



HAL
open science

Spectrométrie de masse isotopique: principe et applications

Laurent Mazéas

► **To cite this version:**

Laurent Mazéas. Spectrométrie de masse isotopique: principe et applications. Master. France. 2018, pp.1-104. hal-04309108

HAL Id: hal-04309108

<https://hal.inrae.fr/hal-04309108>

Submitted on 27 Nov 2023

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

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

Spectrométrie de masse isotopique

principe et applications

Laurent MAZEAS

Directeur de recherche en Biogéochimie
Unité Bioprocédés au service de l'environnement
INRAE, ANTONY

INRAE

Campus université
PARIS-SACLAY

PLAN DU COURS

I. ISOTOPES STABLES: DEFINITION ET INTERET

II. LA SPECTROMETRIE DE MASSE ISOTOPIQUE

III. APPLICATIONS

DEFINITION

Isotopes:



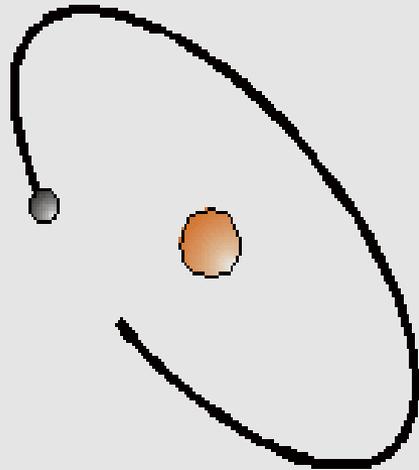
- De même numéro atomique Z

(Z = nombre de protons)

- De nombre de neutrons N (donc de nombre de masse $A = Z + N$) différent

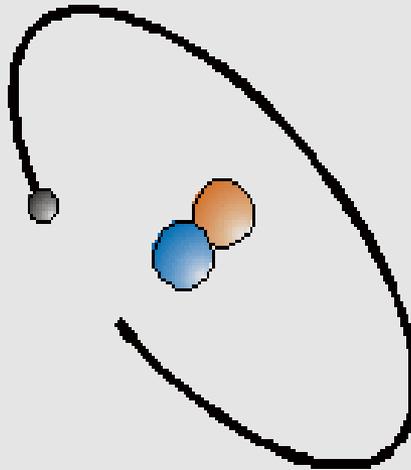
EXEMPLE DE L'HYDROGENE

${}^1\text{H}_1$



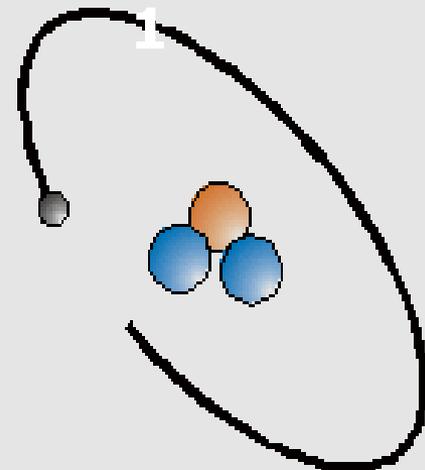
Hydrogène

${}^2\text{H}_1$

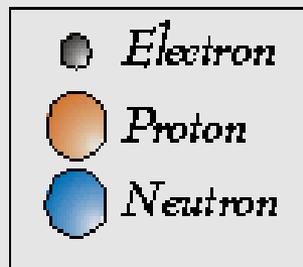


Deuterium

${}^3\text{H}$



Tritium



CAS DU CARBONE

$$A = Z + N \quad X_Z$$

Exemple: Carbone C

- . 6 protons → numéro atomique $Z = 6$
- . 6, 7, ou 8 neutrons (N)
→ Masse atomique $A = Z + N = 12, 13, \text{ ou } 14$

***Notation* : ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C**

DEUX CATEGORIES D'ISOTOPES

-Radioactifs = Se transforment en isotopes d'un autre élément

(= isotopes radiogéniques)



- Stables = Les autres

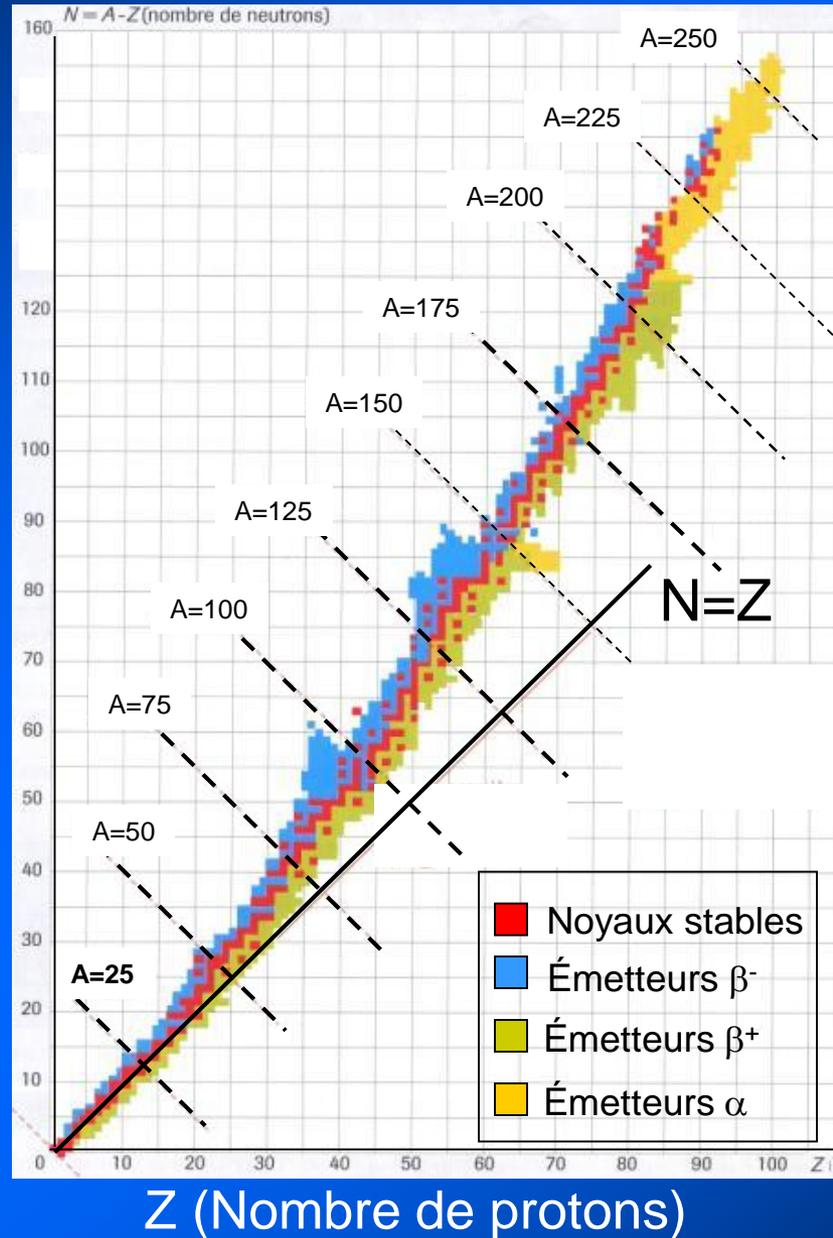
Pas de transformation en fonction du temps

Légers: $^1\text{H}, ^2\text{H}, ^{12}\text{C}, ^{13}\text{C}, ^{16}\text{O}, ^{17}\text{O}, ^{18}\text{O}, ^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}$

**Lourds: $^{63}\text{Cu}, ^{65}\text{Cu}, ^{54}\text{Fe}, ^{56}\text{Fe}, ^{57}\text{Fe}, ^{58}\text{Fe}$
 $^{66}\text{Zn}, ^{68}\text{Zn}, ^{70}\text{Zn}$**

STABILITE DES NUCLEIDES

N=A-Z (Nombre de neutrons)



