

Les isotopes stables au service de la justice

Du mécanisme de fractionnement isotopique à la signature chimique d'un produit : applications en criminalistique

Georges Pierrini et Bertrand Frère

Résumé	L'abondance relative de certains isotopes stables constitutifs de la matière est une source d'informations considérable et se comporte comme une mémoire des origines (synthèse ou biosynthèse) et transformation de la matière. Cette « signature » peut alors être exploitée dans le processus d'inférence de l'origine d'une source commune en police scientifique. Dans certains cas, elle constitue une méthode légale d'identification.
Mots-clés	Applications criminalistiques, ratios isotopiques, isotopes stables, signature chimique.
Abstract	Stable isotopes for forensic science and justice The relative abundance of certain stable isotope constituents of the material is a considerable information source and behaves as a memory of the origins (synthesis or biosynthesis) and transformation of the material. This "signature" then can be run in the process of inference of the origin of a common source in scientific police. In certain cases, it constitutes a legal method of identification.
Keywords	Forensic applications, stable isotope ratios, chemical signature.

La police scientifique permet de nos jours de mettre en évidence, de collecter, d'observer et d'analyser une grande variété de traces physiques ou chimiques en relation avec une activité criminelle. Un problème fondamental se pose au cours de l'investigation dès lors que l'on s'intéresse à l'origine commune d'objets chimiques utilisés comme moyens de preuve.

Considérons le cas d'un incendie d'origine criminelle. L'analyse d'un produit accélérateur (la trace indiciaire) de la combustion prélevé sur la scène de crime révélera qu'il s'agit d'un composé de type supercarburant. Les investigations judiciaires conduisent à l'interpellation d'un individu qui possède à son domicile un jerrican d'essence. La cour de justice veut savoir si l'essence contenue dans le jerrican (la trace de comparaison) a été utilisée dans l'incendie.

Dans le cadre de cette affaire, l'expert est à même d'exprimer une caractéristique extrinsèque de classe (coupe pétrolière de type supercarburant). La cour de justice a ainsi connaissance de la nature du produit accélérateur de la combustion, permettant d'établir un lien de classe entre la trace indiciaire et celle de comparaison. Toutefois, ce lien analytique ne permet pas de faire une inférence sur une origine commune de source.

Considérons un autre exemple : imaginons qu'un engin explosif improvisé n'ait, par chance, pas explosé. En un autre lieu, les investigations judiciaires conduisent à l'interpellation d'un individu qui possède à son domicile une substance explosive de même nature que celle retrouvée dans l'engin improvisé. Comme l'exemple précédent, la question n'est pas tant de savoir de quelle substance explosive il s'agit, mais plutôt d'où proviennent ces substances explosives.

Considérons enfin le cas d'une affaire dans laquelle une soumission chimique au GHB (acide gamma-hydroxybutyrique, la « drogue du viol ») est suspectée. Cette substance étant à la fois exogène et endogène, avec des quantités

décelables minimales, la question n'est alors pas tant de savoir si la molécule est présente dans les urines de la personne en question, mais plutôt si la présence de cette molécule résulte d'un apport extérieur à l'organisme.

La spectrométrie de masse isotopique permet d'obtenir des caractéristiques individuelles intrinsèques qui peuvent, associées aux caractéristiques extrinsèques de classe, accroître la sélectivité dans le processus de comparaison. Une première approche de l'utilité des isotopes stables a été présentée dans deux numéros de *L'Actualité Chimique*, auxquels le lecteur pourra se référer [1].

Les isotopes stables en sciences forensiques

Définitions et notations des rapports isotopiques

Le terme « isotope » est dérivé des mots grecs *iso* et *topos* qui signifient « même place » dans la classification périodique des éléments chimiques. Ainsi, les isotopes sont des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons, mais un nombre différent de neutrons.

Les isotopes sont désignés par un nombre en exposant qui représente le nombre de nucléons (neutrons plus protons). Ce nombre est placé en haut à gauche du symbole chimique de l'élément (dans la littérature ancienne, ce nombre était à droite), par exemple ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C pour les trois isotopes du carbone.

Sur l'ensemble des éléments de la classification, seuls 21 sont monoisotopiques, tandis que l'élément 50, l'étain, possède le plus d'isotopes, soit 10. Sur près de 400 isotopes naturels rencontrés dans la nature, 271 sont stables, ou bien possèdent une demi-vie qui excède de plusieurs fois l'âge de la Terre (figure 1).

p	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	H	He													
2			Li	Be	B	C	N	O	F	Ne					
3															
4															
5															
6															
7															
8															
9															
10															
11															
12															
13															
14															
15															
16															

Figure 1 - Vue partielle de la classification des éléments montrant une variété d'isotopes pour chaque élément.

