramètres environnementaux auxquels a été exposé l'échantillon indiciaire. Le matériel de référence est vieilli durant plusieurs périodes, de manière à couvrir le cadre temporel étudié, et ce dans les conditions de stockage de l'échantillon indiciaire. Pour chaque échelon de temps, plusieurs répliques sont recommandés, car la variabilité entre les échantillons peut être grande.

De nombreuses méthodes d'analyse ont été décrites dans la littérature. Cependant, l'approche la plus prometteuse pour dater un tir est basée sur l'analyse des résidus organiques présents dans une douille. Une méthode analytique sensible et quantitative – extraction par sorption dans l'espace de tête (*headspace sorptive extraction*, HSSE) suivie d'une analyse en GC-MS – couplée à un traitement de données robuste a permis d'obtenir une exactitude acceptable sur des douilles de 9 x 19 mm Parabellum jusqu'à 48 heures après le tir [Gallidabino *et al.*, 2014]. D'un point de vue interprétatif, il convient d'observer la distinction entre investigation et évaluation, illustrée et discutée auparavant dans le paragraphe 10.6.1. Un exemple d'une méthode probabiliste pour l'évaluation du temps depuis la décharge d'une arme à feu est présenté dans la thèse de doctorat de Gallidabino [2016].

En résumé, l'étude du temps écoulé depuis un tir d'intérêt est difficile à cause de la nature complexe du phénomène de vieillissement. La procédure d'analyse nécessite d'avoir à disposition du matériel de référence de qualité et des connaissances précises sur les conditions auxquelles l'échantillon a été exposé entre la décharge et le prélèvement. Il faut également noter

que le prélèvement de l'échantillon sur les lieux est une étape critique et requiert d'emballer l'élément indiciaire dans un récipient étanche à l'air de manière à fixer son état chimique, c'est-à-dire d'éviter toute perte de composants chimiques post-prélèvement.

10.7. Annexes

10.7.1. Tests chromophoriques

10.7.1.1. Papier filtre (transfert de Bashinski)

Préparation de la solution

- Acide tartrique 8,5 % (1000 mL, cons. 1 an) : dissoudre 5 g d'acide tartrique [C₄H₆O₆] et 2,5 g d'acide benzoïque [C₇H₆O₂] dans 1000 mL d'eau ultrapure.

Application

1. Noter sur le bord du papier filtre ($\varnothing \cong 24$ cm) avec un crayon toutes les informations nécessaires pour la continuité de la preuve.
2. Marquer l'emplacement de la main (« Y ») sur le papier filtre avec un crayon.
3. Imbiber le papier filtre d'Acide tartrique 8,5 %.
4. Enlever le surplus d'acide tartrique en plaçant le papier filtre imbibé entre deux papiers filtres secs.
5. Presser fermement le papier filtre imbibé pendant 1 min, la face avec les indications contre la main.
6. Sécher immédiatement et complètement le papier filtre avec un sèche-cheveux.
7. Conserver le papier filtre dans un sachet plastique Minigrip (n° 5) sans le plier.

10.7.1.2. Papier Stockis

Préparation de la solution

- Stockis – Fixateur (250 mL, cons. illimitée) : mélanger 50 mL de fixateur rapide Ilford Hypam dans 200 mL d'eau désionisée.

Application

1. Déverser la solution Stockis – Fixateur dans un récipient.
2. Immerger une feuille de papier Stockis blanc (non exposé à la lumière) coupée aux dimensions appropriées pendant 1 min.
3. Immerger la feuille de Stockis dans un bain d'eau désionisée pendant 30 sec puis la laisser sécher.

10.7.1.3. Test à la dithiooxamide (DTO)

Préparation des solutions

1. Hydroxyde d'ammonium 40 % [NH₄OH] (200 mL, cons. 2 mois).
2. DTO – Coloration (100 mL, cons. 2 mois) : dissoudre 0,2 g de dithiooxamide dans 100 mL d'éthanol.

Application

1. Immerger un papier filtre dans la solution d'Hydroxyde d'ammonium 40 %, puis le placer sur la zone d'atteinte pendant 30 secondes.
2. Laisser le papier Stockis sécher à l'air libre.
3. Vaporiser la solution DTO – Coloration sur le papier filtre.
4. Laisser le papier Stockis sécher à l'air libre.

Observation

En lumière blanche, les résidus de cuivre apparaissent colorés en gris-vert.

10.7.1.4. Test au dithizone

Préparation des solutions

1. Acide acétique 15 % (250 mL, cons. illimitée) : mélanger 37,5 mL d'acide acétique concentré dans 212,5 mL d'eau désionisée.
2. Hydroxyde de sodium 1 M (200 mL, utiliser de suite) : dissoudre 8 g d'hydroxyde de sodium [NaOH] dans 200 mL d'eau désionisée.
3. Dithizone – Coloration : dissoudre 0,5 g de dithizone dans la solution d'hydroxyde de sodium 1 M.

Application

1. Préparer un papier Stockis.
2. Tremper un papier Stockis dans la solution d'Acide acétique 15 %.
3. Egoutter le papier Stockis à l'aide d'un papier buvard.
4. Poser ensuite le papier Stockis sur la zone d'atteinte et mettre le tout sous presse à froid pendant 20 min.
5. Tremper brièvement le papier Stockis dans la solution de Dithizone – Coloration, puis rincer dans un bain d'eau désionisée.
6. Laisser sécher le papier Stockis à l'air libre.

Observation

En lumière blanche, les résidus de plomb et de zinc apparaissent colorés en pourpre.

10.7.1.5. Test de Griess modifié (MGT)

Préparation des solutions

1. Acide acétique 15 % (250 mL, cons. illimitée) : mélanger 37,5 mL d'acide acétique concentré dans 212,5 mL d'eau désionisée.
2. Hydroxyde de potassium 1 M (140 mL, cons. 1 an) : dissoudre 8 g d'hydroxyde de potassium [KOH] dans 40 mL d'eau désionisée et ajouter 100 mL d'éthanol.
3. Stockis – Test réactif aux nitrites (100 mL, cons. illimitée) : mélanger 0,6 g de nitrite de sodium dans 100 mL d'eau désionisée.
4. MGT – Solution 1 (100 mL, utiliser de suite) : mélanger 0,5 g d'acide sulfanilique dans 100 mL d'eau désionisée.
5. MGT – Solution 2 (100 mL, utiliser de suite) : mélanger à 60 °C 0,28 g d' α -naphthol dans 100 mL d'eau désionisée.
6. MGT – Coloration (200 mL, cons. 2 mois au réfrigérateur) : mélanger les solutions MGT – Solution 1 et MGT – Solution 2.

