



Applications de la spectrométrie de masse dans le domaine des sciences forensiques

Patrick Arpino

SMAP 2009

Dijon et la Spectrométrie de Masse

- **Une vieille histoire !**

- 2^{èmes} Journées de Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse.

Dijon, 27-29 Janvier 1975.

- 3^{èmes} Journées de Spectrométrie de Masse et de Spectrométrie de Masse couplée à la Chromatographie en Phase Gazeuse.

Dijon, 25-26 Mars 1976.

- 4^{èmes} Journées de Spectrométrie de Masse couplée à la Chromatographie en Phase Gazeuse.

Dijon, 31 Janvier-2 Février 1977.

- 1^{er} Congrès de Spectrométrie de Masse Fondamentale et Appliquée.

Dijon, 9-11 Avril 1980.

Development and Use of Analytical Systems Based on Mass Spectrometry

Evan C. Horning, David I. Carroll, Ismet Dzidic, Klaus D. Haegele, Shen-Nan Lin, Christian U. Oertli, and Richard N. Stillwell

mode for quantitative analyses. Important stages in the development of these systems included the design of "molecule separators" for the concentration of solutes in the gas phase, the use of mass spectrometers as specific ion detectors, the introduction of chemical ionization techniques, and the development of computer-based operation, data acquisition, and data analysis capabilities. A current line of investigation is concerned with the design and use of systems based on atmospheric pressure ionization. Samples are ionized in a small reaction chamber external to the low-pressure region of a quadrupole mass analyzer. The primary source of electrons is a 63Ni foil or

done, and the methods may be used for qualitative or quantitative purposes. In their present form, these systems include a combined gas chromatograph (GC)-mass spectrometer (MS) (packed or capillary column)-mass spectrometer (MS) (magnetic or electrical field; electron impact or chemical ionization) and a computer (COM). There are various capabilities for computer-based operation, data acquisition, and data analysis. Development of these systems, started around 1957, continues.

A current line of investigation involves a novel form of mass spectrometry in which the sample is ionized at

Clin. Chem. 1977, 23, 13-21

Few clinical chemistry laboratories now use these systems. Significant future uses are likely to be in analytical work involving therapeutic drug monitoring and studies of drug metabolism, and in analyses for environmental biohazards including pesticides, herbicides, polyhalobiphenyls, dibenzodioxins, and other toxic compounds.

Les sciences forensiques

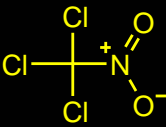
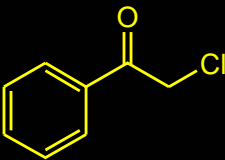
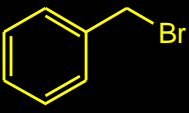

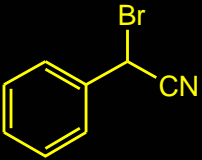
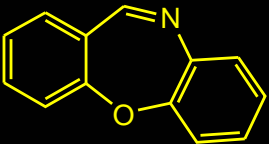

Ensemble des principes scientifiques et des techniques appliqués à l'investigation criminelle, pour prouver l'existence d'un crime et aider la justice à déterminer l'identité de l'auteur et son mode opératoire.

Andy, Becue, Ecole des Sciences Criminelles, Lausanne, Suisse

Principales molécules lacrymogènes synthétiques

Frère, B.; Bernier, G.; Cottin, F.;
Dalmas, A.; Arpino, P. Analyse de traces
de gaz lacrymogènes provenant de
bombes d'auto-défense.

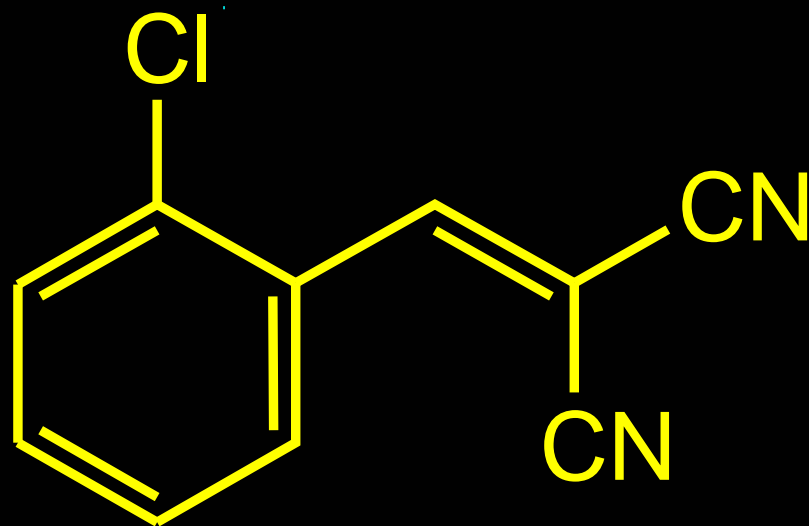
Dossier, Actualité chimique, 2010.

Nom	Structure	Formule Masse (Da)
Trichloronitromethane Chloropicrine Gaz PS		CCl ₃ NO 162.899
Alpha-chloroacetophenone Gaz CN		C ₈ H ₇ ClO 154.019
Bromomethylbenzene Gaz CB		C ₇ H ₇ Br 169.973
2-Chlorobenzal-malononitrile Gaz CS		C ₁₀ H ₅ ClN ₂ 188.014
α-bromobenzeneacetonitrile Gaz CA		C ₈ H ₆ BrN 194.968
dibenz[b,f][1,4]oxazepine Gaz CR		C ₁₃ H ₉ NO 195.068
Dibenzo-1-chloro-1,4-arsine Adamsite		C ₁₂ H ₉ AsClN 276.964