^{12}C
 ^{13}C

}

Stables

Émetteur β^-

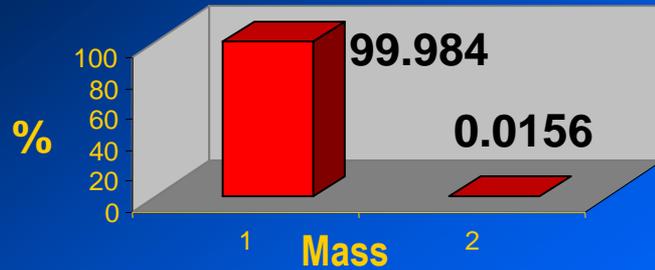


Émetteur β^+

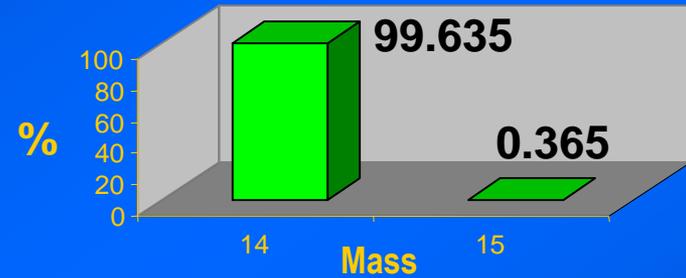


ABONDANCES NATURELLES

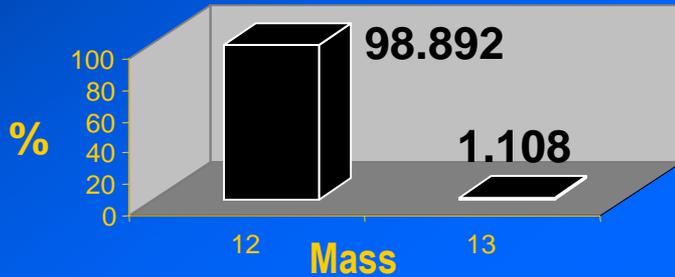
Hydrogen



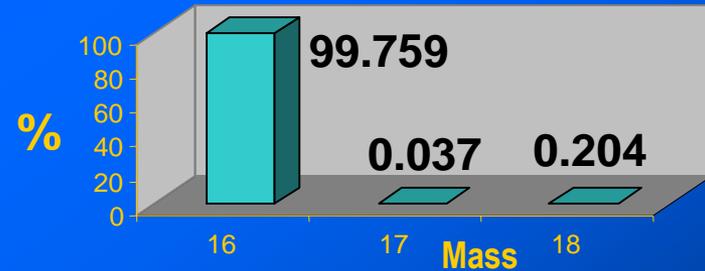
Nitrogen



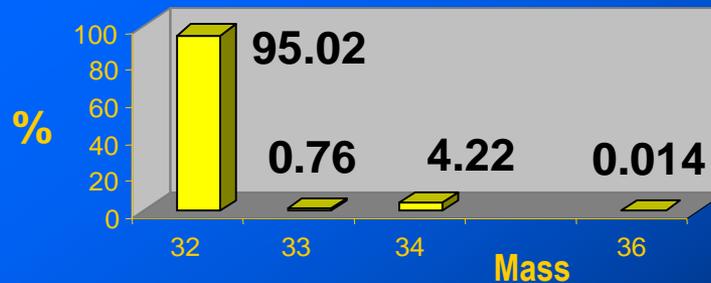
Carbon



Oxygen



Sulphur



FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

ISOTOPES:

Propriétés chimiques comparables
(structure électronique identique)

MAIS

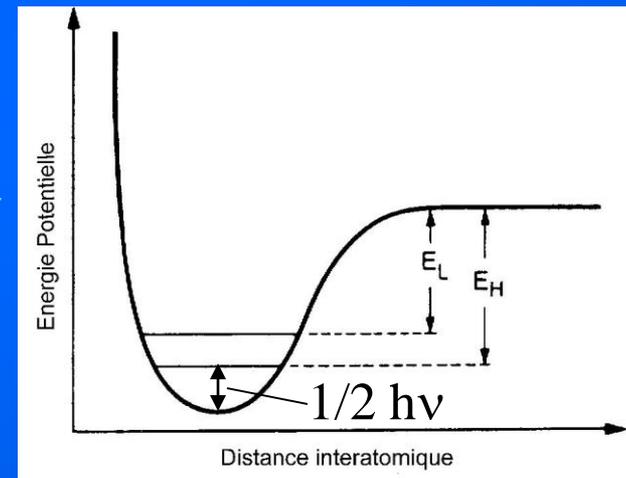
Différence de masse

Energies des liaisons \neq

Températures de fusions \neq

Viscosité \neq

Vitesses de réaction \neq



| Constantes | H ₂ ¹⁶ O | D ₂ ¹⁶ O | H ₂ ¹⁸ O |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Densité (20°C, en g cm ⁻³) | 0.9979 | 1.1051 | 1.1106 |
| Température de plus grande densité (°C) | 3.98 | 11.24 | 4.30 |
| Point de fusion (°C) | 0.00 | 3.81 | 0.28 |
| Point d'ébullition (°C) | 100.00 | 101.42 | 100.14 |
| Pression de vapeur (100°C, en Torr) | 760.00 | 721.60 | |
| Viscosité (à 20°C en centipoises) | 1.002 | 1.247 | 1.056 |

FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES

EXEMPLES DE FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES

Evaporation:

$T_{(\text{ébullition})}$: $\text{H}_2\text{O} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{D}_2\text{O} = 101.4 \text{ }^\circ\text{C}$

Evaporation préférentielle de H_2O
Condensation préférentielle de D_2O

Réaction chimique:

L'isotope léger forme des liaisons légèrement moins fortes



Les produits de la réaction seront donc enrichis en isotope légers
Les réactifs seront enrichis en isotopes lourds

LA NOTION DE COMPOSITION ISOTOPIQUE

Isotopes naturels du carbone: ^{12}C (98,89 %), ^{13}C (1,11 %), ^{14}C (10^{-10} %)

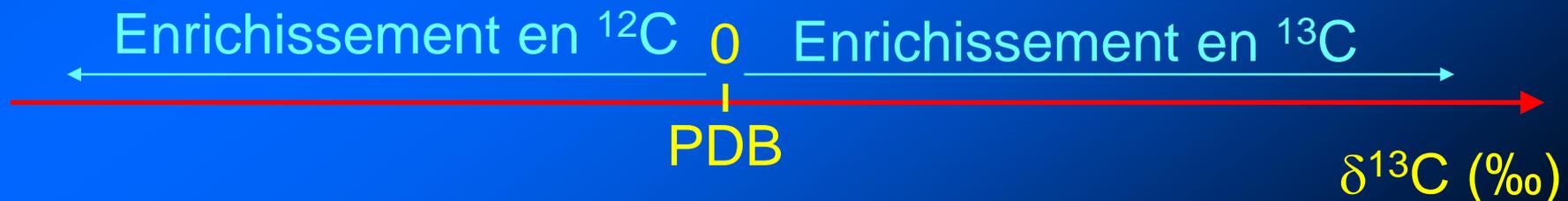
Dans la nature, faibles variations de l'ordre du ‰ du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Variations mesurées à l'aide de la composition isotopique:

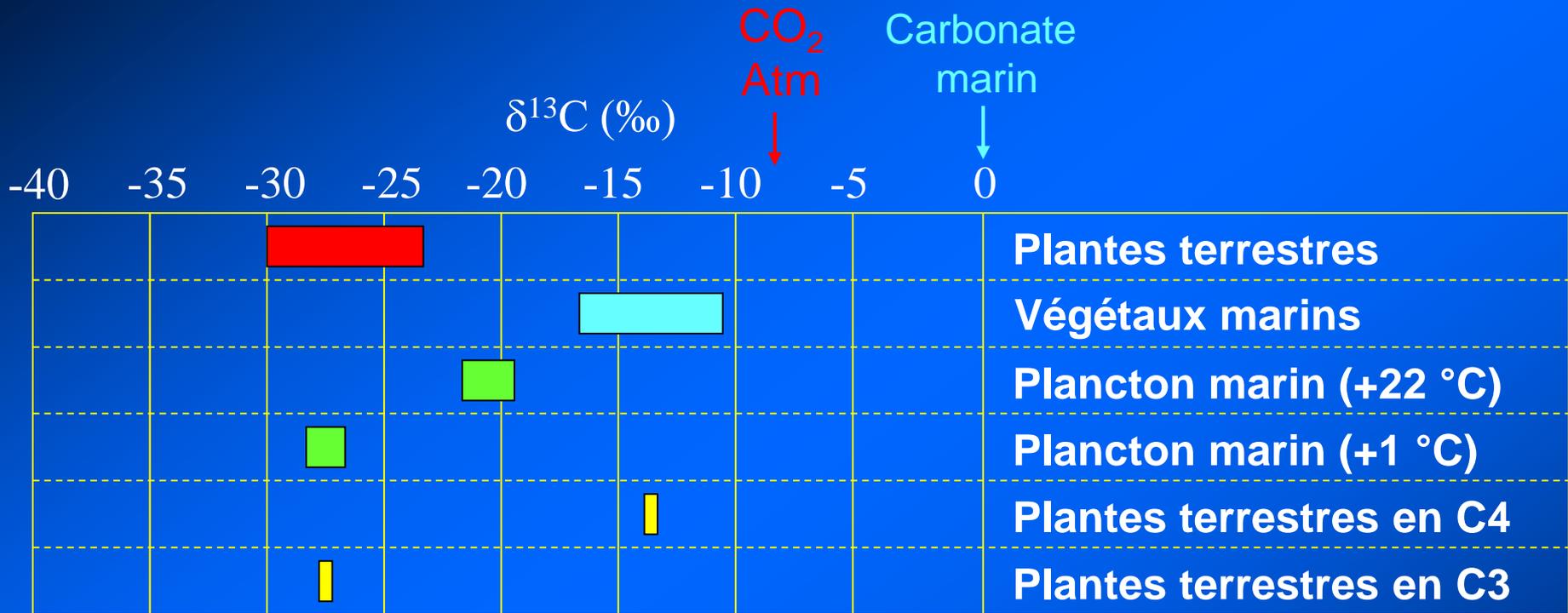
$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{R_e - R_s}{R_s} \right] \times 1000 \text{ ‰}$$

Avec $R_e = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de l'échantillon

$R_s = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du standard international (PDB)



VARIATION DU RAPPORT $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$



Le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dépend de:

- Origine du carbone source
- Conditions environnementales
- Cycle biosynthétique

DEUX TYPES D'APPLICATION

ISOTOPIE NATURELLE:

- Origine des composés
- Devenir des composés

TRACAGE ISOTOPIQUE :

Utilisation de composés artificiellement enrichis en D, ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O



Devenir des composés (transfert, dégradation...)