Applications

1. Préparer un papier Stockis.
2. Tremper le papier Stockis dans la solution MGT – Coloration pendant 15 min, puis le laisser sécher.
3. Immerger des cotons-tiges dans la solution Stockis – Test réactif aux nitrites, puis les laisser sécher.
4. Tremper les cotons-tiges secs dans la solution Acide acétique 15 %, puis frotter les quatre coins du papier Stockis, une coloration orange doit apparaître.

Méthode directe (p. ex. pour tissus minces)

5. Immerger un papier filtre dans la solution Acide acétique 15 %, puis le placer sur un papier buvard.
6. Possibilité : vaporiser la zone d'atteinte avec la solution d'Hydroxyde de potassium 1 M.
7. Placer la zone d'atteinte sur le papier filtre préalablement préparé, puis mettre en dessus l'émulsion du papier Stockis préparé.
8. Recouvrir le tout d'un papier buvard et mettre sous presse pendant 5 min à 100 °C.

Méthode inversée (p. ex. pour tissus épais)

5. Possibilité : vaporiser la zone d'atteinte avec la solution d'Hydroxyde de potassium 1 M.
6. Placer la zone d'atteinte sur un papier buvard.
7. Vaporiser la solution d'Acide acétique 15 % sur l'émulsion du papier Stochys.
8. Placer l'émulsion du papier Stochys préparé sur la zone d'atteinte.
9. Recouvrir le tout d'un papier buvard et mettre sous presse pendant 5 min à 100 °C.

Observation

En lumière blanche, les nitrites sont colorés en orange. Sous lumière ultraviolette à 350 nm, les nitrites apparaissent en noir, car ils absorbent la lumière.

Remarques

Il existe des faux positifs au test de Griess modifié, comme certains désinfectants ou encore la marijuana. Il est possible de remplacer l'eau désionisée dans la solution MGT – Solution 2 par du méthanol.

10.7.1.6. Test à la morine

Préparation des solutions

1. Acide acétique 15 % (250 mL, cons. illimitée) : mélanger 37,5 mL d'acide acétique concentré dans 212,5 mL d'eau désionisée.
2. Méthanol 50 % (200 mL, utiliser de suite) : mélanger 50 mL d'eau désionisée dans 50 mL de méthanol.
3. Morine – Coloration (100 mL) : dissoudre 0.01 g de morine dans 100 mL de Méthanol 50 %.

Application

1. Immerger un papier filtre dans la solution d'Acide acétique 15 %, puis le placer sur la zone d'atteinte.
2. Recouvrir le tout d'un papier buvard et presser à froid pendant 20 min.
3. Plonger le papier filtre 2 min dans la solution de Morine – Coloration.
4. Laisser le papier filtre sécher à l'air libre.

Observation

Sous un éclairage ultraviolet, les résidus d'aluminium apparaissent colorés en pourpre.

10.7.1.7. Test à la N,N'-diphénylbenzidine

Préparation des solutions

1. Acétate d'éthyle d'une pureté $\geq 99,8$ % [$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$] (200 mL).
2. Solution acidifiée de N,N'-diphénylbenzidine (200 mL, cons. 1 jour) : mélanger 4 mL de diphénylamine [$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$] dans 196 mL d'acide sulfurique [H_2SO_4 ,] concentré à 98 %.

Application

1. Immerger une plaque CCM de 20 × 20 cm (SIL G-25 UV254, n° MN809023, Macherey-Nagel) dans l'acétate d'éthyle jusqu'à saturation de la surface poreuse ; la surface doit devenir transparente de manière homogène.
2. Laisser sécher la plaque CCM à l'air libre.
3. Placer la plaque CCM sur la zone d'atteinte primaire.
4. Presser fermement le tout à froid pendant 30 sec.
5. Plonger un papier filtre en fibre de verre ($\varnothing = 24$ cm, MN 85/70, n° MN403024, Macherey-Nagel) dans la Solution acidifiée de N,N'-diphénylbenzidine.
6. Egoutter le papier filtre en fibre de verre, puis le poser sur une plaque de verre.
7. Placer la plaque CCM sur le papier filtre en fibre de verre imbibé.
8. Presser manuellement à l'aide d'un rouleau en caoutchouc sur la plaque CCM jusqu'à ce qu'elle devienne transparente de façon homogène.
9. Photographier la plaque CCM immédiatement afin d'éviter l'apparition d'une diffusion des taches colorées sur la plaque CCM

Observation

En lumière blanche, les nitrates et nitrites se présentent sous forme de taches colorées bleu-noir.

10.7.1.8. Test au rhodizonate de sodium (SRT)

Préparation des solutions

1. Acide acétique 15 % (250 mL, cons. illimitée) : mélanger 37,5 mL d'acide acétique concentré dans 212,5 mL d'eau désionisée.
2. SRT – Coloration (50 mL, cons. 1 jour) : dissoudre 0,1g de rhodizonate de sodium dans 50 mL d'eau désionisée.
3. SRT – Solution tampon à pH 2,8 (100 mL, cons. 1 an) : mélanger longuement 1,5 g d'acide tartrique et 1,9 g de sodium bitartrate monhydrate [$C_4H_5NaO_6 \cdot H_2O$] dans 100 mL d'eau désionisée.
4. Acide chlorhydrique dilué à 2 % (50 mL, cons. 1 an) : mélanger 5 mL d'acide chlorhydrique [HCl] concentré dans 95 mL d'eau désionisée.

Applications

Méthode directe (p. ex. pour tissus clairs)

1. Vaporiser la solution SRT – Coloration sur la zone d'atteinte.
2. Vaporiser la solution SRT – Solution tampon à pH 2,8 sur la zone d'atteinte pour éliminer l'excès de coloration jaune.
3. Sécher rapidement la zone d'atteinte à l'aide d'un sèche-cheveux.
4. Photographier le résultat le jour même.
5. Vaporiser la solution d'Acide chlorhydrique dilué à 2 % (réaction spécifique au plomb).
6. Sécher rapidement la zone d'atteinte à l'aide d'un sèche-cheveux.
7. Photographier le résultat le jour même.

Méthode inversée (p. ex. pour tissus foncés)

1. Traiter un papier filtre avec une solution d'Acide acétique 15 %.
2. Placer le papier filtre traité sur la zone d'atteinte et recouvrir le tout d'un papier filtre sec.
3. Presser pendant 30 sec le tout à 100 °C.
4. Traiter le papier filtre avec la Méthode directe.

Observation

En lumière blanche sans application d'Acide chlorhydrique dilué à 2 %, les résidus de plomb, de baryum, d'étain et de strontium se colorent en rouge-orange. En lumière blanche avec application d'Acide chlorhydrique dilué à 2 %, les résidus de plomb se colorent en bleu violet.

Remarque

Il faut éviter d'exposer les résultats à la lumière pour éviter la perte de couleur.