Une des caractéristiques essentielles est que les propriétés physiques fondamentales telles que la masse, la stabilité nucléaire et le spin diffèrent, tandis que tous les isotopes d'un élément participent de manière équivalente dans les réactions chimiques. Cependant, la cinétique chimique n'est pas la même pour chaque isotope, du fait des différences vibrationnelles et d'énergie des molécules. Bon nombre de procédés physico-chimiques dépendent de la masse, et pour cette raison sont sélectifs du point de vue isotopique.

La modification des abondances relatives des isotopes est appelée « fractionnement isotopique » ou « effet isotopique ». Il est important de distinguer les isotopes stables des isotopes instables (radioactifs, radio-isotopes). Si l'on considère le carbone, cet élément possède trois isotopes : un isotope instable, ^{14}C , et deux isotopes stables, ^{12}C et ^{13}C .

Dans les domaines forensiques, la spectrométrie de masse isotopique ne s'intéresse qu'aux isotopes stables, dont le nombre d'atomes au sein de la biosphère est constant et invariable (figure 2). Seuls les phénomènes de fractionnement sont à l'origine de l'enrichissement ou de l'appauvrissement isotopique intra- et intermoléculaire. Les principaux isotopes utilisés en sciences forensiques sont ceux du carbone, de l'azote, de l'oxygène, et plus récemment de l'hydrogène, du chlore et du soufre. Les applica-

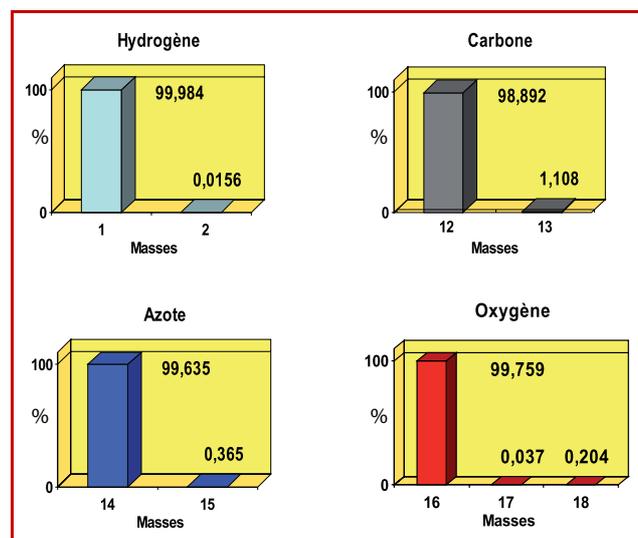


Figure 2 - Abondances relatives des principaux isotopes stables utilisés en sciences forensiques.

tions forensiques liées notamment à l'élément chlore semblent promises à un bel avenir, en particulier en ce qui concerne les contaminations environnementales impliquant des produits chlorés.

Différentes notations sont utilisées en spectrométrie de masse isotopique, comme rappelé ci-après.

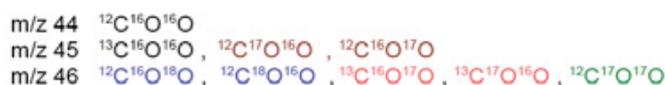
Le rapport isotopique d'un atome, ^nR , est une grandeur sans dimension mesurant le rapport du nombre d'atomes de l'isotope minoritaire à celui de l'isotope majoritaire – par exemple pour le carbone : $^{13}\text{R} = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Ses valeurs sont généralement très petites et peu commodes à manipuler, aussi deux notations internationales distinctes ont été définies, la plus courante étant :

$$\delta^n X_{\text{sa/std}} = \left[\frac{^n R_{\text{sa}} - ^n R_{\text{std}}}{^n R_{\text{std}}} \right] \times 1000.$$

Les laboratoires de spectrométrie de masse isotopique ne mesurent pas les ratios absolus des échantillons (sa), mais les résultats sont exprimés par rapport à un standard de référence international (std) en utilisant une notation δ . L'astérisque $^n\text{R}^*$ indique qu'il s'agit du véritable ratio, par opposition au ^nR qui figure le ratio mesuré.

La référence internationale « std » n'est pas physiquement utilisée car les substances en question tendent à se raréfier, voire à disparaître. Cependant, les résultats analytiques sont toujours exprimés « versus std ». Aussi, les mesures isotopiques sont-elles effectuées par rapport à un standard de référence international secondaire « R » dont la valeur isotopique par rapport à « std » est connue. La valeur utile pour l'analyste est le $\delta^{13}\text{C}_{\text{sa/std}}$. Cette valeur standardisée peut être comparée entre différents laboratoires. Le spectromètre de masse isotopique ne mesure néanmoins pas directement ce rapport. Celui-ci est calculé de manière complexe par le logiciel d'interface à partir des détecteurs de Faraday qui mesurent des courants ioniques correspondant aux différents isotopomères (les différentes compositions isotopiques d'une molécule naturelle).