Molécule lacrymogène CS

2-Chlorobenzal
-malononitrile

Gaz CS

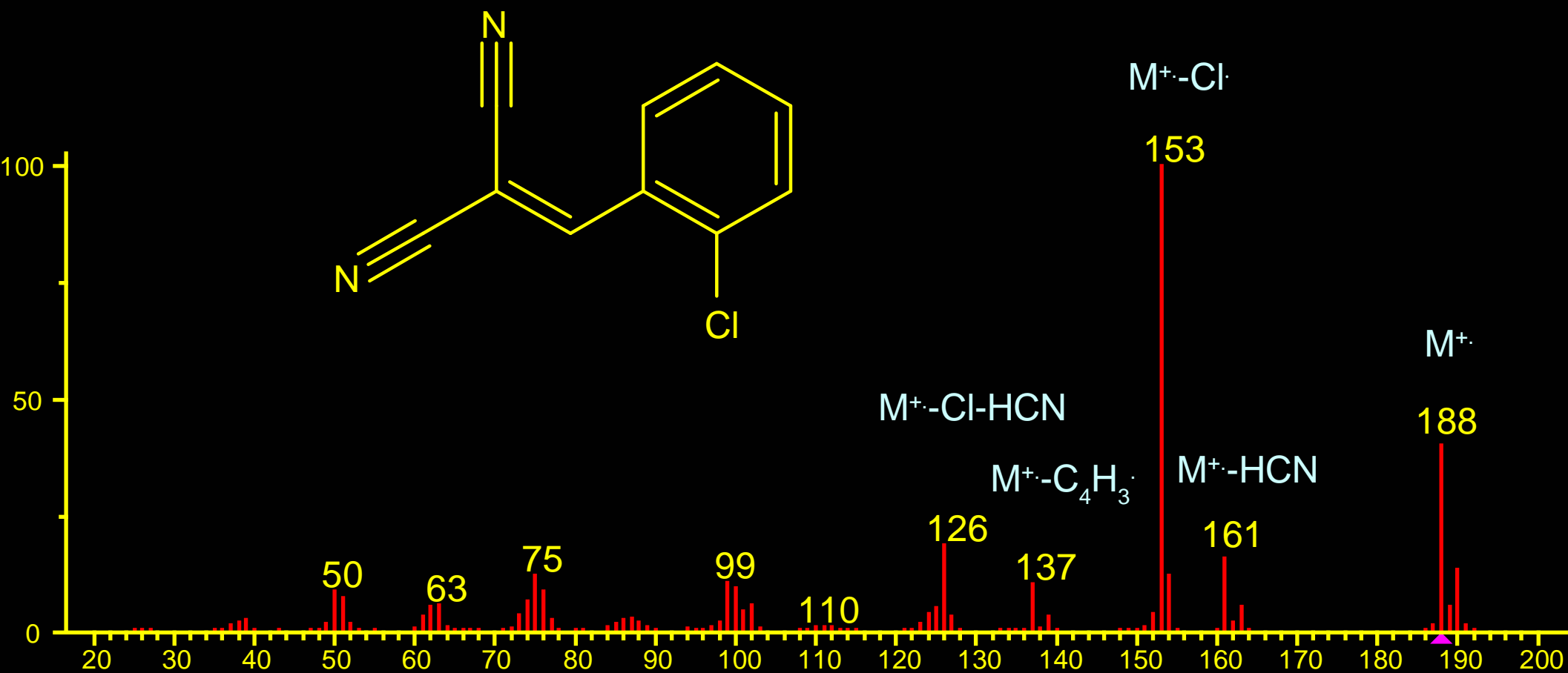


$C_{10}H_5ClN_2$

188.014

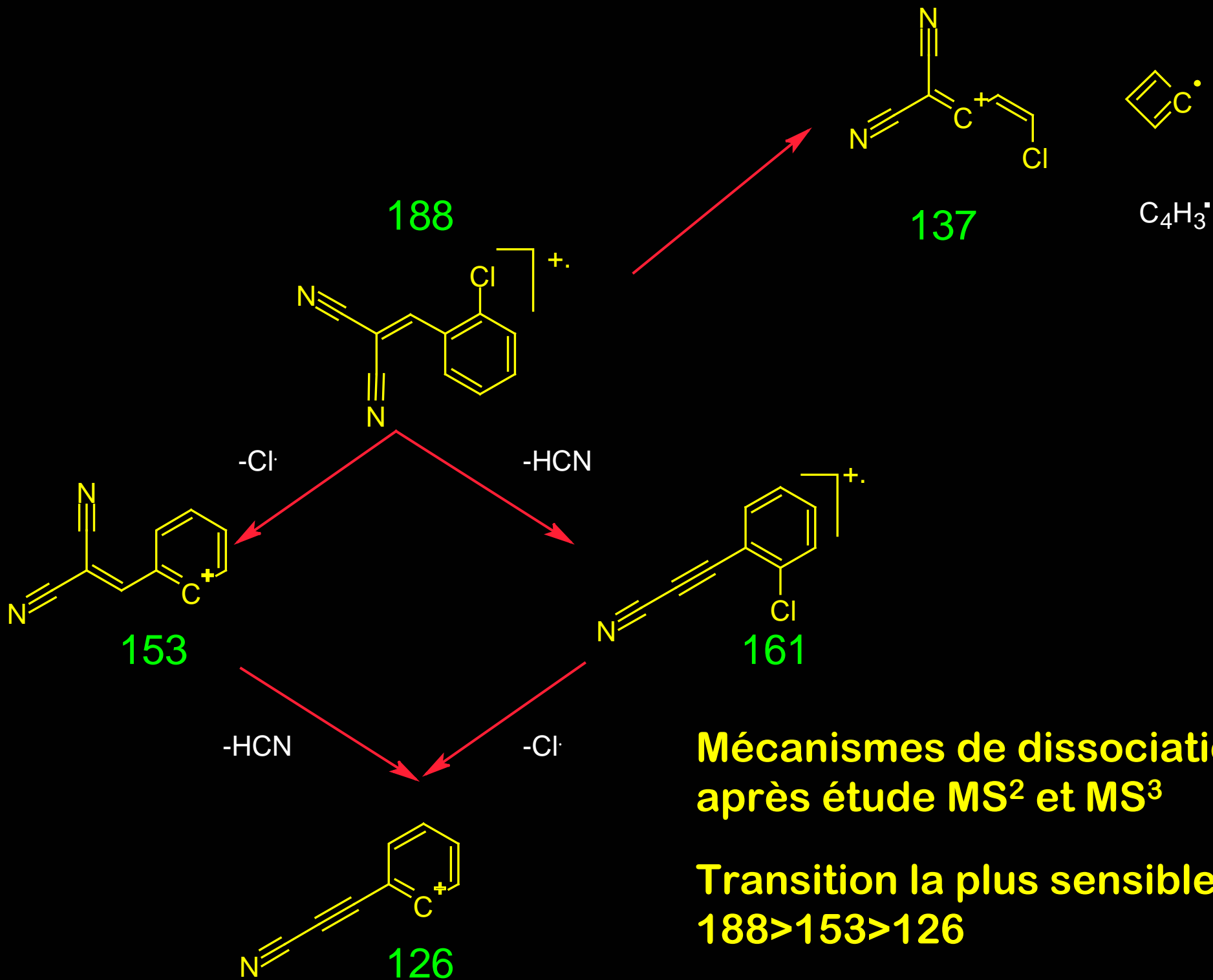
Ben Corson, Roger Stoughton, 1928

Spectre EI-MS¹ du CS

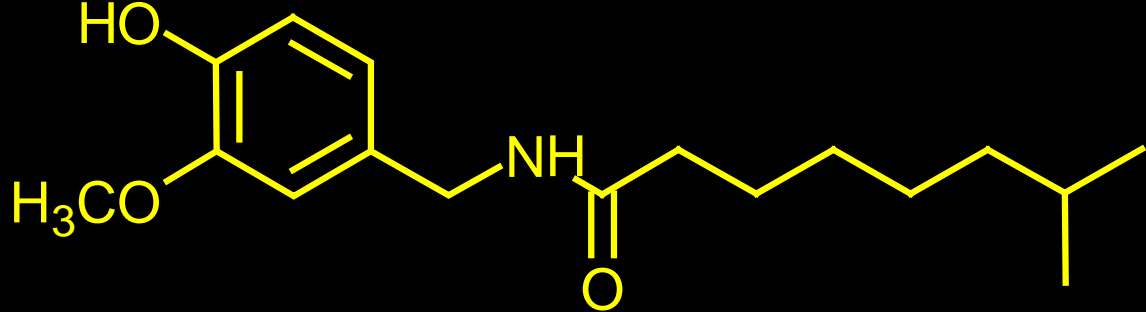




2-Chlorobenzaldehyde dicyanide

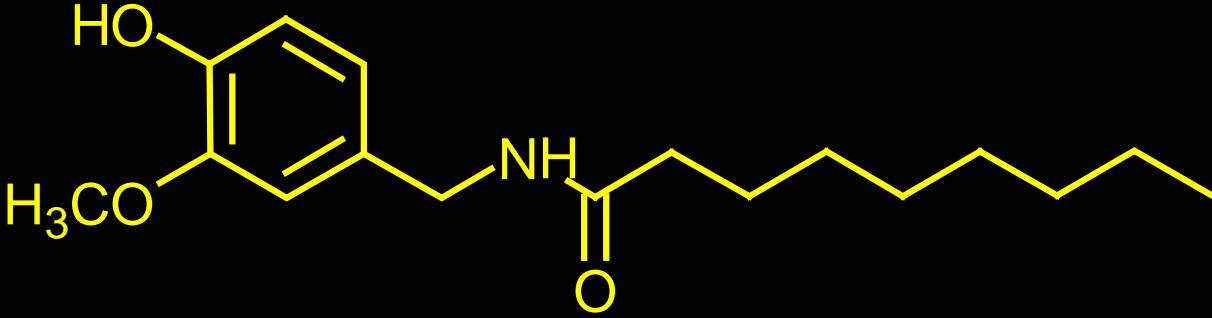
Molécule stable, facilement vaporisable, décelable par GC et GC/MS