10.7.1.9. Test de Zeichner & Glattstein (Z&G)

Préparation des solutions

1. Acide acétique 15 % (250 mL, cons. illimitée) : mélanger 37,5 mL d'acide acétique concentré dans 212,5 mL d'eau désionisée.
2. Hydroxyde de potassium 1 M (140 mL, cons. 1 an) : dissoudre 8 g d'hydroxyde de potassium [KOH] dans 40 mL d'eau désionisée et ajouter 100 mL d'éthanol.
3. Stockis – Test réactif aux nitrites (100 mL, cons. illimitée) : mélanger 0,6 g de nitrite de sodium dans 100 mL d'eau désionisée.
4. Acide orthophosphorique 6 % (200 mL, utiliser de suite) : mélanger 8,2 mL d'acide phosphorique [H₃PO₄] dans 200 mL d'eau désionisée.
5. Z&G – Coloration (200 mL, cons. 2 mois) : mélanger à 60 °C 10 g de sulfanilamide (5 %) avec 1 g de N-(1-naphtyl)éthylènediamine (0,5 %) dans la solution d'Acide orthophosphorique 6 %.

Application

1. Préparer un papier Stockis
2. Tremper le papier Stockis dans la solution Z&G – Coloration pendant 15 min.
3. Immerger des cotons-tiges dans la solution Stockis – Test réactif aux nitrites, puis les laisser sécher.
4. Tremper les cotons-tiges secs dans la solution d'Acide acétique 15 %, puis frotter les quatre coins du papier Stockis, une coloration orange doit apparaître.
5. Vaporiser la zone d'atteinte avec la solution d'Hydroxyde de potassium 1 M.
6. Placer la zone d'atteinte sur un papier buvard, puis mettre en dessus l'émulsion du papier Stockis préparé.
7. Recouvrir le tout d'un papier buvard et mettre sous presse pendant 2 min à 60 °C.

Observation

En lumière blanche, la coloration des nitrites est visible en rose-violet.

Remarque

Il n'est pas possible de révéler les métaux lourds après le test de Zeichner & Glattstein.

10.7.1.10. Test au zincon

Préparation des solutions

1. Solution Tampon (1000 mL, utiliser de suite) : dissoudre 8 g de nitrate d'ammonium [(NH₄)(NO₃)] dans 1000 mL d'eau désionisée et d'hydroxyde d'ammonium 25 % [NH₄OH] de pH 9.
2. Zincon – Coloration (200 mL, cons. 2 mois) : dissoudre 0,13 g de zincon dans la Solution Tampon.

Application

1. Préparer un papier Stockis.
2. Tremper le papier Stockis dans la solution Zincon – Coloration pendant 15 min.
3. Placer le papier Stockis sur la zone d'atteinte.
4. Recouvrir le tout d'un papier buvard et presser à froid pendant 20 min.
5. Laisser le papier Stockis sécher à l'air libre.

Observation

En lumière blanche, les résidus de zinc et de cuivre sont colorés en bleu avec un bruit de fond rose-violet.

Remarque

Il n'est pas possible de révéler les métaux lourds après le test au zinc.

10.7.2. Réactifs pour la révélation des traces métalliques sur les mains

10.7.2.1. 8-hydroxyquinoline 0,2 %

Préparation de la solution

- 8-hydroxyquinoline 0,2 % (200 mL, cons. 2 mois) : dissoudre 40 mg de 8-hydroxyquinoline dans 20 mL d'isopropanol.

Application

- Vaporiser la solution de 8-hydroxyquinoline 0,2 % sur la main.

Observation

Certains ions métalliques forment un complexe coloré et fluorescent visible sous un éclairage ultraviolet : acier \Rightarrow noire pourpre ; aluminium \Rightarrow jaune terne ; cuivre \Rightarrow pourpre ; étain \Rightarrow jaune vif ; fer \Rightarrow noir-noir pourpre ; laiton \Rightarrow rouge-brun ; plomb \Rightarrow chamois.

10.7.2.2. PDT 0,1 %

Préparation des solutions

1. Acide ascorbique 3 % (utiliser de suite) : dissoudre 0,6 g d'acide ascorbique dans 20 mL d'éthanol 95 %.
2. PDT 0,1 % (20 mL, cons. 2 mois à l'abri de la lumière et de la chaleur) : dissoudre 20 mg de PDT dans 20 mL d'éthanol 95 %.

Application

- Vaporiser la solution d'Acide ascorbique 3 % sur la main, puis sans attendre la solution de PDT 0,1 %.

Observation

Les ions Fe(II) forment un complexe violet fortement coloré.

10.7.2.3. Pyridyldiphenyltriazine 0,5 %

Préparation des solutions

1. Acide ascorbique 3 % : dissoudre 0,6 g d'acide ascorbique dans 20 mL d'éthanol 95 %.
2. Pyridyldiphenyltriazine 0,5 % (20 mL, cons. 1 mois à l'abri de la lumière et de la chaleur) : dissoudre 0,1 g de pyridyldiphenyltriazine dans 20 mL d'acétone.

Applications

Méthode directe

- Vaporiser la solution d'Acide ascorbique 3 % sur la main, puis sans attendre la solution de Pyridyldiphenyltriazine 0,5 %.

Méthode indirecte

1. Préparer un papier Stockis.
2. Tremper le papier Stockis dans la solution d'Acide ascorbique 3 % pendant 15 min.
3. Tremper le papier Stockis dans la solution de pyridyldiphenyltriazine 0,5 % pendant 15 min.
4. Le papier Stockis est ensuite séché à l'air ; il se conserve durant deux mois à l'abri de la lumière et de la chaleur.
5. Humidifier le papier Stockis avec une compresse de gaze imbibée d'eau désionisée
6. Appliquer fermement le papier Stochis humidifié sur la main pendant au moins deux minutes.

Observation

Les ions Fe(II) forment un complexe violet.

10.7.2.4. 2-nitroso-1-naphtol 0,5 %

Préparation de la solution

- 2-nitroso-1-naphtol 0,5 % (20 mL, cons. 1 mois à l'abri de la lumière et de la chaleur) : dissoudre 0,1 g de 2-nitroso-1-naphtol dans 20 mL d'acétone.

Application

- Vaporiser la solution de 2-nitroso-1-naphtol 0,5 % sur la main.

Observation

Certains ions métalliques forment un complexe coloré : argent ⇨ orange ; cuivre ⇨ rouge-brun ; fer ⇨ vert foncé ; laiton ⇨ rouge-brun ; zinc ⇨ orange pâle.

10.8. Bibliographie

Akçan R, Demircioğlu D, Aydoğan HC, Cavlak M, Erkan E, Demiray E, Mercan M, Tümer AR (2021). *Ear as an alternative sampling site for GSR analysis following shotgun discharge*. Journal of Forensic Sciences, 66(3), 1042-1047.