Par exemple, la mesure des isotopes stables du carbone est effectuée à partir du CO_2 obtenu par combustion de l'analyte. La molécule symétrique de CO_2 contient deux atomes d'oxygène dont chacun peut être l'un des trois isotopes stables de l'oxygène : ^{16}O , ^{17}O ou ^{18}O . La molécule de CO_2 présente ainsi trois isotopomères :



Ces différents isotopomères sont enregistrés dans un spectromètre de masse isotopique au moyen de trois détecteurs de Faraday (figure 3). La mesure isotopique est donc doublement relative, et pour le carbone 13 par exemple, on aboutit après intégration des différents isotopomères enregistrés à l'expression complexe :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sa/std}} = \left\{ \frac{^{13}\text{R}_{\text{sa}}}{^{13}\text{R}_{\text{R}}} \times \left[\frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{R/std}}}{1000} + 1 \right] - 1 \right\} \times 1000.$$

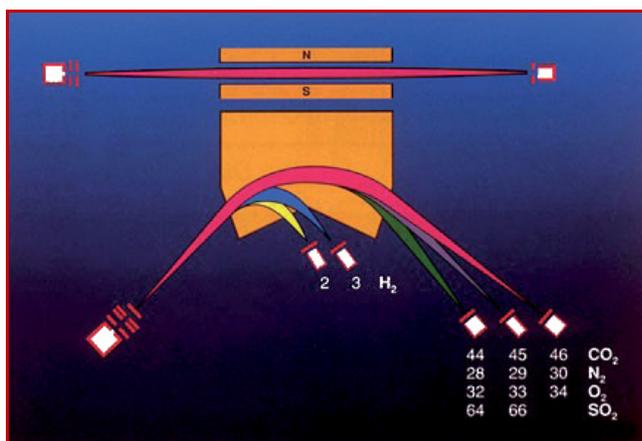
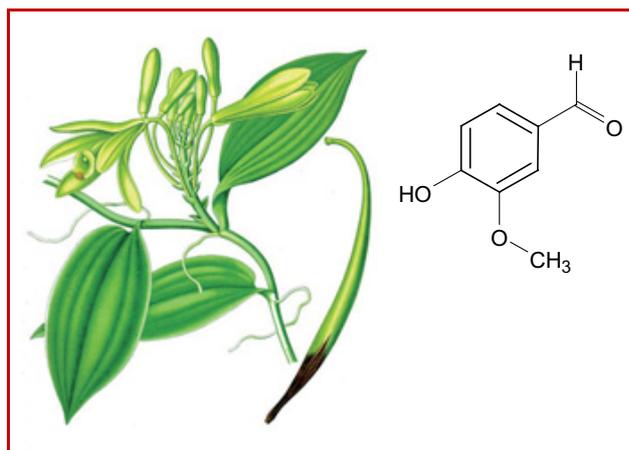


Figure 3 - Schéma de principe d'un IRMS multi-collecteur.

La mesure isotopique, véritable « marque de fabrique »

La mesure de l'abondance isotopique naturelle de certains éléments est un moyen de choix pour mettre en évidence l'adultération d'un produit. Un exemple célèbre est celui de la vanilline (figure 4).

Figure 4 - Vanilline extraite de *Vanilla planifolia*.

La vanilline d'origine naturelle présente des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{versus PDB}}$ qui diffèrent légèrement selon les origines géographiques, mais qui se différencient de celle de la vanilline de synthèse, obtenue à partir de la lignine :

$\delta^{13}\text{C}_{\text{versus PDB}}$ (1 SD = 0,1 ‰)	
Mexique : - 20,8 ‰	Comores : - 20,8 ‰
Madagascar : - 20,5 ‰	Réunion : - 19,9 ‰
Synthèse : - 27 ‰	

Cocaïne et analogues

Dans la lutte contre le trafic de stupéfiants, l'isotopie stable peut apporter des informations très utiles au processus de géolocalisation, notamment en ce qui concerne certains produits comme la cocaïne, les amphétamines et leurs dérivés.

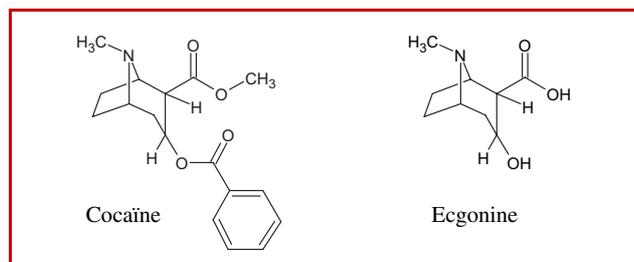


Figure 5 - La cocaïne, ou méthyl-benzoyl-ecgonine, est un alcaloïde dérivé de l'ecgonine.

La cocaïne et l'ecgonine (figure 5) sont deux alcaloïdes majeurs de la feuille de coca, notamment dans les deux espèces domestiquées *Erythroxylum coca* et *Erythroxylum novogranatense*. Il s'agit d'une plante de la filière de photosynthèse- C_3 [2-3], cultivée dans les régions d'Amérique du Sud, du centre au nord de la cordillère des Andes, principalement au Pérou (60 %) et en Bolivie (30 %). Le reste des cultures se répartit à peu près, dans l'ordre d'importance, entre Colombie, Équateur, Venezuela, Brésil, Argentine et Panama [4].