Capsaïcinoïdes naturels majeurs

Nom	Structure
Nordihydro-Capsaïcine $C_{17}H_{27}NO_3$ 293,199	 <p>The structure shows a benzene ring with a hydroxyl group (HO-) at the 3-position and a methoxy group (H₃CO-) at the 4-position. A -CH₂-NH- group is attached to the 1-position of the ring. The nitrogen atom is part of an amide linkage to a saturated 7-carbon alkyl chain that is branched with a methyl group at the 7th carbon.</p>
Capsaïcine $C_{18}H_{27}NO_3$ 305,199	 <p>The structure is similar to Nordihydro-Capsaicin, but the 7-carbon alkyl chain is unsaturated, featuring a double bond between the 6th and 7th carbons from the amide group. It is branched with a methyl group at the 7th carbon.</p>
Dihydro-Capsaïcine $C_{18}H_{29}NO_3$ 307,25	 <p>The structure is similar to Nordihydro-Capsaicin, but the 7-carbon alkyl chain is fully saturated and branched with a methyl group at the 7th carbon.</p>

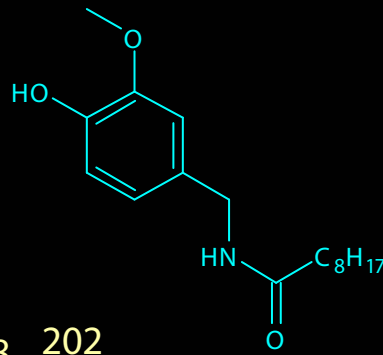
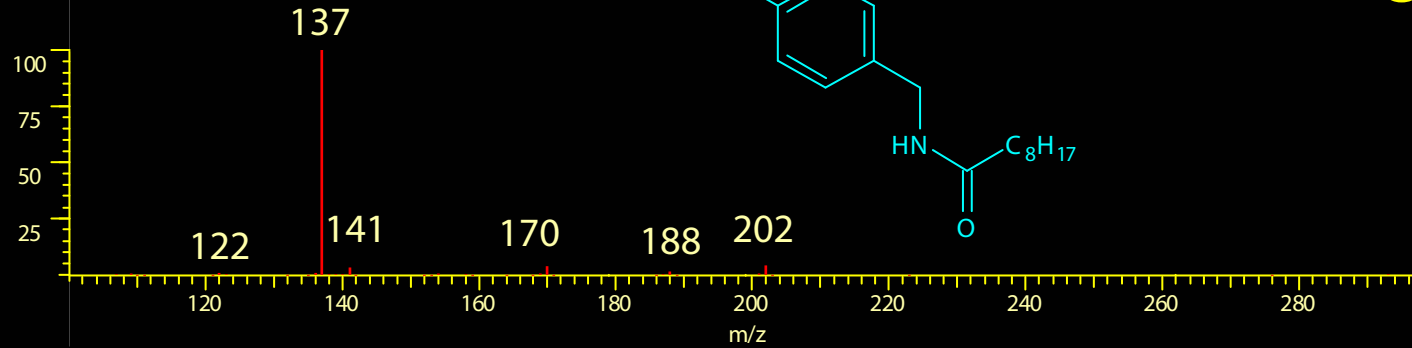
Capsaïcinoïdes de synthèse

Nom	Structure
<p data-bbox="120 544 712 735">Nonivamide PAVA Capsaïcine synthétique</p> <p data-bbox="120 794 383 938">$C_{17}H_{27}NO_3$ 293,199</p>	 <chem data-bbox="801 571 2011 890">CCCCCCCCCCC(=O)NCCc1ccc(OC)c(O)c1</chem>

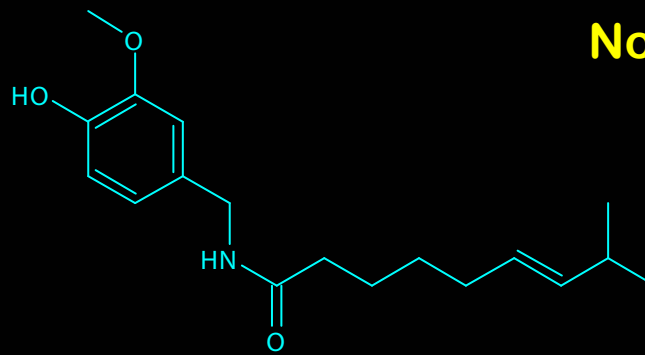
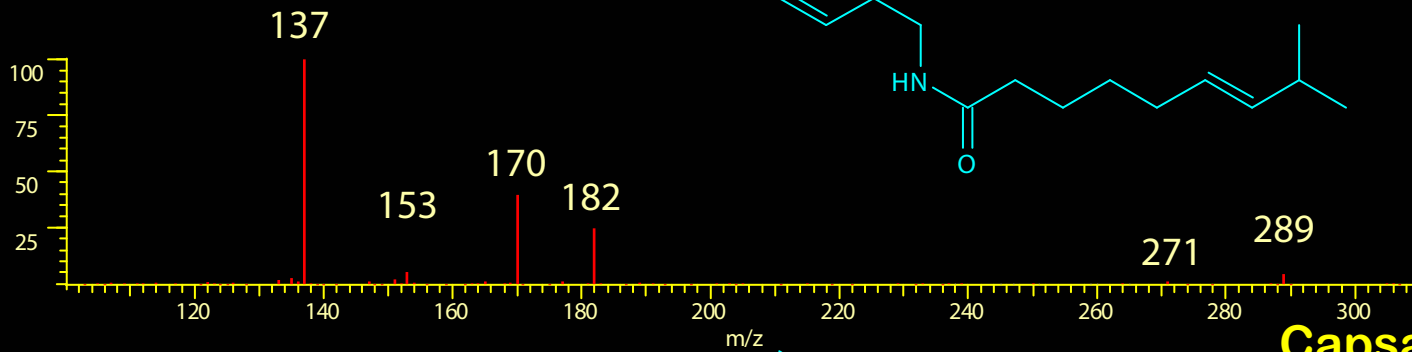
Molécules thermosensibles, décelables par GC et GC/MS après préparation de dérivés volatils

Globalement séparables par LC, aisément ionisées sous APCI⁺

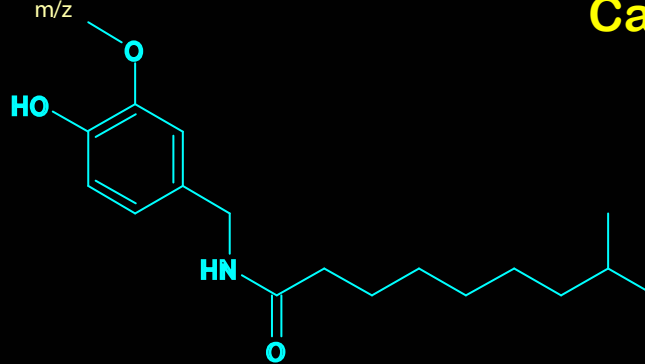
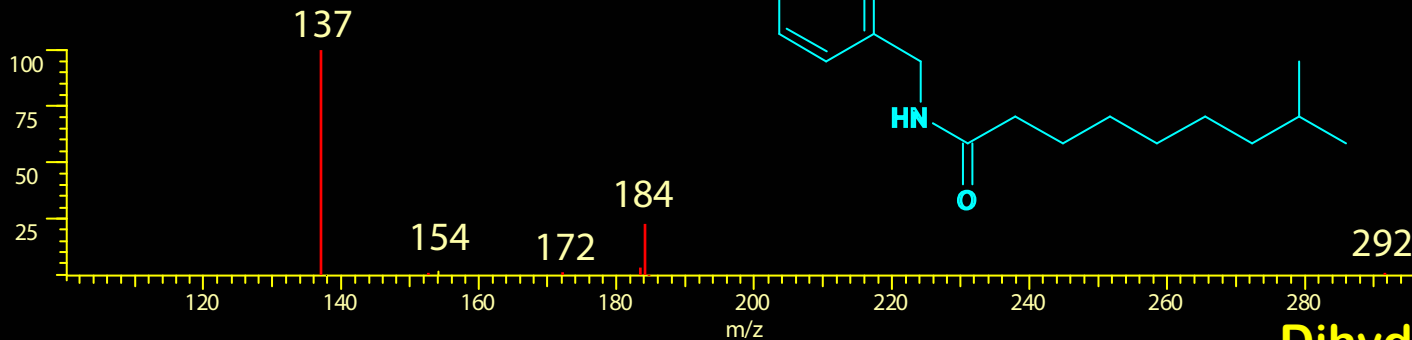
Spectres LC-APCI⁺/MS²