Ali L, Brown K, Castellano H, Wetzel SJ (2016). *A study of the presence of gunshot residue in pittsburgh police stations using SEM/EDS and LC-MS/MS*. Journal of Forensic Sciences, 61(4), 928-938.

Aliste M, Chávez LG (2016). *Analysis of gunshot residues as trace in nasal mucus by GFAAS*. Forensic Science International, 261, 14-18.

American Society for Testing and Materials – ASTM (2020). *Standard Practice for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*. West Conshohocken, Etat-Unis, ASTM E1588-20.

Arndt J, Bell S, Crookshanks L, Lovejoy M, Oleska C, Tulley T, Wolfe D (2012). *Preliminary evaluation of the persistence of organic gunshot residue*. Forensic Science International, 222(1-3), 137-145.

Atwater CS, Durina ME, Durina JP, Blackledge RD (2006). *Visualization of gunshot residue patterns on dark clothing*. Journal of Forensic Science, 51(5), 1091-1095.

Bailey JA (2007). *Digital infrared photography to develop GSR patterns*. Australian Journal of Forensic Sciences, 39, 33 - 40.

Banda PS (2019). *Discredited bullet evidence: 5 years in, FBI still hasn't finished review of 2,500 cases*. Associated Press, https://www.cleveland.com/nation/2010/01/discredited_bullet_evidence_5.html.

Barnes FC, Helson RA (1974). *An empirical study of gunpowder residue patterns*. Journal of Forensic Sciences, 19(3), 448-462.

Barrera V, Fliss B, Panzer S, Bolliger SA (2019). *Gunshot residue on dark materials: a comparison between infrared photography and the use of an alternative light source*. International Journal of Legal Medicine, 133(4), 1115-1120.

Bartsch MR, Kobus HJ, Wainwright KP (1996). *An update on the use of the sodium rhodizonate test for the detection of lead originating from firearm discharges*. Journal of Forensic Sciences, 41(6), 1046-1051.

Basu S (1982). *Formation of Gunshot Residues*. Journal of Forensic Sciences, 27(1), 72-91.

Beijer R (1994). *Experiences with Zincon, a useful reagent for the determination of firing range with respect to lead free ammunition*. Journal of Forensic Sciences, 39(4), 981-987.

Bell S, Feeney W (2019). *Single shot, single sample, single instrument detection of IGSR and OGSR using LC/MS/MS*. Forensic Science International, 299, 215-222.

Bell S, Seitzinger L (2016). *From binary presumptive assays to probabilistic assessments: Differentiation of shooters from non-shooters using IMS, OGSR, neural networks, and likelihood ratios*. Forensic Science International, 263, 176-185.

Berger J, Upton C, Springer E (2019). *Evaluation of Total Nitrite Pattern Visualization as an Improved Method for Gunshot Residue Detection and its Application to Casework Samples*. Journal of Forensic Sciences, 64(1), 218-222.

Berk RE (2009a). *Automated SEM/EDS analysis of airbag residue. I: Particle identification*. Journal of Forensic Sciences, 54(1), 60-68.

Berk RE (2009b). *Automated SEM/EDS analysis of airbag residue. II: Airbag residue as a source of percussion primer residue particles*. Journal of Forensic Sciences, 54(1), 69-76.

- Berthod R** (2020). *Utilisation de méthodes de classification sur des données élémentaires des résidus de tir*. Travail de Maîtrise, Ecole des sciences criminelles, Université de Lausanne.
- Bhattacharyya C** (1990). *Dispersion of Firing Discharge Residues Using a Modified Maxwellian Model*. *Forensic Science International*, 47(1), 31-37.
- Biedermann A, Bozza S, Taroni F** (2009). *Probabilistic evidential assessment of gunshot residue particle evidence (Part I): Likelihood ratio calculation and case pre-assessment using Bayesian networks*. *Forensic Science International*, 191(1-3), 24–35.
- Biedermann A, Bozza S, Taroni F** (2011). *Probabilistic evidential assessment of gunshot residue particle evidence (Part II): Bayesian parameter estimation for experimental count data*. *Forensic Science International*, 206(1-3), 103–110.
- Biedermann A, Taroni F** (2006). *A probabilistic approach to the joint evaluation of firearm evidence and gunshot residues*. *Forensic Science International*, 163(1-2), 18–33.
- Bonfanti MS, De Kinder J** (2000). *Pattern Evidence: (c) Shotgun Ammunition on a Target*. In Siegel, JA, Saukko PJ, Knupfer GC (Eds.). *Encyclopedia of Forensic Sciences*. Londres: Academic Press Ltd, Tome 3.
- Bonfanti MS, Gallusser A** (1995). *Problems encountered in the detection of gunshot residues*. *AFTE Journal*, 27(2), 105-122.
- Bonnar C, Moule EC, Lucas N, Seyfang KE, Dunsmore RP, Popelka-Filcoff RS, Redman K, Kirkbride KP** (2020). *Tandem detection of organic and inorganic gunshot residues using LC–MS and SEM-EDS*. *Forensic Science International*, 314, 110389.
- Bozza S, Taroni F, Biedermann A** (2022). *Bayes Factors for Forensic Decision Analyses with R*. Berlin: Springer.
- Brisset F** (2006). *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*. Les Ulis : EDP sciences.
- Brožek-Mucha Z** (2014). *On the prevalence of gunshot residue in selected populations – An empirical study performed with SEM-EDX analysis*. *Forensic Science International*, 237, 46-52.
- Brožek-Mucha Z** (2015). *Chemical and physical characterisation of welding fume particles for distinguishing from gunshot residue*. *Forensic Science International*, 254, 51-58.
- Brožek-Mucha Z** (2017). *A study of gunshot residue distribution for close-range shots with a silenced gun using optical and scanning electron microscopy, X-ray microanalysis and infrared spectroscopy*. *Science & Justice*, 57(2), 87-94.
- Brožek-Mucha Z et Jankowicz A** (2001). *Evaluation of the possibility of differentiation between various types of ammunition by means of GSR examination with SEM–EDX method*. *Forensic Science International*, 123(1), 39–47.
- Brožek-Mucha Z, Zadora G, Dane F** (2003). *A comparative study of gunshot residue originating from 9 mm Luger ammunition from various producers*. *Science & Justice*, 43(4), 229-235.
- Brožek-Mucha Z, Zdeb K** (2018). *Controversial Suicide Case Using a Submachine Gun with a Sound Suppressor—The Need of Team Work of Forensic Chemistry and Firearm Examiners*. *Journal of Forensic Sciences*, 63(3), 921-929.
- Bueno J, Lednev IK** (2014). *Attenuated total reflectance-FT-IR imaging for rapid and automated detection of gunshot residue*. *Analytical Chemistry*, 86, 3389-3396.
- Bueno J, Sikirzhytski V, Lednev IK** (2012). *Raman spectroscopic analysis of gunshot residue offering great potential for caliber differentiation*. *Analytical Chemistry*, 84(10), 4334–4339.
- Bundeskriminalamt – BKA** (1992). *Script zum Vortrag: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Abdruckverfahren, Extrakte aus im BKA angefertigten Diplomarbeiten mit Anwendungsbeispielen, Arbeitstagung “Schussspuren” im Bundeskriminalamt, 11-13 März, Fachbereich KT 64, Schussspuren/ Elektrotechnik*.