Ehleringer *et col.* ont montré que les échantillons de cocaïne provenant de ces différentes régions diffèrent de 0,6 ‰ et 7,1 ‰, respectivement, dans leurs ratios $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ [5]. Leurs analyses ont confirmé que les ratios isotopiques du carbone et de l'azote contenus dans l'héroïne, mais aussi dans la cocaïne, sont très fortement corrélés avec la situation géographique, conduisant aux conclusions suivantes :

- les plantations qui poussent dans un environnement particulièrement humide et/ou dans des sols riches en eau présentent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ jusqu'à 4-6 ‰ plus négatives que les plantations soumises à une faible humidité ;
- les ratios isotopiques de l'hydrogène (δD) et de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) se comportent comme une « mémoire » des conditions d'humidité acquise au cours de la croissance de la plante, dont les variations s'étendent jusqu'à 15 ‰ selon les régions ;
- les ratios isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) ont une plage de variation d'environ 10 ‰ et « mémorisent » également les conditions d'activité du N_2 dans les sols.

Amphétamines et dérivés

Pour les drogues synthétiques, telle la 3,4-méthylène-dioxy-méthylamphétamine (synonymes : MDMA, XTC, ecstasy), l'enrichissement isotopique de la molécule est lié aux réactifs utilisés lors de la synthèse [6]. La signature isotopique de la MDMA est en effet affectée par la nature des précurseurs, des réactifs utilisés dans la synthèse et les effets du fractionnement isotopique de nature cinétique intervenant au cours de la synthèse.

Toutefois, la spectrométrie de masse isotopique est toujours considérée comme une méthode complémentaire aux analyses effectuées par chromatographie en phase gazeuse des composés extraits des tablettes, lesquelles prennent en considération les impuretés minoritaires provenant de la purification incomplète des stupéfiants dans l'étape finale de la production.

L'association de la spectrométrie de masse isotopique au « profilage » de ces stupéfiants a été appliquée avec succès aux amphétamines synthétisées selon la réaction de Leuckart. La voie de synthèse selon « l'amination réductive » présente des difficultés liées aux impuretés générées par cette méthode qui reste à investiguer.

De nos jours, les « drug designers » utilisent communément des huiles essentielles comme précurseurs, en particulier l'isosafrole, le piperonal et le safrole. Leur fractionnement isotopique naturel est influencé par les facteurs biochimiques et environnementaux, comme ce fut le cas pour les stupéfiants d'origine naturelle (pavot, coca).

Les isotopes stables au cœur d'un large spectre de traces exploitées en criminalistique

De nombreuses traces susceptibles d'être retrouvées sur une scène de crime peuvent être analysées au moyen d'un spectromètre de masse isotopique : documents papiers, sols, adhésifs, produits alimentaires, résidus de tirs, poudres balistiques et substances explosives, stupéfiants, hydrocarbures, etc. (figure 6), mais aussi toute une variété d'applications médico-légales, dont l'aide à la détermination de l'origine géographique des restes d'un squelette (figure 7).

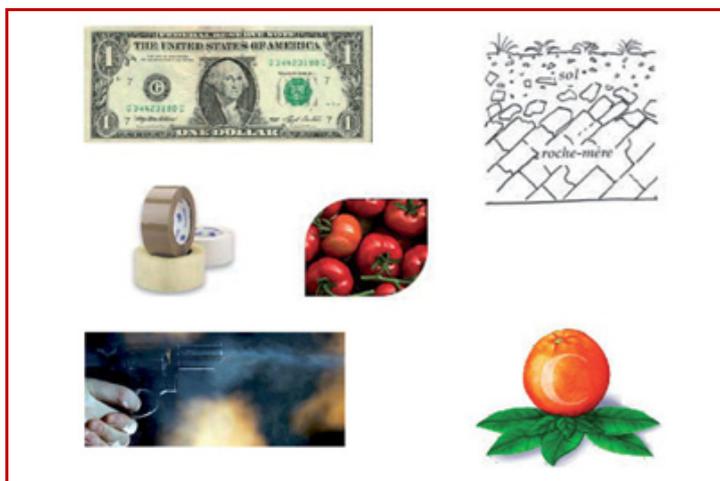


Figure 6 - Les traces utilisées en sciences criminelles sont très diverses.

Connaître les mécanismes du fractionnement isotopique pour interpréter les résultats

De même que pour la plupart des systèmes chimiques, une réaction d'équilibre des masses peut être calculée. La composition isotopique d'une substance formée par la combinaison de deux ou plusieurs composés possédant chacun un ratio isotopique différent suit une loi additive :

$$\delta_1 n_1 + \delta_2 n_2 + \dots + \delta_k n_k = \delta_f (n_1 + n_2 + \dots + n_k)$$

dans laquelle δ figure la composition isotopique et n le nombre de molécules du composé k .