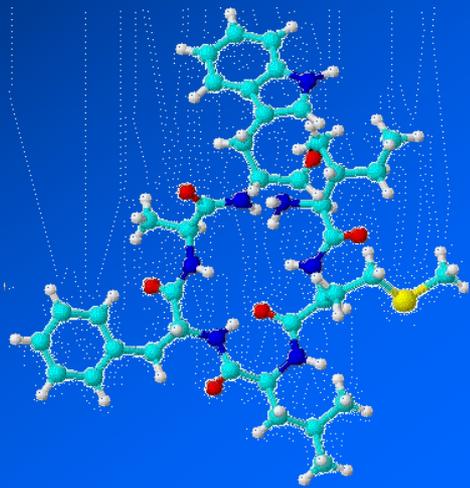
PLAN DU COURS

I. ISOTOPES STABLES: DEFINITION ET INTERET

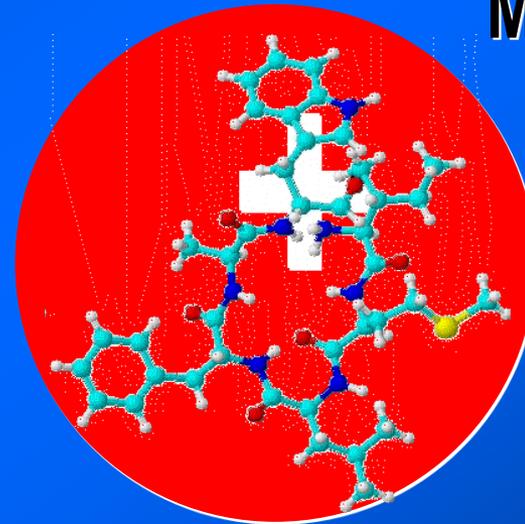
II. LA SPECTROMETRIE DE MASSE ISOTOPIQUE