Nordihydrocapsaicine



Capsaicine



Dihydrocapsaicine

'Aérosols' plutôt que 'gaz'

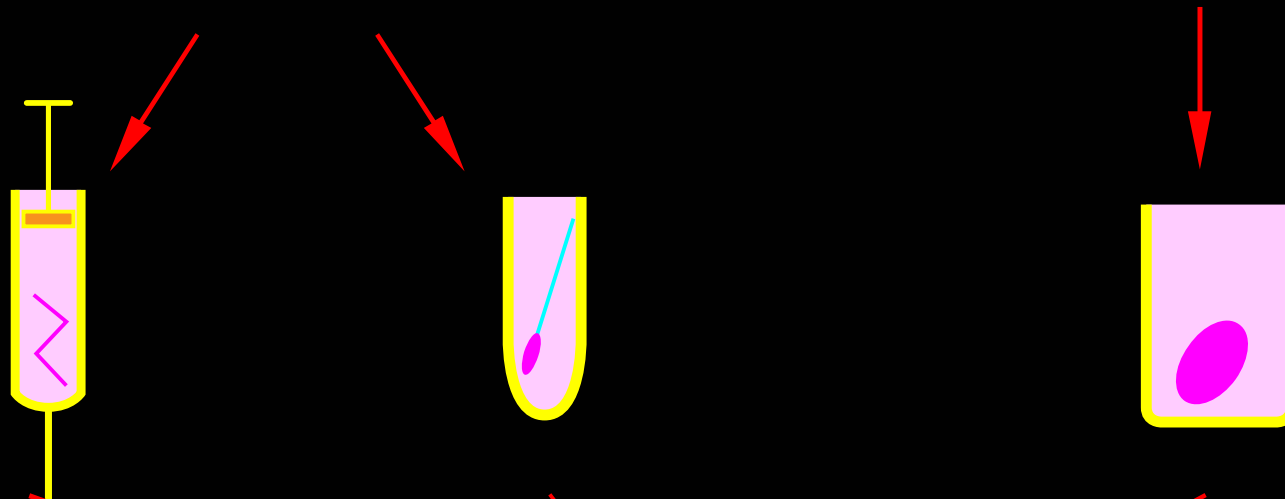
- **CS, capsaïcinoïdes, majorités des autres molécules lacrymogènes...sont solides à température ambiante.**
- **Les bombes contiennent aussi**
 - **Des agents de fixation (PEGs)**
 - **Un gaz propulseur (N₂, fréon, hydrocarbures légers...)**
- **Molécules lacrymogènes et PEGs peuvent souvent subsister longtemps après avoir été projetées (8-10 jours), y compris par météo défavorable (vent, pluie)**

Protocole opératoire

Supports froids
non adsorbants

Vêtements et
Accessoires

Echantillonnage



Extraction

Conditionnement

Solution 2 mL éthanol

GC/MSⁿ

LC/MS²

Analyse

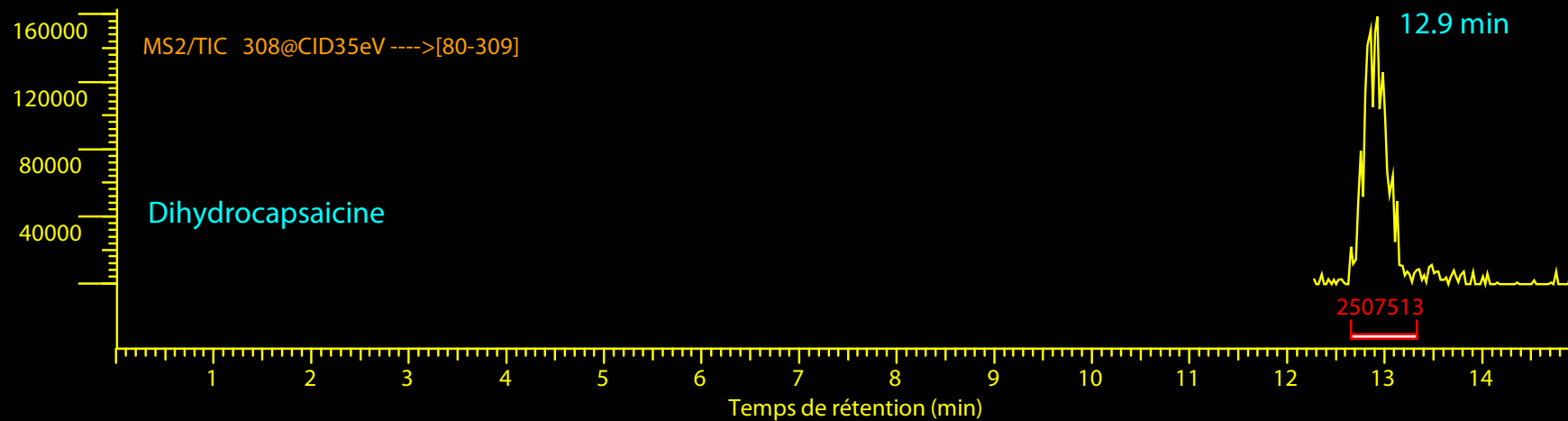
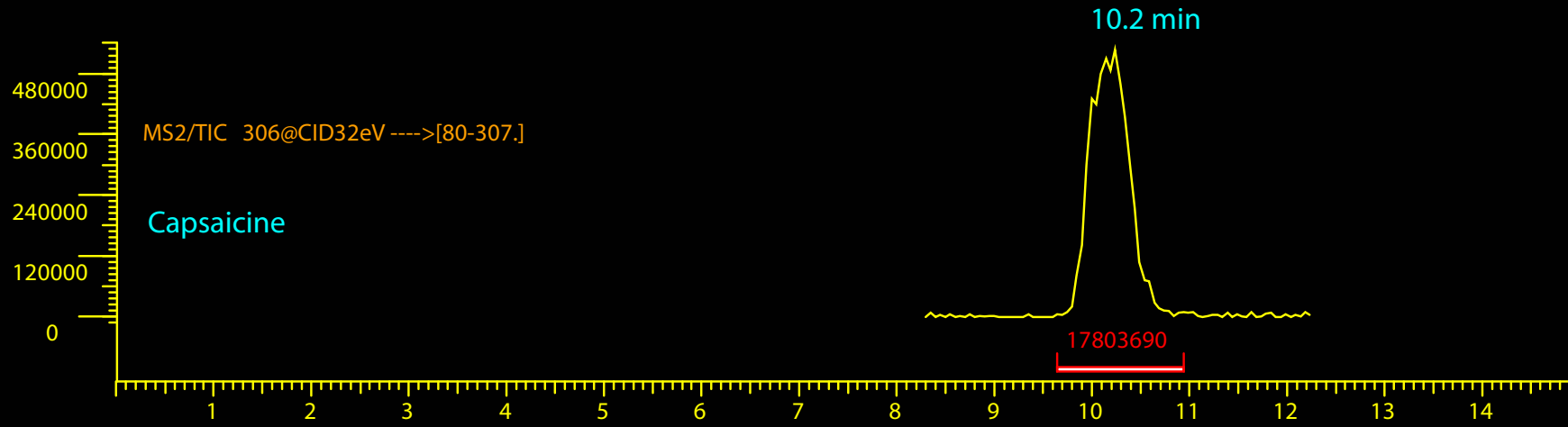
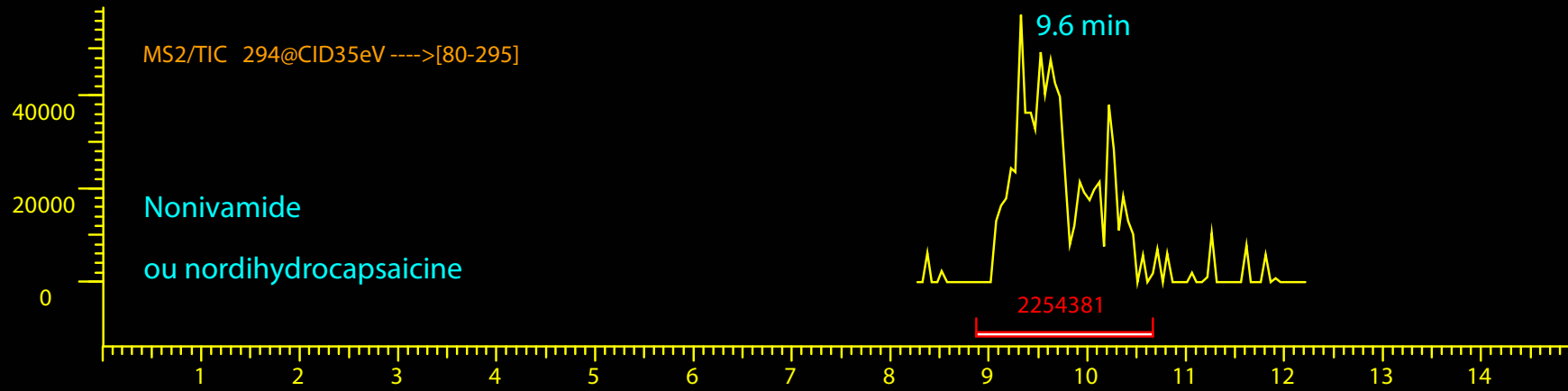
Recherche du CS