Cette propriété additive est particulièrement importante puisque l'on peut ainsi prévoir de manière théorique la valeur



Figure 7 - L'isotopie stable, marqueur des lieux de vie.

isotopique d'un produit de réaction. Toutefois, cette loi, qui donne des résultats exacts pour des mélanges de composés de même nature ayant des valeurs isotopiques différentes, doit généralement tenir compte de facteurs correctifs pour des réactions impliquant des mélanges de composés différents car des phénomènes de fractionnement isotopique interviennent au cours des réactions physico-chimiques.

Le fractionnement isotopique

Les ratios isotopiques existant sur notre planète ont été globalement « déterminés » au cours de sa formation et distribués au travers des grandes classes de la biosphère. Le nombre d'atomes de chaque isotope est fixé pour chaque élément. Certains composés sont très stables, sur une échelle de 1 000 ans, comme par exemple les roches sédimentaires, utilisées notamment comme standard. Cependant, dans de nombreux composés, les ratios isotopiques sont en perpétuelle évolution au travers d'un flux continu, dû au phénomène de discrimination de masse des processus biologiques, biochimiques, chimiques et physiques.

Le terme de « facteur de fractionnement isotopique », α , est défini par l'équation :

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B$$

où R figure le ratio de l'abondance de l'isotope lourd à l'isotope léger dans les composés A et B , les espèces A et B pouvant être les différentes phases (partitions) d'une même molécule, telles que l'eau liquide et gazeuse.

Les valeurs de α sont généralement proches de 1. Le fractionnement isotopique peut alors être exprimé sous la forme d'un facteur d'enrichissement, défini par l'équation :

$$\varepsilon = 1\,000 \times (\alpha - 1).$$

De manière générale, deux phénomènes ont été identifiés comme étant à l'origine du fractionnement isotopique : un phénomène cinétique et un phénomène thermodynamique.

Le fractionnement isotopique dû à un effet cinétique

Rieley décrit bien le phénomène de fractionnement isotopique dû aux effets cinétiques [7]. Ce phénomène est généralement causé par la différence des niveaux d'énergie de vibration des liaisons impliquant des isotopes lourds (e.g. ^{13}C) comparée aux liaisons impliquant des isotopes légers (e.g. ^{12}C). Il est identifié comme étant un processus unidirectionnel et s'exprime sous la forme de deux réactions compétitives :



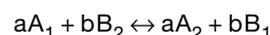
A et P correspondant respectivement aux réactants et aux produits.

L'effet cinétique est défini comme étant le ratio des constantes de réaction k_1/k_2 dans une réaction chimique simple.

Cette différence dans la force des liaisons peut conduire à des vitesses de réaction différentes lorsque différents isotopes d'un même élément sont impliqués dans une réaction mettant en jeu des liaisons.

Le fractionnement isotopique dû à un effet thermodynamique

Cet effet peut être représenté par des réactions d'échanges réversibles :



où A et B figurent les partitions précédemment définies, a et b sont les nombres de moles de A et de B, et les indices 1 et 2 figurent respectivement les espèces isotopiques légères et lourdes.

La constante d'équilibre pour cette réaction est donnée par l'équation :

$$K = \frac{(A_2/A_1)^a}{(B_2/B_1)^b}$$

Cette seconde cause de fractionnement isotopique est liée aux différences dans les propriétés physico-chimiques des composés chimiques telles que l'absorption infrarouge, le volume molaire, la pression de vapeur, le point d'ébullition et le point de fusion.

Bien évidemment, ces propriétés sont liées aux mêmes paramètres que ceux mentionnés précédemment pour l'effet cinétique. Cependant, ce second phénomène est considéré à part, car il se manifeste dans les réactions chimiques au cours desquelles les liaisons chimiques ne sont ni cassées ni formées.

L'exemple typique dans lequel un tel effet thermodynamique peut être observé est le partage entre deux phases, ou bien encore la distillation. Cet effet thermodynamique explique par exemple l'enrichissement en $H_2^{18}O$ de l'eau de surface des océans et le fractionnement isotopique observé durant les séparations chromatographiques. Van Hook a décrit ce dernier phénomène, caractérisé par le fait que les isotopomères lourds migrent à des vitesses différentes de leurs homologues légers dans une colonne chromatographique – l'écart est de l'ordre de 150 ms en moyenne [8].

Il est important de noter que le fait de mettre en présence les composés A et B ne garantit pas qu'un échange ou qu'un équilibre isotopique s'établisse. En effet, si l'équilibre entre CO_2 et H_2O est atteint en quelques heures à la température ambiante, l'échange de l'oxygène entre SO_4^{2-} et H_2O s'effectue selon une demi-période de 10^5 ans. En utilisant des méthodes de thermodynamique statistique, les partitions isotopiques peuvent être calculées et utilisées afin d'évaluer les constantes d'équilibre en fonction de la température notamment. Les réactions d'échange sont utilisées pour les besoins mêmes des analyses isotopiques. Par exemple, la composition isotopique (O, H) de l'eau peut être déterminée à partir des mesures de CO_2 et de H_2 après avoir été équilibrées avec des échantillons d' H_2O . Cette technique est notamment mise à profit dans la caractérisation de fraudes alimentaires : par exemple en analysant l'eau contenue dans des fruits vendus sur les marchés, dès lors que l'on s'intéresse à la réalité de leurs origines géographiques.