Burnett B (1989). *The form of gunshot residue is modified by target impact*. Journal of Forensic Sciences, 34(4), 808-822.

Cardinetti B, Ciampini C, Abate S, Marchetti C, Ferrari F, Di Tullio D, D'Onofrio C, Orlando G, Gravina L, Torresi L, Saporita G (2006). *A proposal for statistical evaluation of the detection of gunshot residues on a suspect*. Scanning, 28(3), 142-147.

Cardinetti B, Ciampini C, D'Onofrio C, Orlando G, Gravina L, Ferrari F, Di Tullio D, Torresi L (2004). *X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin*. Forensic Science International, 143(1), 1-19.

Castellanos A, Bell S, Fernandez-Lima F (2016). *Characterization of firearm discharge residues recovered from skin swabs using sub-micrometric mass spectrometry imaging*. Analytical Methods, 8(21), 4300-4305.

Chaklos DL, Davis AL (2005). *Visualization of Gunpowder Residue Patterns Using a Digital Infrared Camera and Optical Filters*. AFTE Journal, 37(2), 117-122.

Chang KH, Jayaprakash PT, Yew CH, Abdullah AFL (2013). *Gunshot residue analysis and its evidential values: a review*. Australian Journal of Forensic Sciences, 45(1), 3-23.

Chanson B (2001). *Evaluation des séquences de tests chromophoriques*. Séminaire de 3^{ème} année, Institut de Police Scientifique et de Criminologie, Université de Lausanne.

Charles S, Dodier T, Kaindl M, Kastéropoulos A, Knijnenberg A, Larsson M, Lauper S, Merat N, Niewoehner L, Scholz T, Simon L (2020). *Conduction of a round-robin test on a real sample for the identification of gunshot residues by SEM/EDX*. Forensic Science International, 309, 110183.

Charles S, Geusens N (2012). *A study of the potential risk of gunshot residue transfer from special units of the police to arrested suspects*. Forensic Science International, 216(1-3), 78-81.

Charles S, Lannoy M, Geusens N (2013). *Influence of the type of fabric on the collection efficiency of gunshot residues*. Forensic Science International, 228(1), 42-46.

Charles S, Nys B, Geusens N (2011). *Primer composition and memory effect of weapons – Some trends from a systematic approach in casework*. Forensic Science International, 212(1-3), 22-26.

Chávez Reyes L, Elgueta López C, Briceño Barrios A, Garrido Soto C, Ibáñez C, Jamett Díaz F (2018). *Development and application of a new nose hairs sample collection device for GSR Particles by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS)*. Forensic Science International, 290, 42-48.

Comment S, Bonfanti M, Gallusser A (1998). *Détermination de la main qui a tenu une arme sans avoir tiré*. Canadian Society of Forensic Science Journal, 31(2), 79-94.

Comte J (2005). *Évaluation de l'efficacité du Polyviol 2.0*. Séminaire de 3^{ème} année, Institut de Police Scientifique et de Criminologie, Université de Lausanne.

Dalby O, Butler D, Birkett JW (2010). *Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials – A Review*. Journal of Forensic Sciences, 55(4), 924-943.

Darrer M, Hunziker S, Gallusser A, Bonfanti M (1997). *Utilisation du Polyviol pour prélever les résidus de tir sur les mains*. Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique (RICPT), 50(4), 469-478.

Detalle V, Glorieux Q, Bruder R, L'Hermite D, Semerok A (2007). *La spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser (LIBS)*. L'actualité chimique, 312-313, 98 – 104.

Di Maio VJM (1999). *Gunshot wounds: practical aspects of firearms, ballistics, and forensic techniques, Second Edition*. Boca Raton, London, New-York, Washington : CRC Press.

Dillon JH (1990a). *The Modified Griess Test: A chemically specific chromophoric test for nitrite compounds in gunshot residues*. AFTE Journal, 22(3), 243-250.

- Dillon JH** (1990b). *The Sodium Rhodizonate Test: A chemically specific chromophoric test for lead in gunshot residues*. *AFTE Journal*, 22(3), 251-256.
- Dillon JH** (1990c). *A protocol for gunshot residue examination in muzzle-to-target distance determination*. *AFTE Journal*, 22(3), 257-274.
- Doña-Fernández A, de Andres-Gimeno I, Santiago-Toribio P, Valtuille-Fernández E, Aller-Sanchez F, Heras-González A** (2018). *Real-time detection of GSR particles from crime scene: A comparative study of SEM/EDX and portable LIBS system*. *Forensic Science International*, 292, 167-175.
- Donghi M, Mason K, Romolo FS** (2019). *Detecting gunshot residue from Sellier & Bellot Nontox heavy metal-free primer by in situ cathodoluminescence*. *Journal of Forensic Sciences*, 64(6), 1658-1667.
- Doty KC, Lednev IK** (2018). *Raman spectroscopy for forensic purposes: Recent applications for serology and gunshot residue analysis*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 103, 215-222.
- Doyle JS** (1987). *Griess Test Modification*. *AFTE Journal*, 19(2), 165-168.
- Edelman GJ, Gaston E, van Leeuwen TG, Cullen PJ, Aalders MCG** (2012). *Hyperspectral imaging for non-contact analysis of forensic traces*. *Forensic Science International*, 223(1), 28-39.
- European Network of Forensic Science Institutes – ENFSI** (2015). *ENFSI guideline for evaluative reporting in forensic science*, Dublin, http://enfsi.eu/wp-content/uploads/2016/09/m1_guideline.pdf.
- Feeney W, Pyl CV, Bell S, Trejos T** (2020). *Trends in composition, collection, persistence, and analysis of IGSR and OGSR: A review*. *Forensic Chemistry*, 19, 100250
- Feigl F, Anger V** (1972). *Spot Tests in Inorganic Analysis, 6e edition*. Amsterdam, Londres, New York: Elsevier Science.
- Feigl F, Suter HA** (1942). *Analytical use of Sodium Rhodizonate*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 14(10), 840-842.
- Fischer J** (2021). *Influence of the drying protocol on the persistence of gunshot residues on clothing*. *Travail de Maitrise, Ecole des sciences criminelles, Université de Lausanne*.
- Fojtášek L, Kmječ T** (2005). *Time periods of GSR particles deposition after discharge-final results*. *Forensic Science International*, 153(2), 132-135.
- Fojtášek L, Vacínová J, Kolář P, Kotrlý M** (2003). *Distribution of GSR particles in the surroundings of shooting pistol*. *Forensic Science International*, 132(2), 99-105.
- Fortini A** (1999). *Exploitation des résidus de tir sur tissus sombres ou tachés de sang*. Séminaire de troisième année, Institut de Police Scientifique et de Criminologie, Université de Lausanne.
- Fox JB** (1979). *Kinetics and mechanism of the Griess reaction*. *Analytical Chemistry*, 51, 1493-1502.
- French J, Morgan R, Davy J** (2014). *The secondary transfer of gunshot residue: an experimental investigation carried out with SEM-EDX analysis*. *X-Ray Spectrometry*, 43(1), 56-61.
- Gallidabino M, Biedermann A, Taroni F** (2015). *Commentary on: Gauriot R, Gunaratnam L, Moroni R, Reinikainen T, Corander R (2013). Statistical challenges in the quantification of gunshot residue evidence*. *Journal of Forensic Sciences*, 58(5), 1149–55. *Journal of Forensic Sciences*, 60(2), 539–541.
- Gallidabino MD** (2016). *Estimating the time since discharge of handgun cartridges using a novel headspace sorptive extraction (HSSE) approach*. Thèse de doctorat, Ecole des sciences criminelles, Université de Lausanne.
- Gallidabino MD, Barron LP, Weyermann C, Romolo FS** (2019). *Quantitative profile–profile relationship (QPPR) modelling: a novel machine learning approach to predict and associate chemical characteristics of unspent ammunition from gunshot residue (GSR)*. *Analyst*, 144(4), 1128-1139.