Recherche de OC

Un cas concret tragique

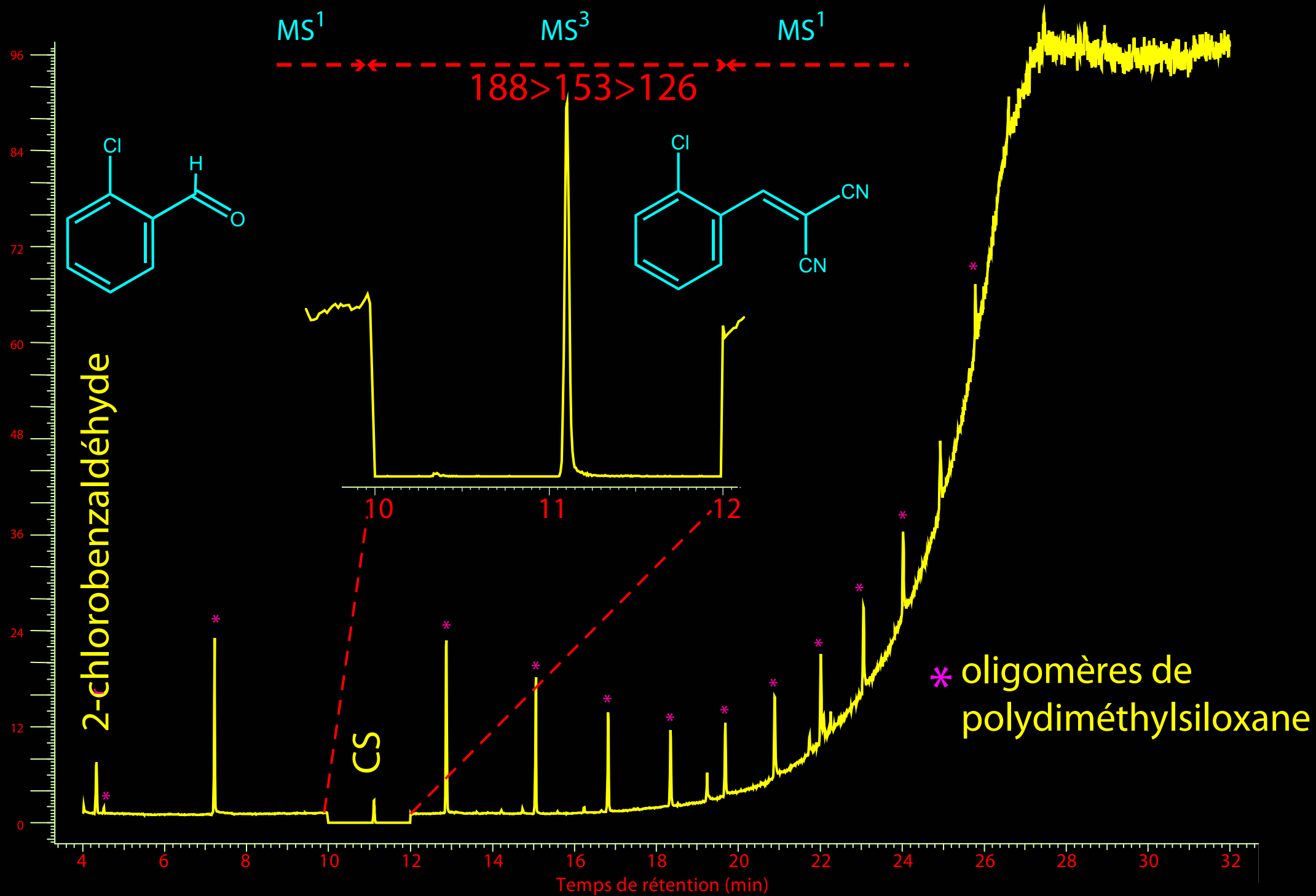
- **Une rixe sur la voie publique à la sortie d'une discothèque.**
- **Bagarre entre une personne, et deux vigiles qui font usage de bombes lacrymogènes**
- **Aveuglée, désorientée, titubant sur la route, la personne est happée par une voiture. Elle en décèdera**
- **Les vigiles se rejettent la responsabilité de l'usage de leurs bombes lacrymogènes respectives. Leurs blousons sont saisis pour analyse**
- **Un prélèvement de la cornée de la victime est effectué lors de l'autopsie**

Blouson 1 Tissu

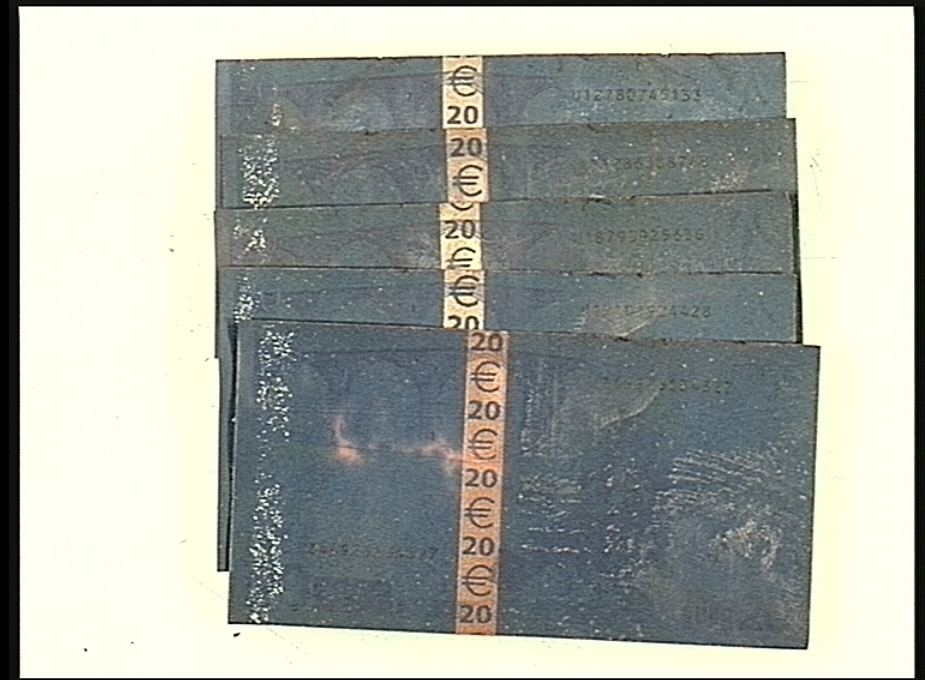


Autre cas concret,... plus banal

- **Selon sa déposition, une personne affirme avoir été agressée sur la voie publique, par un individu qui l'a aspergée d'un jet de lacrymogène.**
- **Son sweat-shirt est analysé pour rechercher s'il en reste des traces, afin de confirmer son témoignage**