Une quelconque variation des ratios isotopiques, pouvant résulter de la contribution d'effets cinétiques et/ou thermodynamiques, peut être mise en évidence grâce à l'émergence de nouveaux spectromètres de masses isotopiques capable de mesurer ces ratios avec une grande précision.

Utilité en criminalistique des mécanismes réactionnels et des fractionnements reproductibles

Certains mécanismes de fractionnement sont reproductibles et peuvent apporter des informations très utiles sur la provenance d'un produit. Tel est le cas dans le domaine des stupéfiants et des explosifs.

Stupéfiants

L'héroïne est un produit semi-synthétique dérivé de la morphine qui est le principal alcaloïde présent dans le suc de *Papaver somniferum*. Cette plante, plus communément connue sous l'appellation « pavot à opium », est à fleur annuelle et pousse au mieux dans les régions sèches, à climat tempéré, habituellement à une altitude de 800 m au-dessus du niveau de la mer. Elle est essentiellement cultivée en Asie du sud-ouest, ou encore au Mexique.

Ce pavot est la matière première utilisée dans la production de morphine utilisée à des fins médicales. Toutes les espèces de pavot suivent une filière de photosynthèse- C_3 . Les valeurs isotopiques $\delta^{13}C$ se situent entre - 25 et - 31 ‰ selon l'environnement climatique.

Il n'existe pas de mode opératoire unique permettant de transformer l'opium en héroïne. Celle-ci varie selon la région où la transformation est opérée, selon le savoir-faire transmis de génération en génération. Cependant, dans les grandes lignes, la production d'héroïne sera toujours opérée en trois ou quatre étapes [4] :

- 1- purification de l'opium ;
- 2- extraction et purification de la morphine ;
- 3- conversion de la morphine en héroïne ;
- 4- (purification de l'héroïne).

La spectrométrie de masse isotopique offre des possibilités très intéressantes en ce qui concerne la comparaison de saisie d'échantillons d'héroïne, et plus particulièrement dans le processus d'inférence d'une origine géographique possible en se basant sur le mécanisme réactionnel de l'étape 3.

Besacier *et col.* ont montré que l'enrichissement de la diacétylmorphine dépend à la fois de l'origine géographique de la culture de pavot duquel est extraite la morphine, et de l'anhydride acétique $(CH_3CO)_2O$ utilisé par les trafiquants de drogue pour élaborer l'héroïne [9].

Acétylation de la morphine

Considérons la réaction chimique suivante :



$$n_C \times \delta_C = n_A \times \delta_A + n_B \times \delta_B$$

où n_i est le nombre d'atomes de carbone de la molécule i, et $\delta_i = \delta^{13}C$ ‰ de la molécule i.

Si l'on considère la réaction de diacétylation de la morphine (A) avec l'anhydride acétique (B), dans l'hypothèse où aucun fractionnement isotopique n'intervient, il y a formation d'héroïne (C) (figure 8) et l'enrichissement de l'héroïne suit l'équation :

$$21 \times \delta_{\text{diacétylmorphine}} = 17 \times \delta_{\text{morphine}} + 4 \times \delta_{\text{anhydride acétique}}$$

Besacier *et col.* ont montré qu'il existe une différence significative et reproductible entre les valeurs théoriques et expérimentales [9-10]. Ce fait remarquable permet de conclure que le fractionnement isotopique induit par la réaction d'acétylation est reproductible et a pour valeur - 3,33 ‰. Par ailleurs, une caractéristique réactionnelle essentielle a été

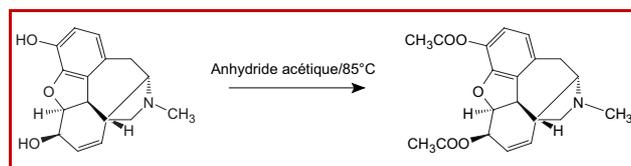


Figure 8 - Conversion de la morphine en héroïne.

démontrée : la réaction « pirouette ». L'acétylation complète de la morphine a été réalisée et le produit de réaction a été à son tour hydrolysé afin de retrouver la morphine de départ. Aucune différence significative (student-test, $< 0,025$) n'apparaît entre la morphine de départ et la morphine issue de la réaction inverse. Ainsi le fractionnement isotopique dû à l'hydrolyse de la diacétylmorphine apparaît reproductible et sa valeur est la même que celle correspondant à la réaction d'acétylation de la morphine précédemment évoquée (- 3,33 ‰).