Gallidabino MD, Romolo FS, Bylenga K, Weyermann C (2014). *Development of a novel headspace sorptive extraction method to study the aging of volatile compounds in spent handgun cartridges*. Analytical chemistry, 86(9), 4471-4478.

Gallidabino MD, Weyermann C (2020). *Time since last discharge of firearms and spent ammunition elements: state of the art and perspectives*. Forensic Science International, 311, 110290.

Gassner AL, Manganelli M, Werner D, Rhumorbarbe D, Maitre M, Beavis A, Roux CP, Weyermann C (2019). *Secondary transfer of organic gunshot residues: Empirical data to assist the evaluation of three scenarios*. Science & Justice, 59(1), 58-66.

Gassner AL, Ribeiro C, Kobylinska J, Zeichner A, Weyermann C (2016). *Organic gunshot residues: Observations about sampling and transfer mechanisms*. Forensic Science International, 266, 369-378.

Gassner AL, Weyermann C (2016). *LC-MS method development and comparison of sampling materials for the analysis of organic gunshot residues*. Forensic Science International, 264, 47-55.

Gassner AL, Weyermann C (2020). *Prevalence of organic gunshot residues in police vehicles*. Science & Justice, 60(2), 136-144.

Geusens N, Nys B, Charles S (2019). *Implementation and Optimization of the Sodium-Rhodizonate Method for Chemographic Shooting Distance Estimation*. Journal of Forensic Sciences, 64(4), 1169-1172.

Glattstein M, Vinokurov A, Levin N, Zeichner A (2000). *Improved method for shooting distance estimation. Part I. Bullet holes in clothing items*. Journal of Forensic Sciences, 45(4), 801-806.

Goudsmits E, Sharples GP, Birkett JW (2016). *Preliminary classification of characteristic organic gunshot residue compounds*. Science & Justice, 56(6), 421-425.

Grima M, Butler M, Hanson R, Mohameden A (2012). *Firework displays as sources of particles similar to gunshot residue*. Science & Justice, 52(1), 49-57.

Haag LC (1991). *A method for improving the Greiss and Sodium Rhodizonate Tests for GSR patterns on bloody garments*. AFTE Journal, 23(3), 808-815.

Haag LC (1996). *Phenyltrihydroxyfluorone: A 'new' reagent for use in gunshot residue testing*. AFTE Journal, 28(1), 25-31.

Haag MG et Haag LC (2020). *Shooting incident reconstruction, 3rd edition*. Amsterdam, Boston, San Diego: Academic Press.

Hannigan TJ, McDermott SD, Greaney CM, O'Shaughnessy J, O'Brien CM (2015). *Evaluation of gunshot residue (GSR) evidence: Surveys of prevalence of GSR on clothing and frequency of residue types*. Forensic Science International, 257, 177-181.

Heard BJ (2008). *Handbook of Firearms and Ballistics: Examining and Interpreting Forensic Evidence*. Chichester : John Wiley & Sons.

Herdener I, Gallusser A, Bonfanti MS, Margot P (1997). *Nouvelles munitions avec amorce sans métaux lourds : composition et tests chromophoriques pour la révélation des résidus de tir*. Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique, 50(3), 355-370.

Hinrichs R, Frank PRO, Vasconcellos MAZ (2017). *Short range shooting distance estimation using variable pressure SEM images of the surroundings of bullet holes in textiles*. Forensic Science International, 272, 28-36.

Hofer R, Graf S, Christen S (2017). *The use of unburned propellant powder for shooting-distance determination. Part I: Infrared luminescence*. Forensic Science International, 273, 10-19.

Hofer R, Wyss P (2017). *The use of unburned propellant powder for shooting-distance determination. Part II: Diphenylamine reaction*. Forensic Science International, 278, 24-31.