III. APPLICATIONS

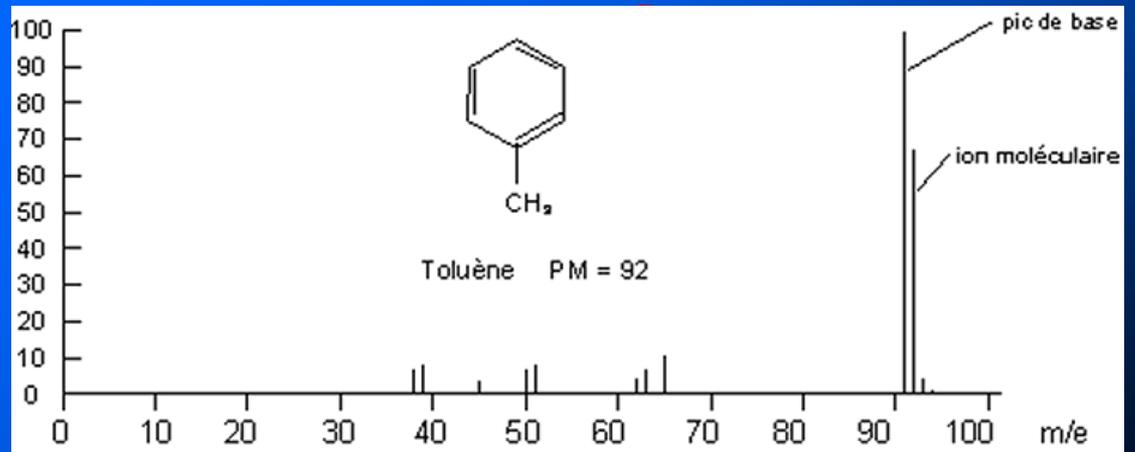
SPECTROMETRIE DE MASSE ORGANIQUE



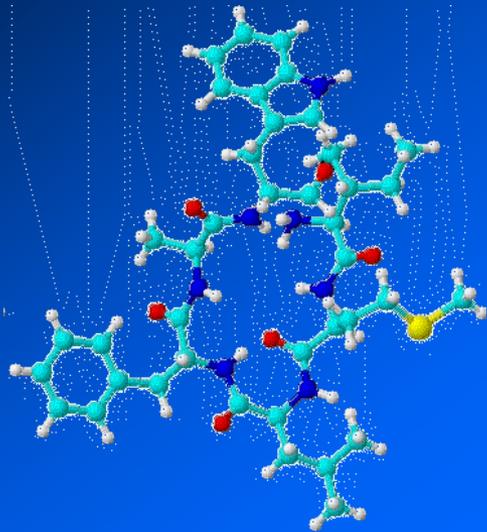
Ionisation



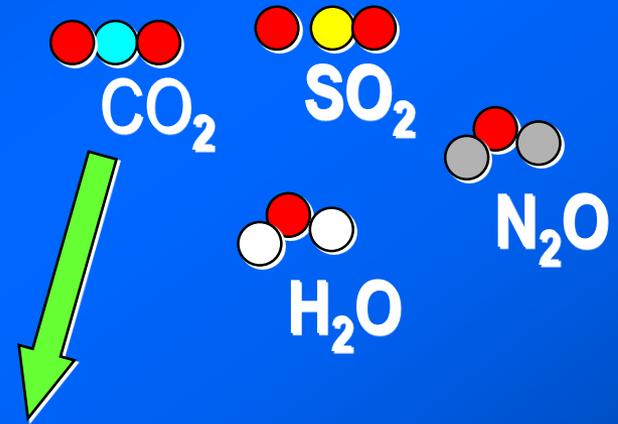
Molecular
Ion



SPECTROMETRIE DE MASSE ISOTOPIQUE



Combustion



Multiple Detectors



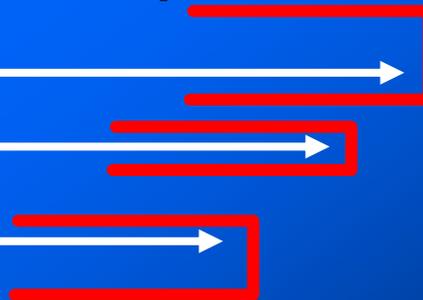
46



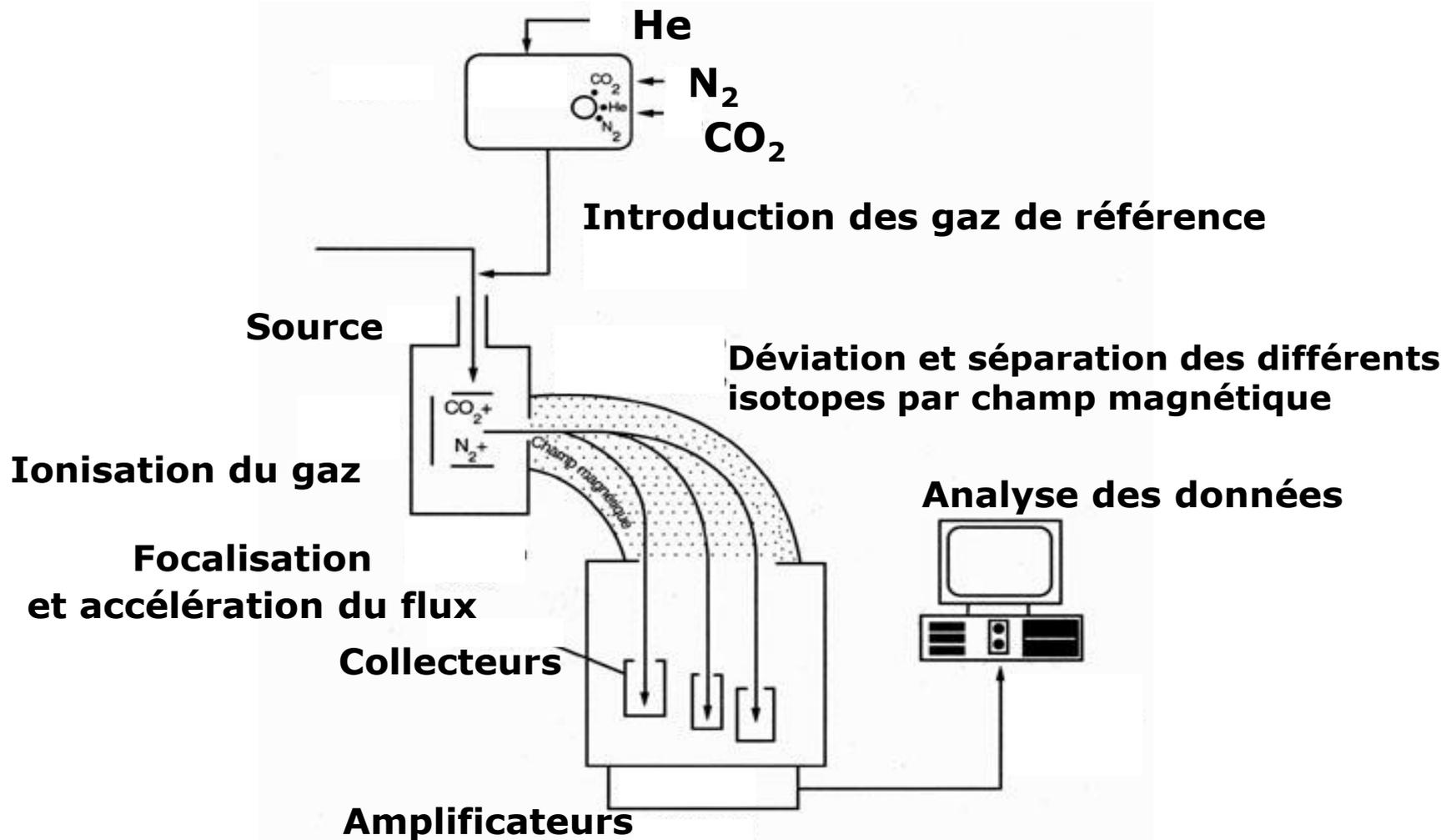
45



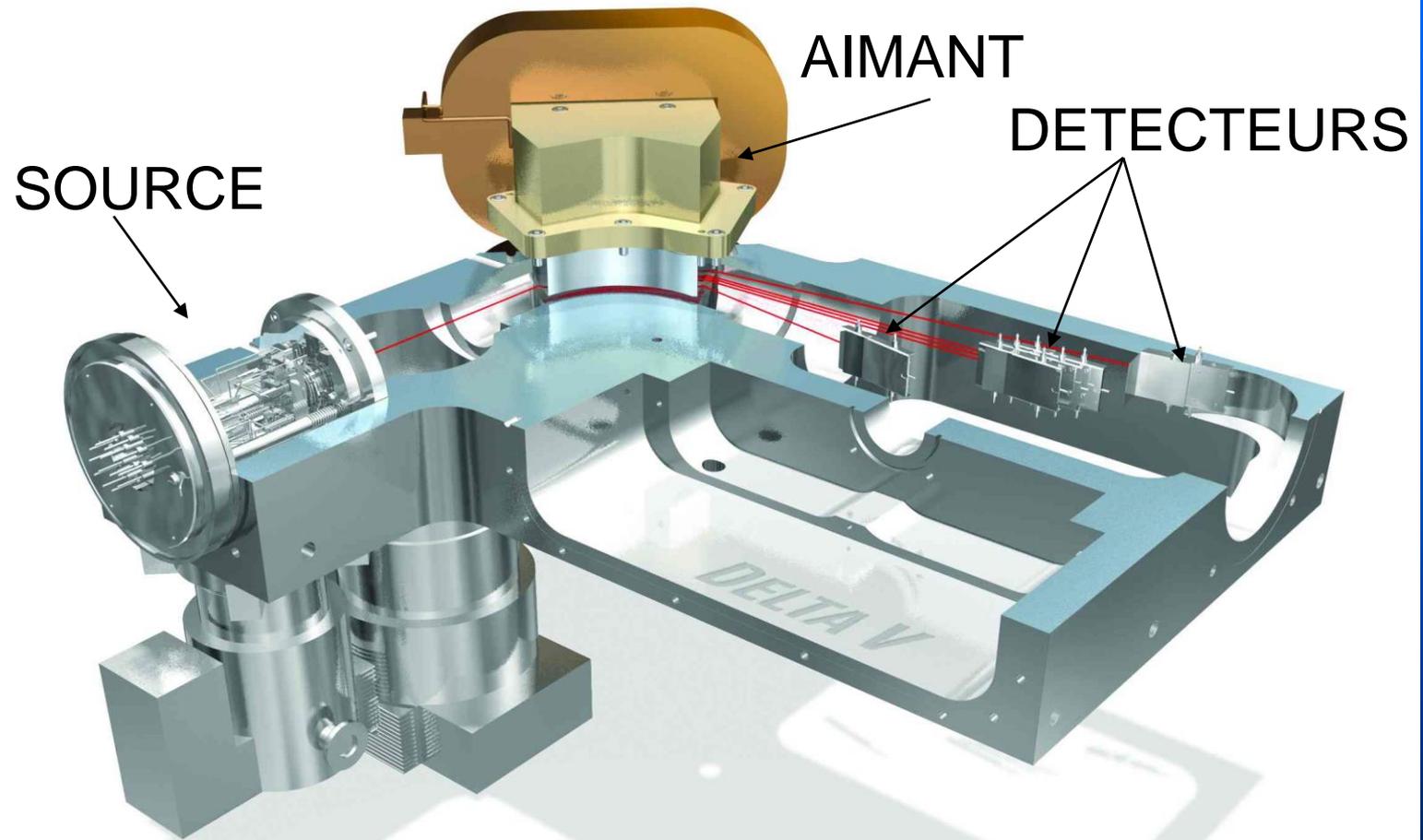
44



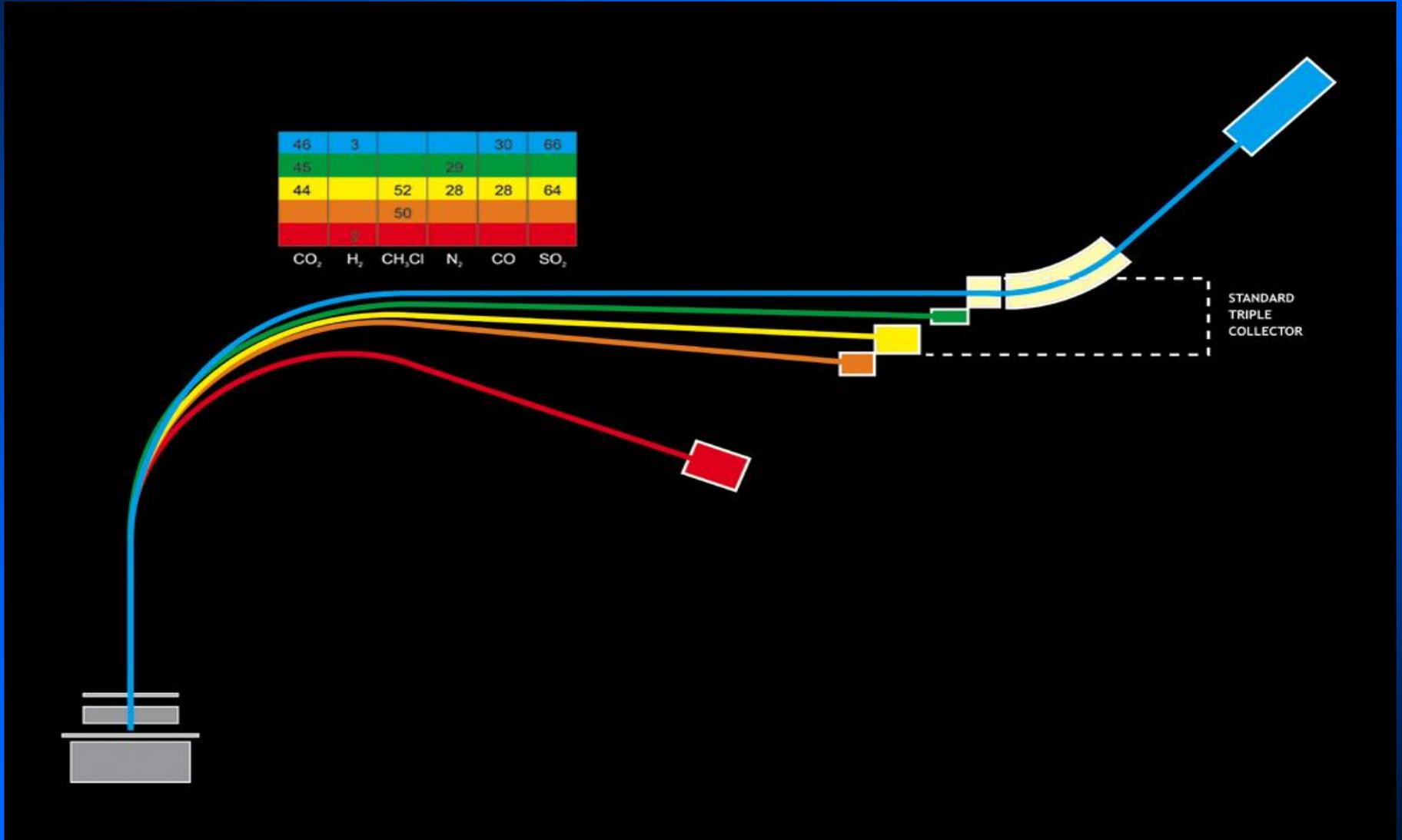
LA SPECTROMETRIE DE MASSE ISOTOPIQUE



SCHEMAS D'UN IRMS