Cette propriété essentielle peut être utilisée dans une démarche d'analyse criminelle stratégique, dès lors que l'on s'intéresse à l'origine géographique de la morphine et au travers de ce composé, à l'origine géographique des plantations de pavots. En effet, l'enrichissement isotopique de la morphine reflète les conditions environnementales dans lesquelles l'opium a été cultivé. Il est à noter que la différence d'enrichissement isotopique entre la diacétylmorphine et la morphine est liée à l'enrichissement isotopique de l'agent d'acétylation employé par les laboratoires clandestins.

La mise en place d'une base de données peut permettre de cataloguer et d'identifier les laboratoires frauduleux procédant à l'acétylation de la morphine. L'analyse isotopique de l'azote apporte une information supplémentaire et doit être associée à celle du carbone.

Explosifs

Le RDX, ou cyclonite, ou cyclo-triméthylènetrinitramine, est un explosif de la classe des nitramines hétérocycles particulièrement important. Il est également connu sous le nom d'hexogène, ou encore T4. Cet explosif a été préparé pour la première fois par Lenze : la méthode de fabrication par la nitration de l'hexaméthylènetétramine comme précurseur, plus communément appelée hexamine, avec de l'acide nitrique est la méthode de fabrication la plus simple. Ce procédé a été utilisé dans la manufacture britannique de Bridgewater au Royaume-Uni, selon le procédé Woolwich.

La chimie de la préparation du RDX est particulièrement complexe (figure 9). Lorsque l'hexaméthylènetétramine réagit avec l'acide nitrique, un di-nitrate d'hexaméthylènetétramine est formé, lequel est nitraté pour former un « composé I » intermédiaire. La poursuite de la nitration du composé intermédiaire I conduit à la formation du RDX au travers de deux autres composés.

Lock et Meir-Augenstein ont observé un fractionnement systématique et reproductible entre le précurseur hexamine et le produit RDX : $\Delta\delta^{13}\text{C}$ (RDX-hexamine) = + 8,69 ‰ et $\Delta\delta^{15}\text{N}$ (RDX-hexamine) = - 14,01 ‰ [11]. L'analyse de onze échantillons différents d'hexamine a donné une plage de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ de - 34,51 à - 46,18 ‰, et de + 0,41 à - 2,48 ‰, respectivement. La déplétion en azote 15 pourrait s'expliquer par le fait que l'ion nitronium est préférentiellement incorporé dans le RDX (figure 10).

La mise en évidence d'une relation linéaire très étroite entre les ratios isotopiques du carbone et de l'azote de l'hexamine et ceux du RDX permet d'envisager d'incriminer une source potentielle d'hexamine à partir des mesures effectuées sur le RDX en question.

Conclusions : l'interprétation des résultats d'analyses isotopiques

La comparaison d'objets chimiques au moyen des ratios isotopiques nécessite le

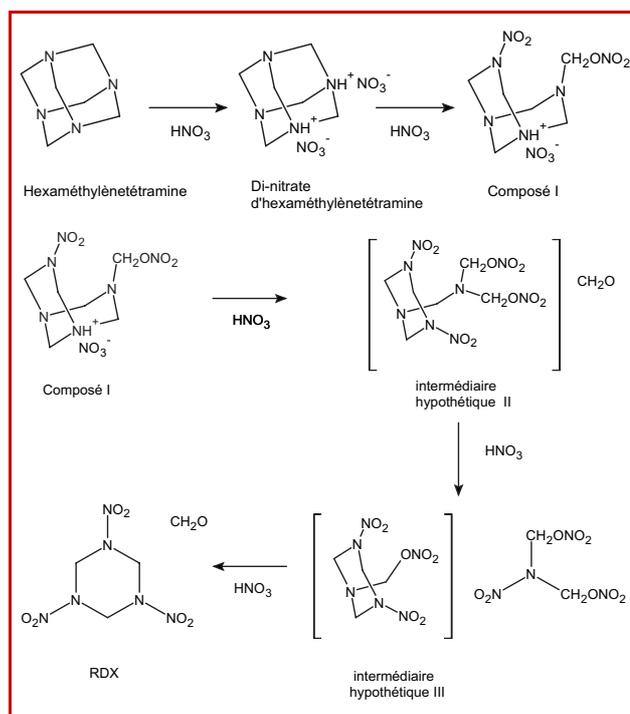


Figure 9 - Mécanisme réactionnel de formation du RDX.

recours à d'indispensables outils statistiques. Différentes approches sont possibles. Néanmoins du point de vue purement forensique, une étude préliminaire portant sur l'analyse des éléments carbone et azote d'échantillons de Semtex propose une approche originale par le calcul d'un rapport de vraisemblance basé sur un jeu d'hypothèses concurrentes quant à l'origine de ces échantillons [12]. Cette démarche s'inscrit dans le cas d'un traitement expertal des données isotopiques destinées à être produites en cours de justice. Cette même approche peut être envisagée pour l'analyse de n'importe quel objet chimique.