- Hogg SR, Hunter BC, Smith RW** (2016). *Elemental characterization and discrimination of nontoxic ammunition using Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray analysis and Principal Components Analysis*. *Journal of Forensic Sciences*, 61(1), 35-42.
- Horvath MA** (1981). *Interpretation of gunshot residue patterns using infrared microscopy*. *AFTE Journal*, 13(1), 21-31.
- Hueske EE** (1994). *Gunshot residue testing of blood stained garments*. *AFTE Journal*, 26(1), 26-33.
- Jackson G, Aitken CGG et Roberts P** (2015). *Case Assessment and Interpretation of Expert Evidence (Practitioner Guide No. 4), Guidance for Judges, Lawyers, Forensic Scientists and Expert Witnesses*. Royal Statistical Society's Working Group on Statistics and the Law. <https://rss.org.uk/RSS/media/File-library/Publications/rss-case-assessment-interpretation-expert-evidence.pdf>.
- Jalanti T, Henchoz P, Gallusser A, Bonfanti MS** (1999). *The persistence of gunshot residue on shooters' hands*. *Science & Justice*, 39(1), 48-52.
- Jason A, Haag LC** (2014). *Bullet entry holes in fabric: fibers, facts, and fallacies*. *AFTE Journal*, 46(2), 133-137.
- Kaplan Damary N, Mandel M, Levin N, Izraeli E** (2016). *Calculation of likelihood ratios for gunshot residue evidence – statistical aspects*. *Law, Probability & Risk*, 15, 107–125.
- Karger B et Rand SP** (1998). *Multiple Entrance Wounds From One Bullet Due to the Use of a Silencer*. *The American Journal of Forensic Medicine and Pathology*, 19(1), 30-33.
- Kersh KL, Childers JM, Justice D, Karim G** (2014). *Detection of gunshot residue on dark-colored clothing prior to chemical analysis*. *Journal of Forensic Sciences*, 59(3), 754-762
- Kilty JW** (1975). *Activity after shooting and its effect on the retention of primer residue*. *Journal of Forensic Sciences*, 20(2), 219-230.
- Krishnan SS** (1982). *Detection of gunshot residue: present status*. In Saferstein R (Ed.). *Forensic Science Handbook, vol. 1*. New Jersey : Prentice-Hall, 572-591.
- Laflèche DJN** (2018). *Gunshot residue and airbags: Part II. A case study*. *Canadian Society of Forensic Science Journal*, 52(1), 26-32.
- LaGoo L, Schaeffer LS, Szymanski DW, Smith RW** (2010). *Detection of Gunshot Residue in Blowfly Larvae and Decomposing Porcine Tissue Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)*. *Journal of Forensic Sciences*, 55(3), 624-632.
- Langstraat K, Knijnenberg A, Edelman G, van de Merwe L, van Loon A, Dik J, van Asten A** (2017). *Large area imaging of forensic evidence with MA-XRF*. *Scientific Reports*, 7(1), 15056.
- Lichtenberg W** (1990). *Methods for the Determination of Shooting Distance*. *Forensic Science Review*, 2(1), 37-62.
- Lloyd JBF** (1986). *Liquid chromatography of firearms propellants traces*. *Journal of Energetic Materials*, 4(1-4), 239-271.
- Luten R, Neimke D, Barth M, Niewoehner L** (2018). *Investigating airborne GSR particles by the application of impactor technology*. *Forensic Chemistry*, 8, 72-81.
- Lutz MC** (1978). *Gunshot residue problems*. *AFTE Journal*, 10(1), 4-6.
- Lux C, Taube L, Verhoff MA, Kurscheid S, Zöller-Huse G, Welkerling S, Schumacher R, Neimke D, Kettner M** (2020). *Feasibility of an accelerated PVAL method for the collection of GSR and biological traces*. *International Journal of Legal Medicine*, 134(3), 1051-1059.
- MacCrehan WA, Patierno ER, Duewer DL, Reardon MR** (2001). *Investigating the effect of changing ammunition on the composition of organic additives in gunshot residue (OGSR)*. *Journal of Forensic Sciences*, 46(1), 57-62.
- Maehli A, Stroemberg L** (1981). *Chemical criminalistics*. Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag.

- Maiti PC** (1973). *Powder patterns around bullet holes in blood-stained articles*. Journal of Forensic Science Society, 13, 197-198.
- Maitre M, Horder M, Kirkbride KP, Gassner AL, Weyermann C, Roux C, Beavis A** (2018). *A forensic investigation on the persistence of organic gunshot residues*. Forensic Science International, 292, 1-10.
- Maitre M, Kirkbride KP, Horderc M, Roux C Beavis A** (2017). Current perspectives in the interpretation of gunshot residues in forensic science: A review. Forensic Science International, 270, 1-11.
- Martin JL, George A** (1998). *Caractérisation expérimentale des matériaux II, Analyse par rayons X, électrons et neutrons*. Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- Martiny A, Campos APC, Sader MS, Pintoa MAL** (2008). *SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition*. Forensic Science International, 177(1), e9-e17.
- Matricardi VR, Kilty JW** (1977). *Detection of gunshot residue particles from the hands of a shooter*. Journal of Forensic Sciences, 22(4), 725-738.
- Meng HH, Caddy B** (1997). *Gunshot residue analysis - A review*. Journal of Forensic Sciences, 42(4), 553-570.
- Merli D, Brandone, Amadasi, Cattaneo C, Profumo A** (2016). *The detection of gunshot residues in the nasal mucus of suspected shooters*. International Journal of Legal Medicine, 130, 1045–1052.
- Missliwetz J, Denk W, Wieser I** (1991). *Shots fired with silencers – A report on four cases and experimental testing*. Journal of Forensic Science, 36(5), 1387-1394.
- Moran JW, Bell S** (2014). *Skin permeation of organic gunshot residue: implications for sampling and analysis*. Analytical Chemistry, 86(12), 6071-6079.
- Morelato M, Beavis A, Ogle A, Doble P, Kirkbride P, Roux C** (2012). *Screening of gunshot residues using desorption electrospray ionisation-mass spectrometry (DESI-MS)*. Forensic Science International, 217(1-3), 101-106.
- Mosher PV, McVicar MJ, Randall ED, Sild EH** (2008). *Gunshot residue-similar particles produced by fireworks*. Canadian Society of Forensic Science Journal, 31(3), 157-168.
- National Research Council** (2004). *Forensic Analysis: Weighing Bullet Lead Evidence*. Washington : The National Academies Press.
- Northrop DM** (2001a). *Gunshot residue analysis by micellar electrokinetic capillary electrophoresis: Assessment for application to casework, Part I*. Journal of Forensic Sciences, 46(3), 549-559.
- Northrop DM** (2001b). *Gunshot residue analysis by micellar electrokinetic capillary electrophoresis: Assessment for application to casework, Part II*. Journal of Forensic Sciences, 46(3), 560-572.
- Oommen Z, Pierce SM** (2006). *Lead-free primer residues: a qualitative characterization of Winchester WinClean™, Remington/UMC LeadLess™, Federal BallistiClean™, and Speer Lawman CleanFire™ handgun ammunition*. Journal of Forensic Sciences, 51(3), 509-519.
- Pirlot M, Chabotier A, Demanet F, Beauthier JP** (2008). *Balistique lésionnelle*. In Beauthier JP (Ed.). *Traité de médecine légale*. Bruxelles : De Boeck & Larcier, 257-276.
- Pun KM, Gallusser A** (2008). *Macroscopic observation of the morphological characteristics of the ammunition gunpowder*. Forensic Science International, 175(2-3), 179-185.
- Rathman GA** (1990). *Gunpowder/Gunshot residue deposition: barrel length vs. powder type*. AFTE Journal, 22(3), 318-327.

Redouté Minzière V, Werner D, Schneider D, Manganelli M, Jung B, Weyermann C, Gassner AL (2020). *Combined collection and analysis of inorganic and organic gunshot residues*. Journal of Forensic Sciences, 65(4), 1102-1113.