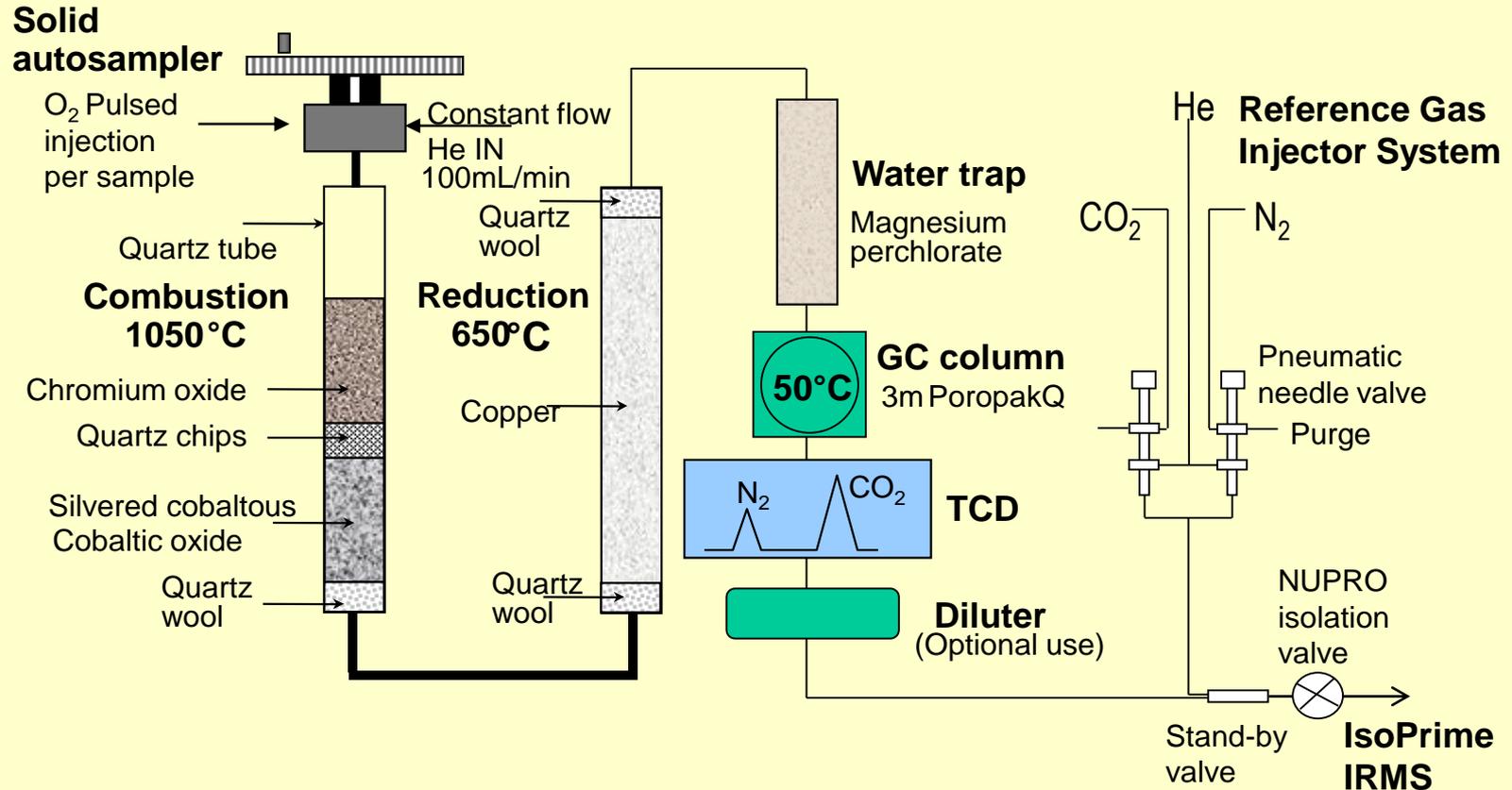


DIFFERENTES CONFIGURATIONS DES COLLECTEURS



LE COUPLAGE AVEC UN ANALYSEUR ELEMENTAIRE

EA Carbon and Nitrogen combustion - solids



Quantité de Carbone nécessaire: 50 µg

Préparation

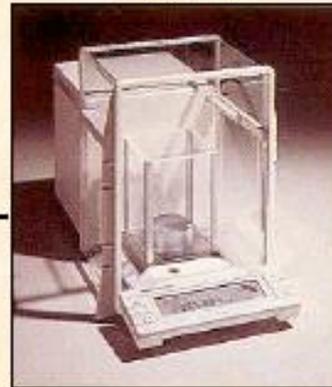


Broyage

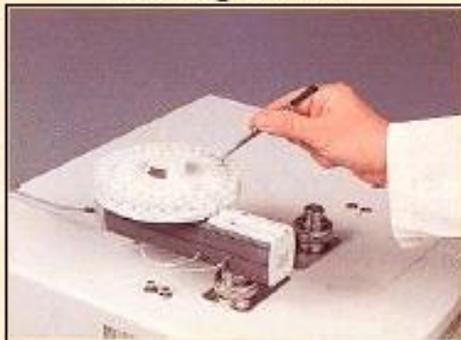
Mise en capsules



Pesée

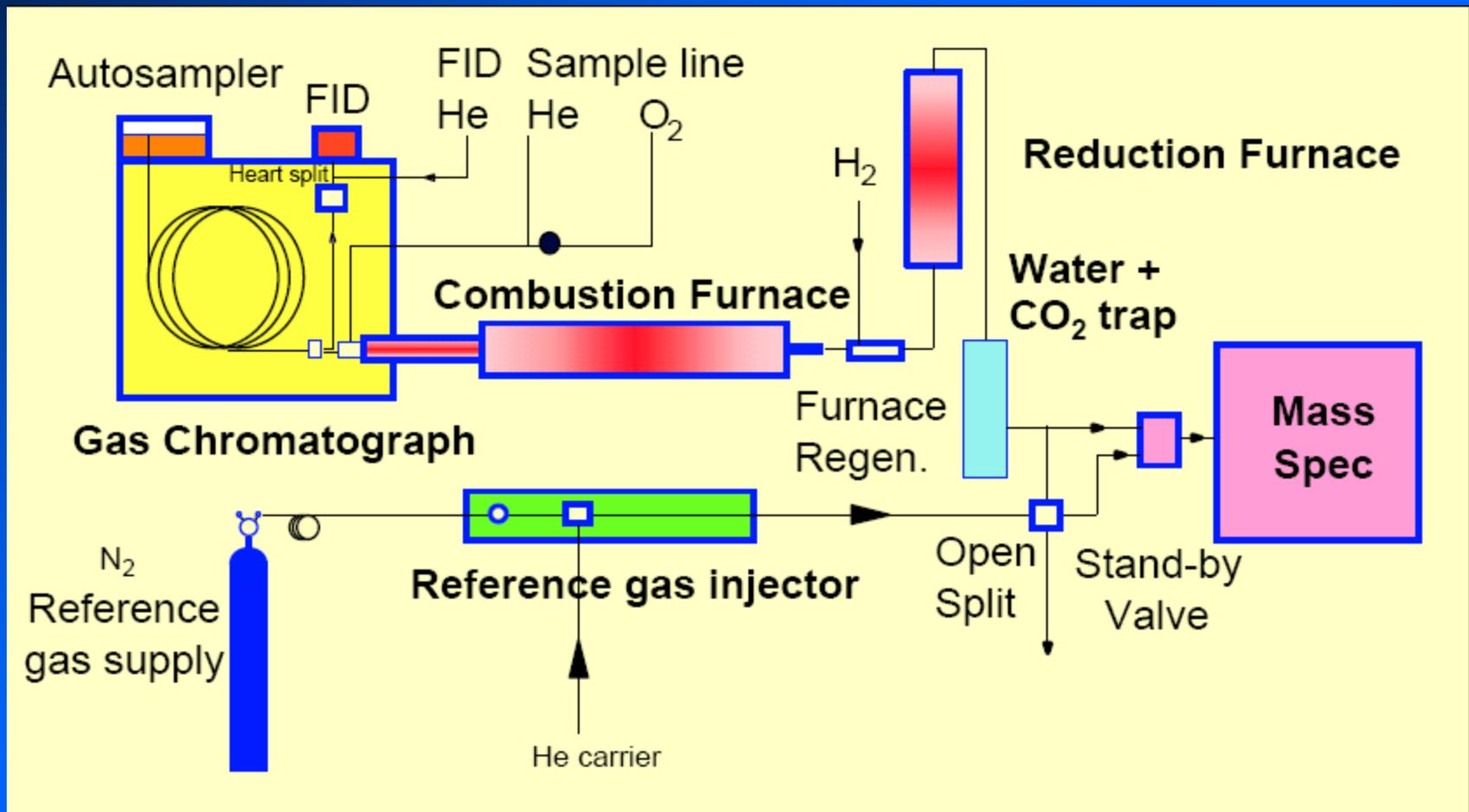


Chargement



Analyse

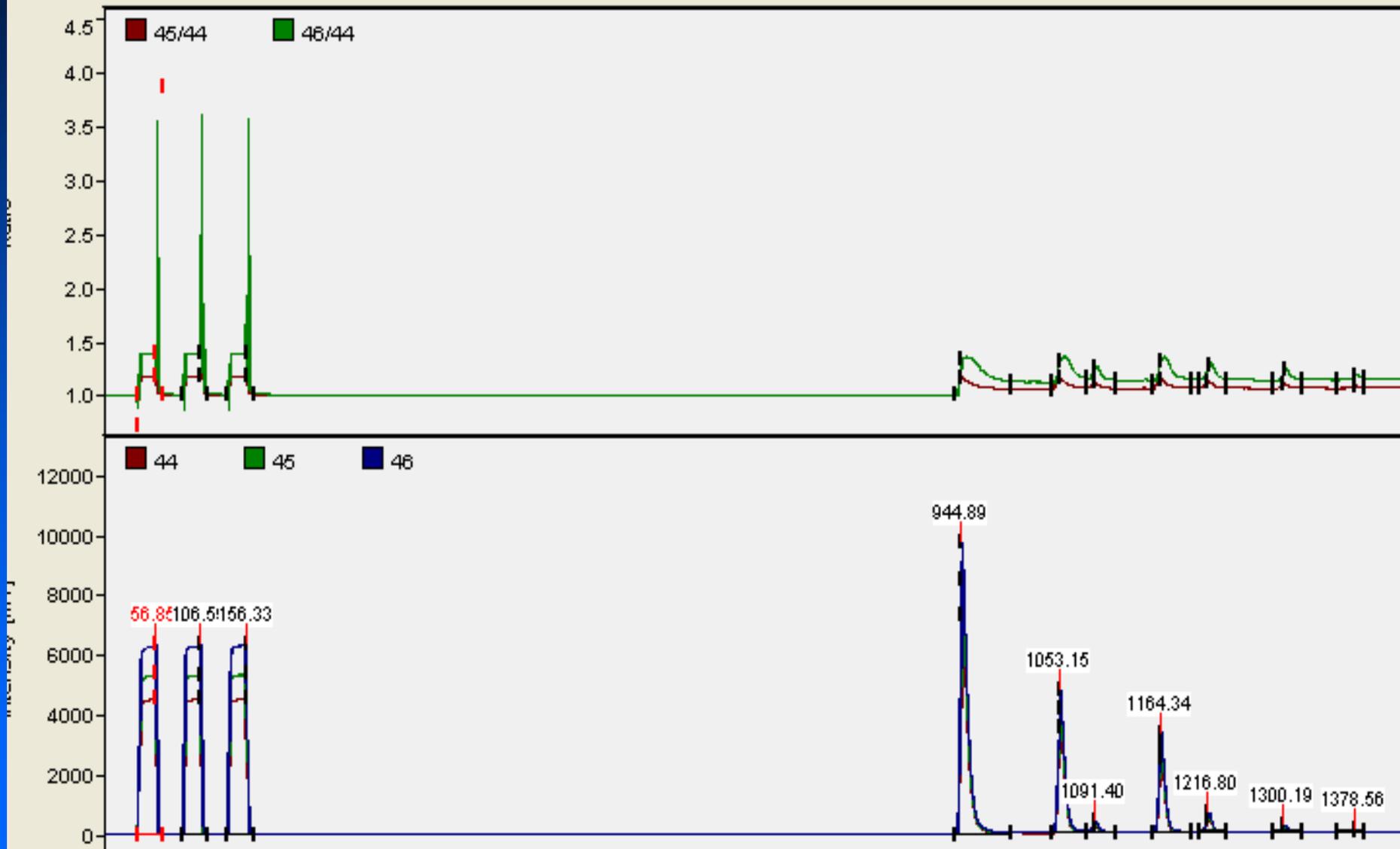
LE COUPLAGE AVEC LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE