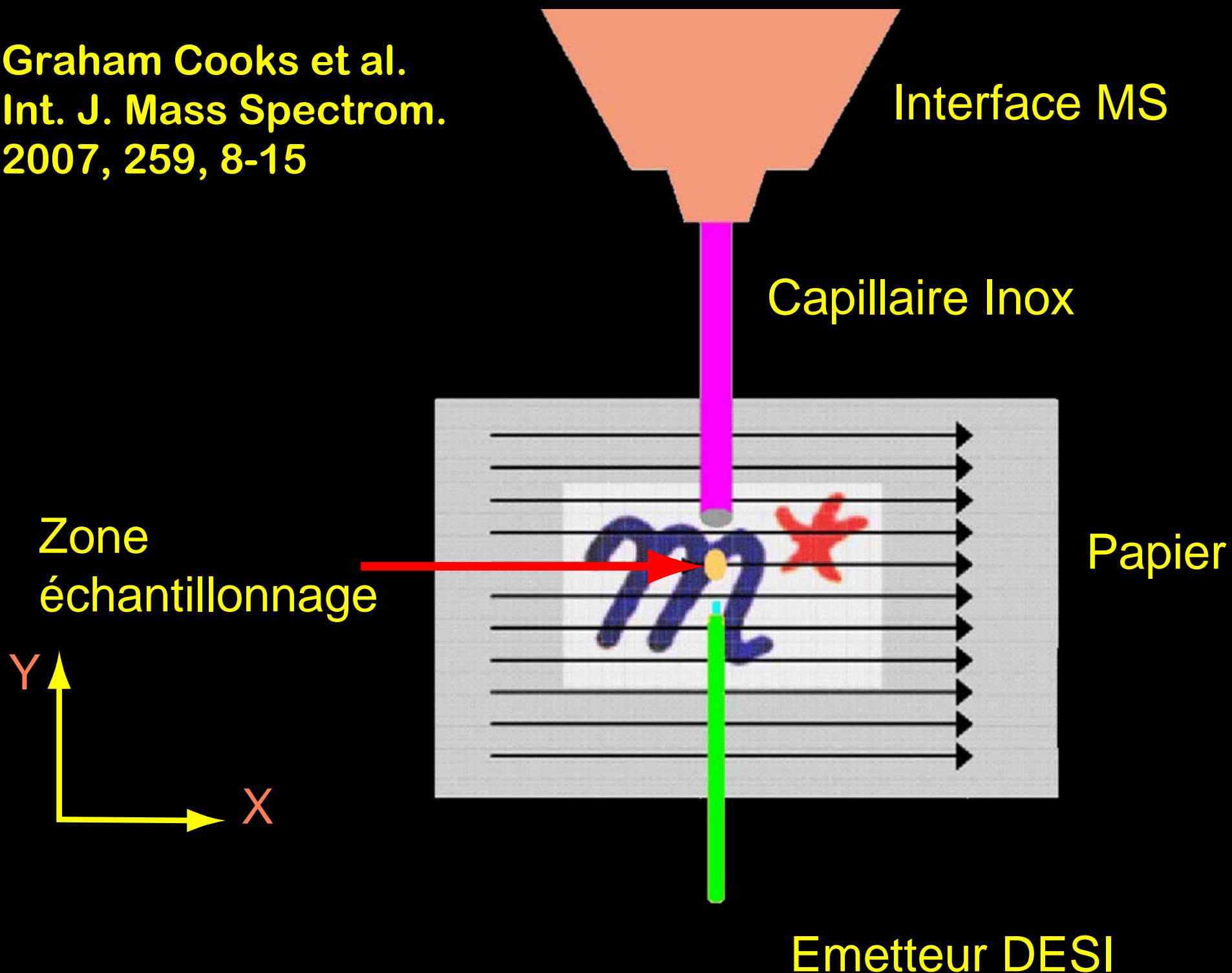


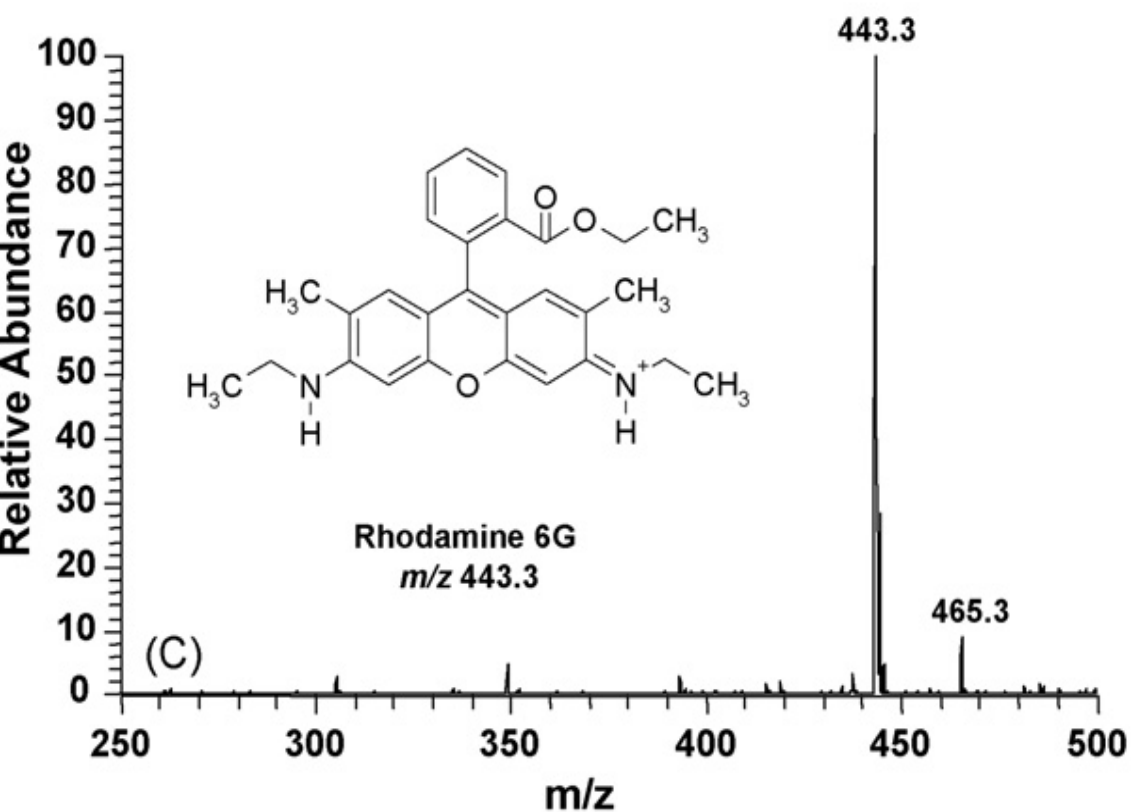
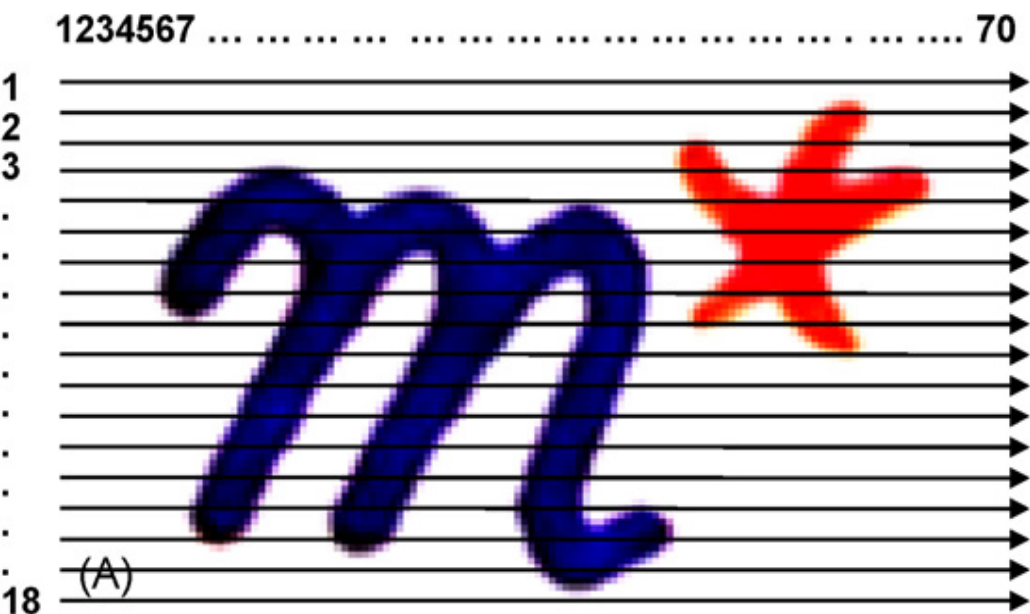
Analyse de billets de banque