Reid L, Chana K, Bond JW, Almond MJ, Black S (2010). *Stubs versus swabs? A comparison of gunshot residue collection techniques*. Journal of Forensic Sciences, 55(3), 753-756.

Romanò S, De-Giorgio F, D'Onofrio C, Gravina L, Abate S, Romolo FS (2020). *Characterisation of gunshot residues from non-toxic ammunition and their persistence on the shooter's hands*. International Journal of Legal Medicine, 134(3), 1083-1094.

Romolo FS, Margot P (2001). *Identification of gunshot residue: a critical review*. Forensic Science International, 119(2), 195-211.

Rush RM, Yoe JH (1954). *Colorimetric determination of zinc and copper with 2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazylbenzene*. Analytical Chemistry, 26(8), 1345-1347.

Ruste J (2006). *Groupement National de Microscopie Electronique à Balayage et de Microanalyse (GN MEBA)*.

Saide VGP, Viegas GM, Canuto AVS, Barra CM, Shimamoto GG, Tubino M, Junior JGR (2021). *Rifle bullets comparison by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and chemometric analysis*. Forensic Science International, 325, 110880.

Schwartz RH, Zona CA (1995). *A recovery method for airborne gunshot residue retained in human nasal mucus*. Journal of Forensic Science, 40(4), 659-661.

Schwarz F, Boller W (1935). *Eine neue Methode, um Schmauchspuren auf dunklen Unterlagen sichtbar zu machen*. Archiv für Kriminologie, 96, 229-238.

Schyma C, Placidi P (2000). *The accelerated polyvinyl-alcohol method for GSR collection—PVAL 2.0*. Journal of Forensic Sciences, 45(6), 1303-1306.

Sellier K (1967). *Schussentfernungsbestimmung*. Lübeck : Verlag Max Schmidt-Römhild.

Sellier K (1991). Shot range determination. In Maehly A, Williams RL (Eds.). *Forensic Science Progress, no. 6*. Berlin, Heidelberg, London : Springer-Verlag.

Stamouli A, Niewöhner L, Larsson M, Colson B, Uhlig S, Fojtasek L, Machado F, Gunaratnam L (2021). *Survey of gunshot residue prevalence on the hands of individuals from various population groups in and outside Europe*. Forensic Chemistry, 23, 100308.

Steffen S, Niewöhner L (2003). *Improved methods for the collection of gunshot residues (GSR) and for chemographic testing of lead-free SintoxTM ammunition*. AFTE Journal, 35(2), 152-156.

Taudte RV, Roux C, Beavis A (2017). *Stability of smokeless powder compounds on collection devices*. Forensic Science International, 270, 55-60.

Taudte RV, Roux C, Blanes L, Horder M, Kirkbride KP, Beavis A (2016). *The development and comparison of collection techniques for inorganic and organic gunshot residues*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 408, 2567–2576.

Tekari S (2019). *Evaluation de la méthode diphénylamine/rhodizonate pour l'estimation de la distance de tir*. Travail de Maitrise, Ecole des sciences criminelles, Université de Lausanne.

Torre C, Mattutino G, Vasino V, Robino C (2002). *Brake linings: A source of non-GSR particles containing lead, barium, and antimony*. Journal of Forensic Sciences, 47(3), 494-504.

Tucker W, Lucas N, Seyfang KE, Kirkbride KP, Popelka-Filcoff RS (2017). *Gunshot residue and brakepads: Compositional and morphological considerations for forensic casework*. Forensic Science International, 270, 76-82.

Vellema J, Sholtz HJ (2005). *Forensic Aspects of Ballistic Injury*. In Mahoney PF, Ryan JM, Brooks AJ, Schwab CW (Eds.). *Ballistic Trauma*. London : Springer, 91-121

- Vinokurov A, Zeichner A, Glattstein B, Koffman A, Levin N, Rosengarten A** (2001). *Machine Washing or Brushing of Clothing and Its Influence on Shooting Distance Estimation*. Journal of Forensic Sciences, 46(4), 928-933.
- Wallace J** (2018). *Chemical analysis of firearms, ammunition, and gunshot residue*. Boca Raton : CRC Press.
- Wallace JS, McQuillan J** (1984). *Discharge residues from cartridge-operated industrial tools*. Journal of the Forensic Science Society, 24(5), 495-508.
- Warlow T** (2012). *Firearms, the law, and forensic ballistics, 3rd Edition*. Boca Raton : CRC Press.
- Wenz HW, Trillhaase F** (1995). *Schussentfernungsbestimmung*. Kriminalistik und forensische Wissenschaften, 84(4), 29-39.
- Werner D, Gassner AL, Marti J, Christen S, Wyss P, Weyermann C** (2020). *Comparison of three collection methods for the sodium rhodizonate detection of gunshot residues on hands*. Science & Justice, 60(1), 63-71.
- White RS, Owens AD** (1987). Automation of gunshot residue detection and analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray analysis (SEM/EDX). Journal of Forensic Sciences, 32(6), 1595-1603.
- Wilhelm M, Obrist C, Schlatter K** (2002). *Preliminary test with chlorindazone DS for zinc in Sintox residue*. Archiv fur Kriminologie, 210(3-4), 65-75.
- Wissenschaftlicher Dienst – WD** (2009). *Prélèvement et analyse des résidus de tir*. Forensisches Institut Zürich, InfoWD-20.
- Wolten G, Nesbitt R** (1980). *On the mechanism of gunshot residue particle formation*. Journal of Forensic Sciences, 25(3), 533-545.
- Wolten G, Nesbitt R, Calloway A, Loper G, Jones P** (1979). *Particle analysis for the detection of gunshot residue. I: Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray characterization of hand deposits from firing*. Journal of Forensic Sciences, 24(2), 409-422.
- Wolten GM, Nesbitt RS, Calloway AR, Loper GL, Jones PF** (1977). *Equipment systems improvement program : final report on particle analysis for gunshot residue detection*. Aerospace Report No. ATR-77(7915)-3.
- Zeichner A, Eldar B, Glattstein B, Koffman A, Tamiri T, Muller D** (2003). *Vacuum collection of gunpowder residues from clothing worn by shooting suspects, and their analysis by GC/TEA, IMS, and GC/MS*. Journal of Forensic Sciences, 48(5), 961-972.
- Zeichner A, Glattstein B** (1986). *Improved reagents for firing distance determination*. Journal of Energetic Materials, 4(1-4), 187-197.
- Zeichner A, Levin N** (1993). *Collection efficiency of gunshot residue (GSR) particles from hair and hands using double-side adhesive tape*. Journal of Forensic Sciences, 38(3), 571-584.
- Zeichner A, Levin N, Springer E** (1991). *Gunshot residue particles formed by using different types of ammunition in the same firearm*. Journal of Forensic Sciences, 36(4), 1020-1026.