Quantité de carbone nécessaire: 15 ng

EXEMPLE DE CHROMATOGRAMME

e Name: C:\Thermo\Isodat NT\Global\User\GC II-III Interface\Results\ACQ-Results\JGD-AGVs\Tests opti sepa pics HS\Lixi Xian7 Test 39_-0011.dxf



LE COUPLAGE AVEC LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE

Analyse des composés polaires

Analyses des biomolécules

CONSTRUCTEURS : ELEMENTAR



ISOPRIME

CONSTRUCTEURS: THERMO ELECTRON

Thermo Fisher
S C I E N T I F I C



Delta V



Le couplage GC-EA-IRMS installé à IRSTEA

Interface
de
combustion

Analyseur
élémentaire

Spectromètre
de masse
isotopique

Chromatographe
en phase gazeuse



PLAN DU COURS

I. ISOTOPES STABLES: DEFINITION ET INTERET

II. LA SPECTROMETRIE DE MASSE ISOTOPIQUE

III. APPLICATIONS

APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE ISOTOPIQUE

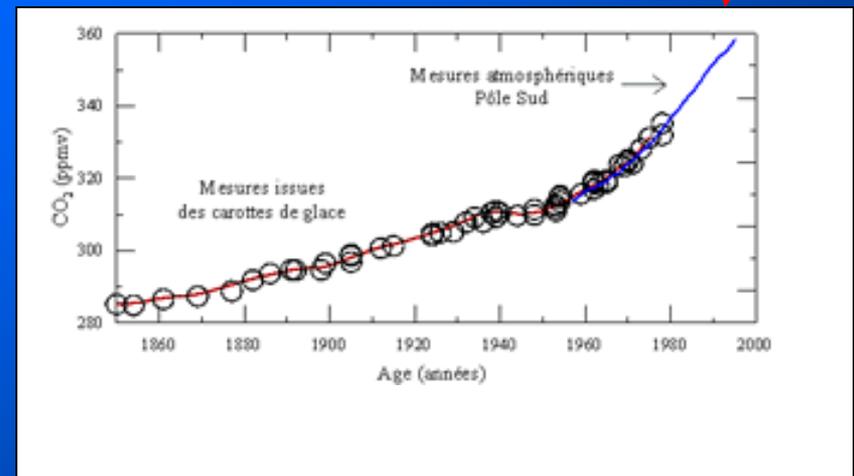
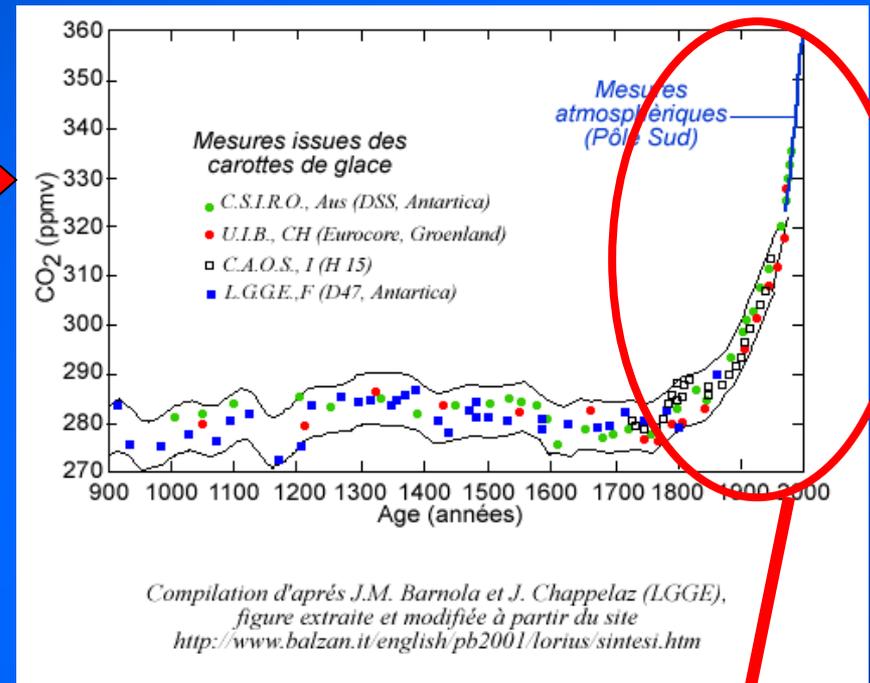
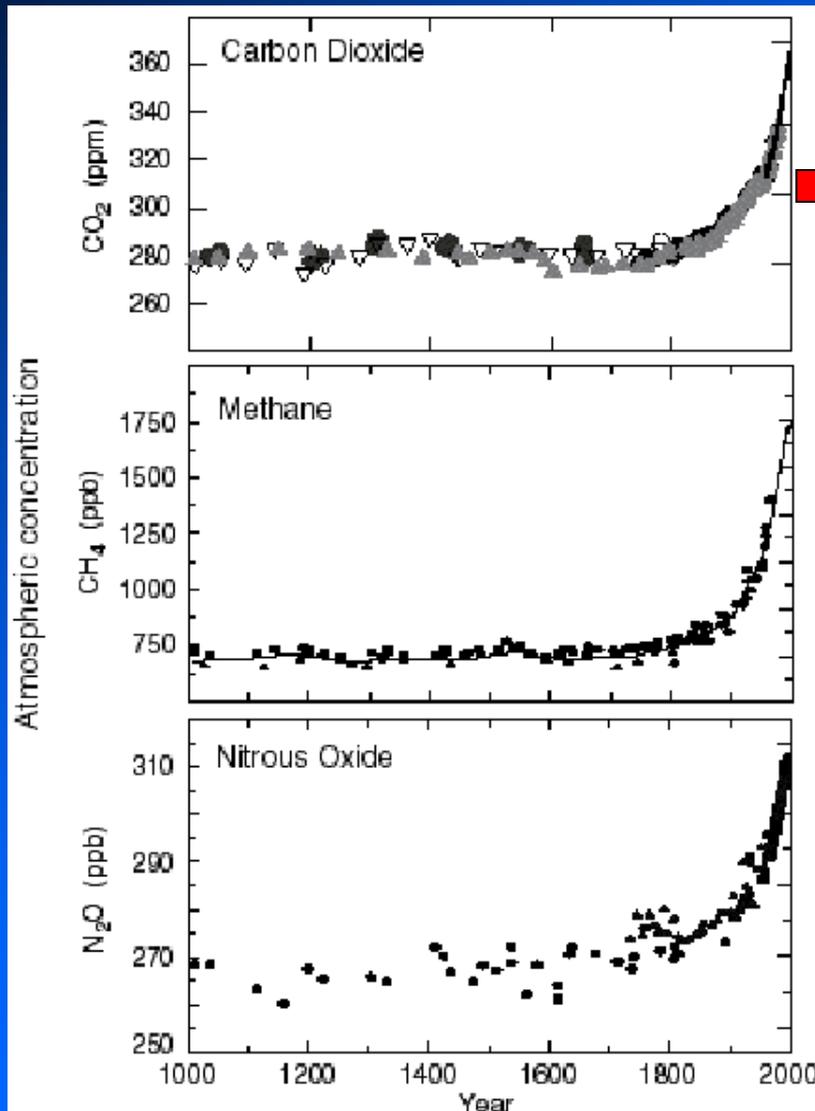