Billets rendus inutilisables par maculage avec une encre indélébile

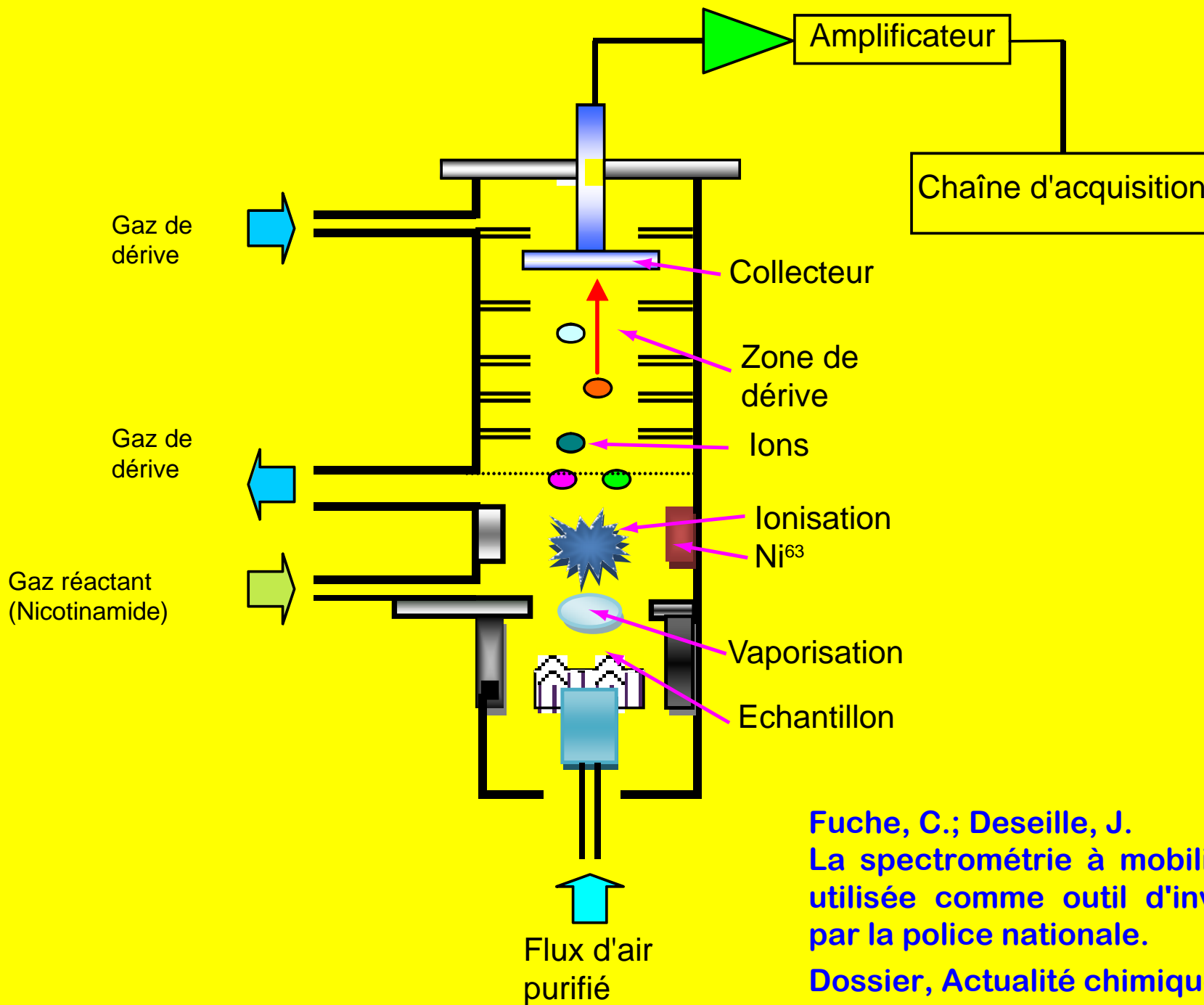
Graham Cooks et al.
Int. J. Mass Spectrom.
2007, 259, 8-15





Profilage de la cocaïne

**Dujourdy, L.; Besacier, F.; Ladroue, V.
La cocaïne saisie en France. Données statistiques issues
de la base nationale des Laboratoires de Police
Scientifique
Dossier, Actualité chimique, 2010.**



Fuche, C.; Deseille, J.
 La spectrométrie à mobilité ionique
 utilisée comme outil d'investigation
 par la police nationale.
 Dossier, Actualité chimique, 2010.

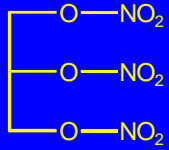
Spectromètre à mobilité ionique portable (IMS)

La cocaïne saisie n'est jamais pure

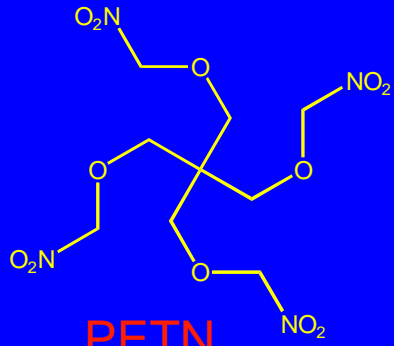
- **Produits de coupage (substances psychoactives)**
 - Caféine, procaine, phénacétine, lidocaïne, diltiazem, hydroxyzine, lévamisone
- **Diluants**
 - Mannitol, saccharose, inositol, glucose, lactose.
- **Base de données analytiques : STUPS (Système de Traitement Uniformisé des Produits Stupéfiants)**
 - Cinq laboratoires INPS (Lille, Paris, Lyon, Marseille, Toulouse), et IRCGN
 - 18 ans d'efforts : 36900 fiches, dont 12500 fiches cocaïnes.
- **Connaissances chimiques et sanitaires**
- **Aide à l'identification de nouveaux trafics (rue, grossiste, importation, etc.)**

Recherche de traces d'explosifs

- **Avant explosion**
 - A des fins de prévention (IMS)
 - Analyse devant être rapide et sûre
- **Après explosion**
 - Analyse de traces
 - Signature pour retrouver les auteurs