L'interprétation des ratios isotopiques est une étape cruciale qui appelle quelques remarques :

- si la partie purement analytique doit être confiée à un chimiste attitré et hautement qualifié dans ce domaine, l'interprétation doit être conduite par un criminaliste spécialiste de l'objet analysé, conjointement avec l'analyste chimique ;
- une attention toute particulière doit être portée aux calibrations de l'équipement analytique (gaz de référence, matériel de référence), afin que la normalisation des rapports isotopiques n'induisse pas des variations inter laboratoires, ce qui aurait pour effet de compromettre la crédibilité et l'efficacité de cette technique analytique ;
- le criminaliste doit avoir connaissance, pour chaque type d'objet chimique, des propriétés qui régissent les rapports isotopiques. Cette connaissance s'acquiert notamment par d'indispensables études de population et la constitution de bases de données standardisées.

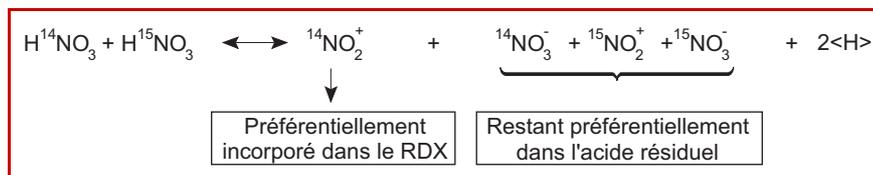


Figure 10 - Mécanisme possible de répartition de l'azote 14.

L'analyse isotopique appliquée à certains objets chimiques apparaît comme une méthode très utile dans le processus d'inférence de l'origine d'une substance.

La mise en œuvre de la spectrométrie de masse isotopique dans un laboratoire, qui ne semble être limitée que par l'imagination, véritable challenge en science forensique moderne, est une entreprise pluridisciplinaire promise à un bel avenir.

Références

- [1] Numéro thématique « Les isotopes stables », *L'Act. Chim.*, août-sept. 2003 ; Dossier « Les isotopes stables », *L'Act. Chim.*, 2007, 305, p. 5-24.
- [2] Calvin A.M., Bassham J.A., *The Photosynthesis of Carbon Compounds*, Benjamin, New York, 1962.
- [3] Hatch M.D., Slack C.R., Photosynthetic CO₂-fixation pathways, *C.R. An. Rev. Plant Physiol.*, 1962, p. 21.
- [4] Guéniat O., Le profilage de l'héroïne et de la cocaïne, *Thèse de doctorat IPSC*, 2002.
- [5] Ehleringer J., Cooper D.A., Lott M.J., Cook C.S., Geo-location of heroin and cocaine by stable isotope ratios, *Forensic Science International*, 1999, 106, p. 27.
- [6] Mas F., Beemsterboer B., Veltkamp A.C., Verweij A.M.A., Determination of 'common-batch' members in a set of confiscated 3,4-(methylenedioxy)-methylamphetamine samples by measuring the natural isotope abundances: a preliminary study, *Forensic Science International*, 1995, 71, p. 225.
- [7] Rieley G., Derivatization of organic-compounds prior to gas-chromatographic combustion-isotope ratio mass-spectrometric analysis – identification of isotope fractionation process, *Analyst*, 1994, p. 119.
- [8] Van Hook W.A., *Isotope effect in chemical processes*, *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, R.F. Gould (ed), Washington, DC, 1969, p. 99.
- [9] Besacier F., Guilluy R., Brazier J.L., Chaudron-Thozet H., Girard J., Lamotte A., Isotopic analysis of ¹³C as a tool for comparison and origin assignment of seized heroin samples, *J. Forensic Sciences*, 1997, 42, p. 429.
- [10] Besacier F., Chaudron-Thozet H., Rousseau-Tsangaris M., Girard J., Lamotte A., Comparative chemical analyses of drug samples: general approach and application to heroin, *Forensic Science International*, 1997, 85, p. 113.
- [11] Lock C., Meier-Augenstein W., Investigations of isotopic linkage between precursor and product in the synthesis of a high explosive, *Forensic Science International*, 2008, 179, p. 157.
- [12] Pierrini G., Doyle S., Champod C., Taroni F., Wakelin D., Lock C., Evaluation of preliminary isotopic analysis (¹³C and ¹⁵N) of explosives, a likelihood ratio approach to assess the links between Semtex samples, *Forensic Science International*, 2007, 167, p. 43.



G. Pierrini

Georges Pierrini (auteur correspondant) est ingénieur criminaliste et **Bertrand Frère** est ingénieur chimiste, chef du département Environnement- Incendie-Explosifs, à l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale*.



B. Frère

* IRCGN, 1 boulevard Théophile Sueur, F-93110 Rosny-sous-Bois.
Courriels : georges.pierrini@gendarmerie.interieur.gouv.fr,
bertrand.frere@gendarmerie.interieur.gouv.fr



les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00