Changement Climatique

Origine des pollutions

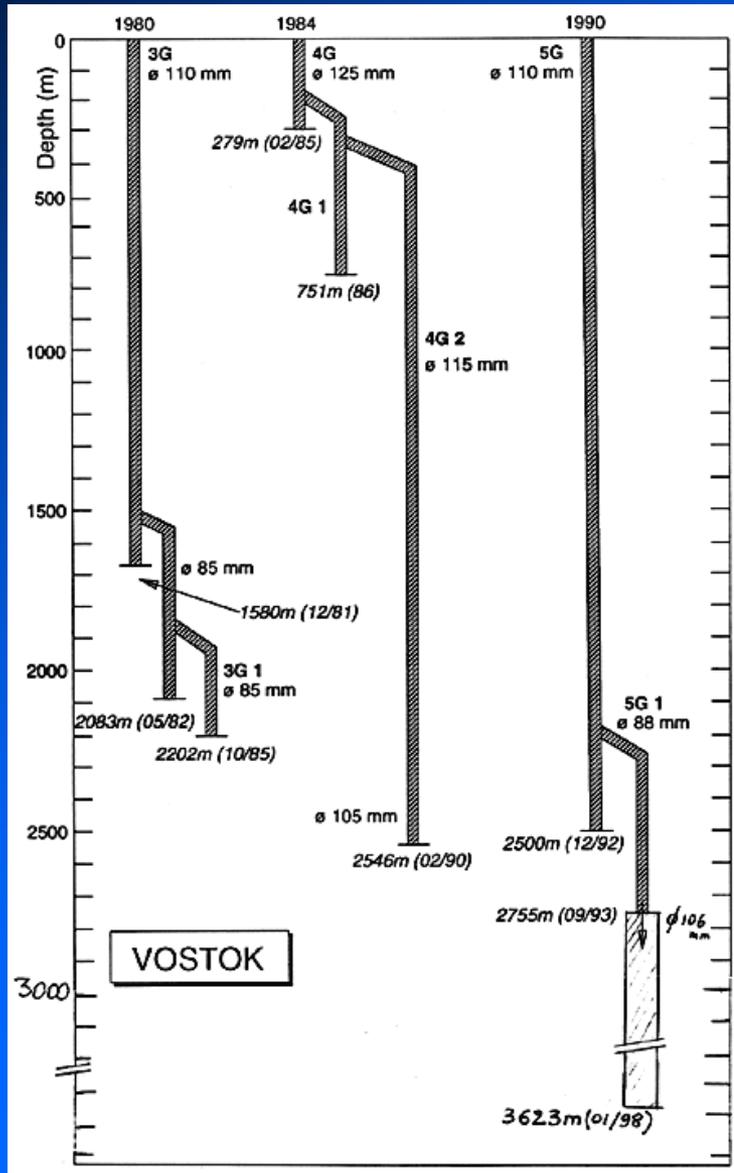
Devenir des polluants

AUGMENTATION DE LA CONCENTRATION DES GES DANS L'ATMOSPHERE

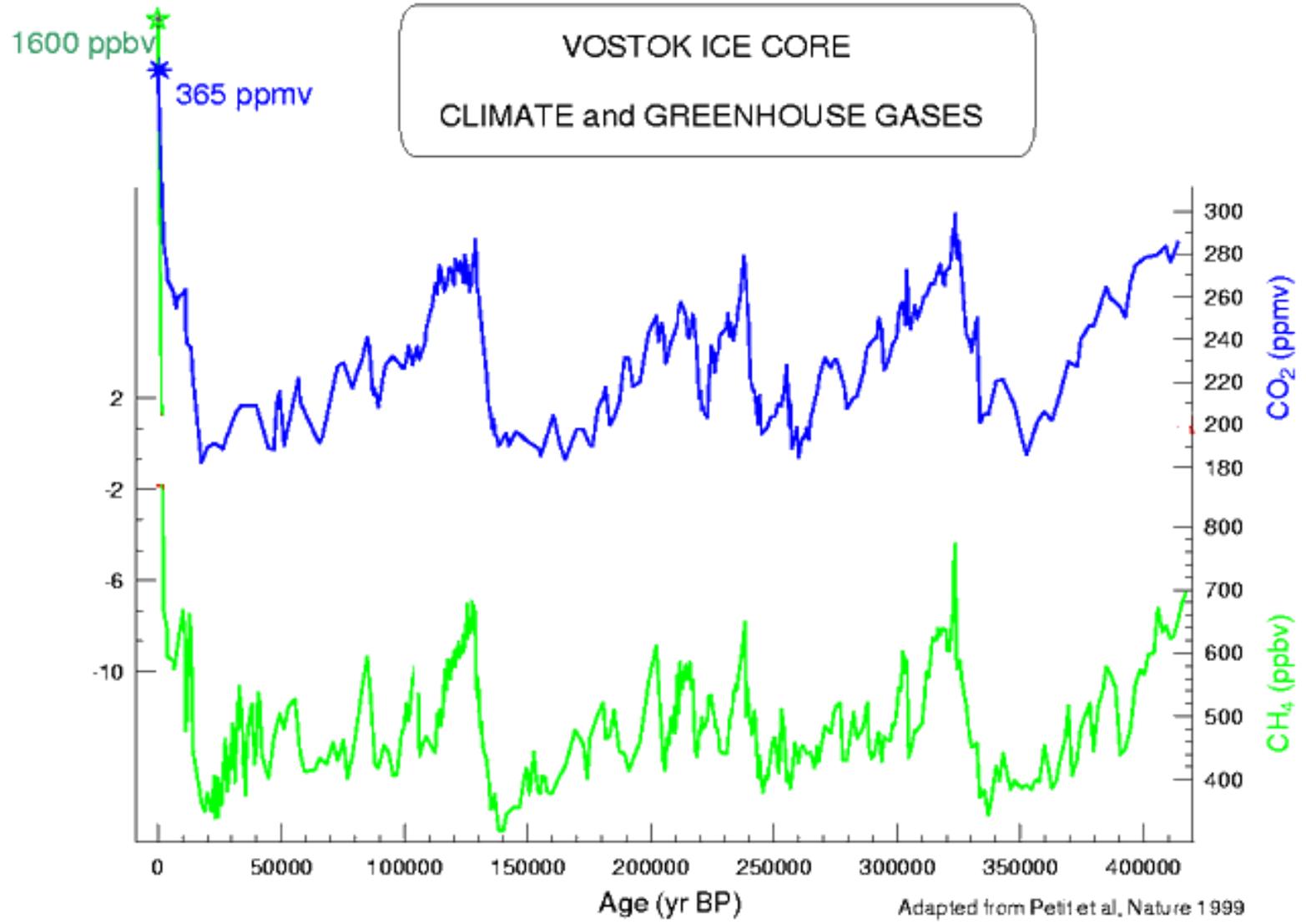


Blunier et al., 1993 ; Etheridge et al., 1996

Les glaces : archives des gaz à effet de serre



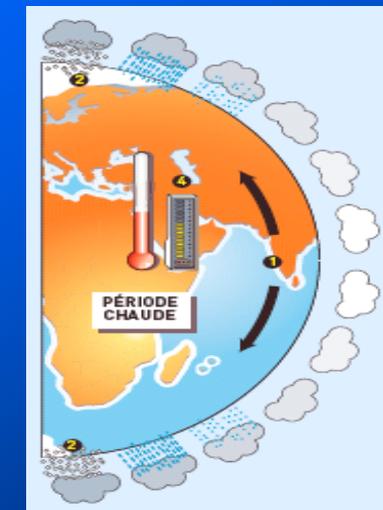
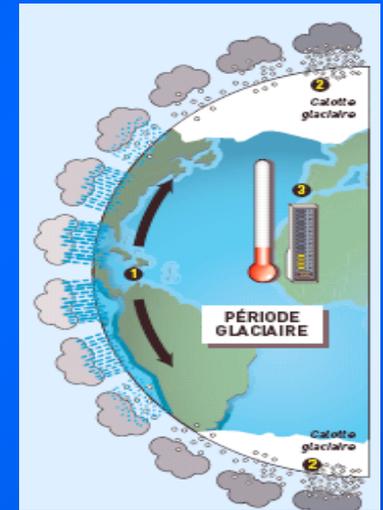
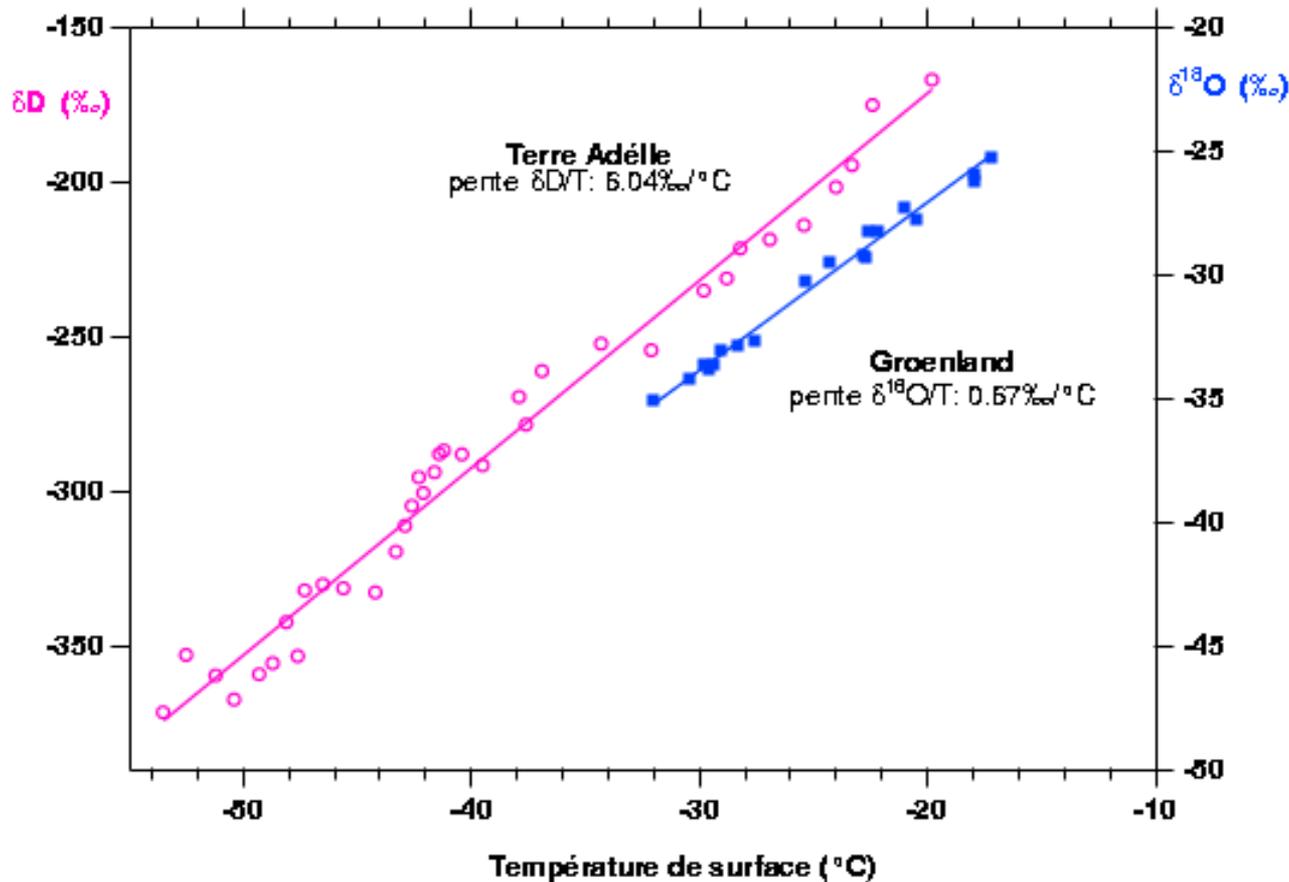
VOSTOK ICE CORE
CLIMATE and GREENHOUSE GASES