NG



PETN

Esters nitrés

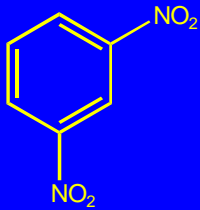


RDX

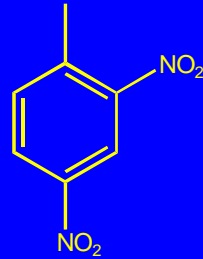


HMX

Nitramines



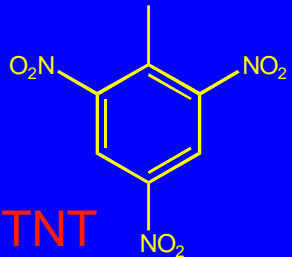
1,3-DNB



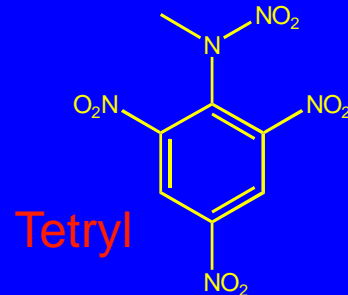
2,4-DNT



TNB

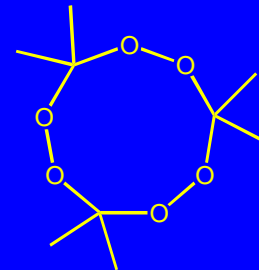


TNT

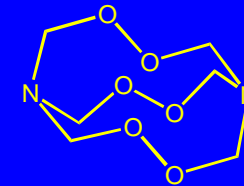


Tetryl

Nitroaromatiques



TATP



HMTD

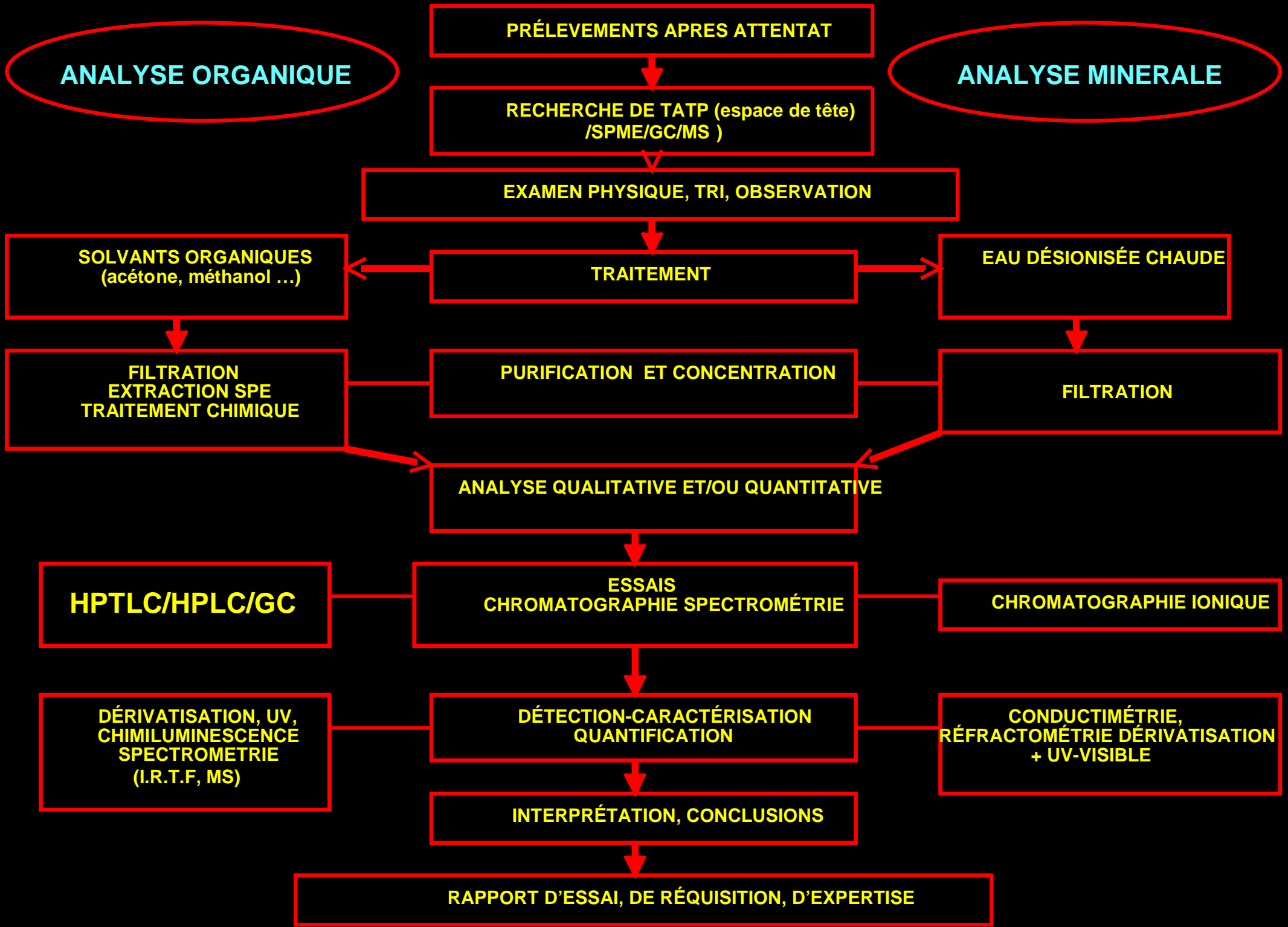
Peroxydes

Recherche de résidus d'explosifs post-explosion

8 octobre 2004

**Attentat devant l'ambassade
d'Indonésie, Paris 16^{ème}**

Véronique Eudes, Jean-Jacques Minet, Martine Barbe le Borgne, Christine Costanza, Xavier Archer. Utilisation des méthodes chromatographiques en police scientifique. Dossier, Actualité chimique, 2010.



Résultats

- **Analyse organique**
 - TATP, Fioul
- **Analyse minérale**
 - Cations : Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}
 - Anions : Cl^- , NO_3^- , SO_4^-
 - Recherche spécifique du Soufre >0

Interprétation

- **Explosif improvisé contenant une charge « artisanale » associant TATP, nitrate-fioul, Poudre Noire (mélange de nitrate de potassium, soufre et charbon de bois).**
- **Le TATP, explosif très sensible, possible comme amorçage (primaire), ou renforçateur (“booster”) et/ou partie de la charge explosive.**
- **La réaction explosive a pu être déclenchée à l’aide d’un minuteur.**

Articles reçus pour un dossier dans l'Actualité Chimique (2010)

Laboratoire central de la préfecture de police de Paris, LCPP, Paris

Véronique Eudes, Jean-Jacques Minet, Martine Barbe le Borgne, Christine Costanza, Xavier Archer

Utilisation des méthodes chromatographiques en police scientifique

IRCGN, Rosny-sous-Bois

Bertrand Frere, Gilles Bernier, Thierry Ducellier et Olivier Rigal

La caractérisation d'un tir d'arme à feu

Georges Pierrini, Bertrand Frère

Les isotopes stables au service de la justice

Bertrand Frère, Gilles Bernier, Frédéric Cottin, Aline Dalmas, Patrick Arpino

Analyse de traces de gaz lacrymogènes provenant de bombes d'auto-défense

Institut National de Police Scientifique, INPS, Ecully

Laurence Dujourdy, Fabrice Besacier, Virginie Ladroue,

La cocaïne saisie en France. Données statistiques issues de la base nationale des Laboratoires de Police Scientifique

Virginie Ladroue, Laurence Dujourdy, Fabrice Besacier

Profilage des impuretés de l'amphétamine

Philippe Marion

Un fichage chimique inattendu : l'analyse des peintures automobiles

Ecole des Sciences Criminelles, Institut de Police Scientifique, Université de Lausanne

Andy Becue

Les nanoparticules – une nouvelle arme contre le crime ?

**Remerciements aux responsables du département
Environnement-Incendies-Explosifs, et de celui de
toxicologie, ainsi qu'à tous leurs collaborateurs, de l'Institut
de Recherches Criminelles de la Gendarmerie Nationale,
Rosny-sous-Bois**