Adapted from Petit et al, Nature 1999

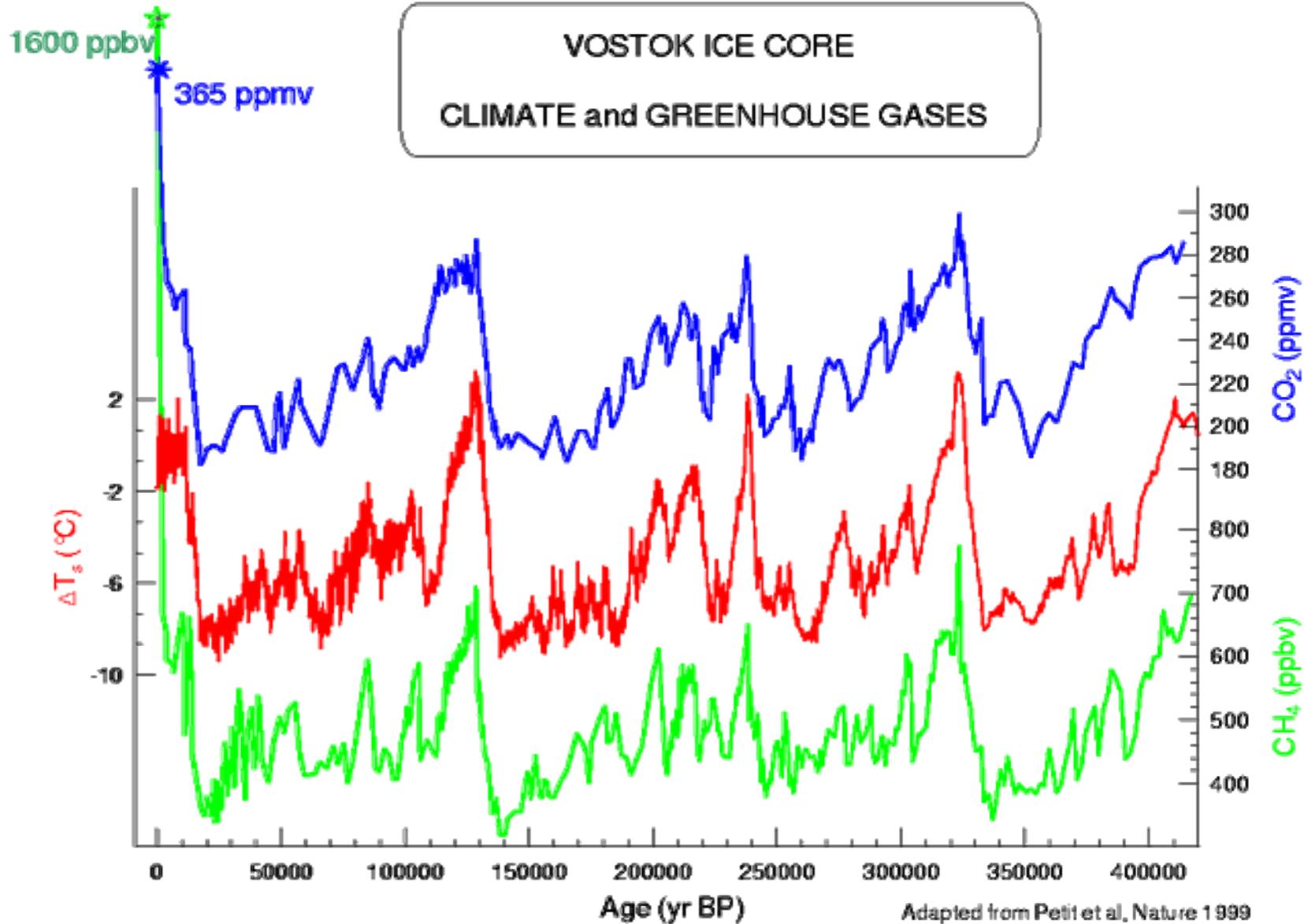
δD et $\delta^{18}O$: Thermomètre isotopique

LE THERMOMETRE ISOTOPIQUE (Jouzel et al., 1994)



Jouzel J., C. Lorius, S. Johnsen and P. Grootes, 1994 :
Climate instabilities : Greenland and Antarctic records. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*. vol. t. 319, série II, 65-77

VOSTOK ICE CORE
CLIMATE and GREENHOUSE GASES



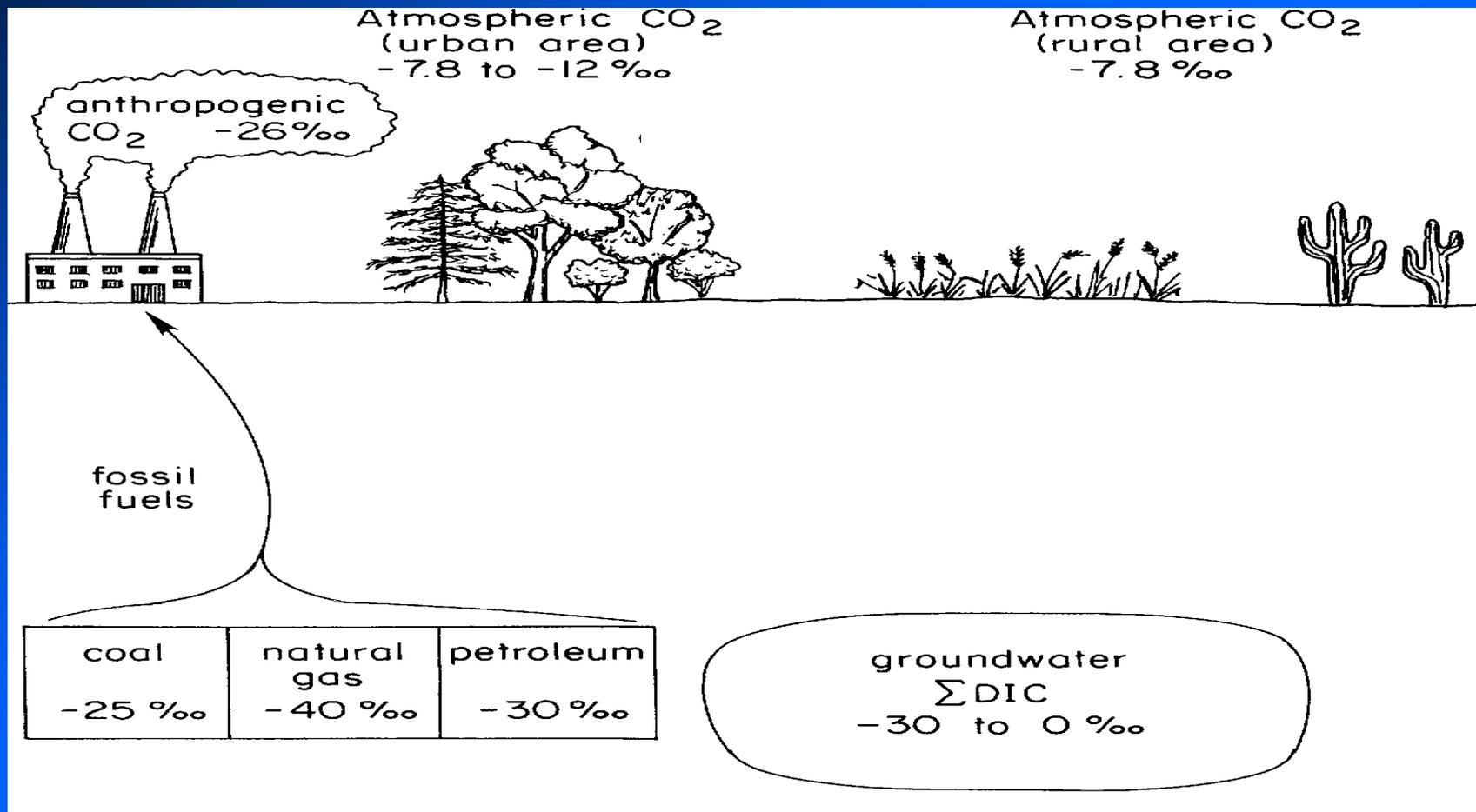
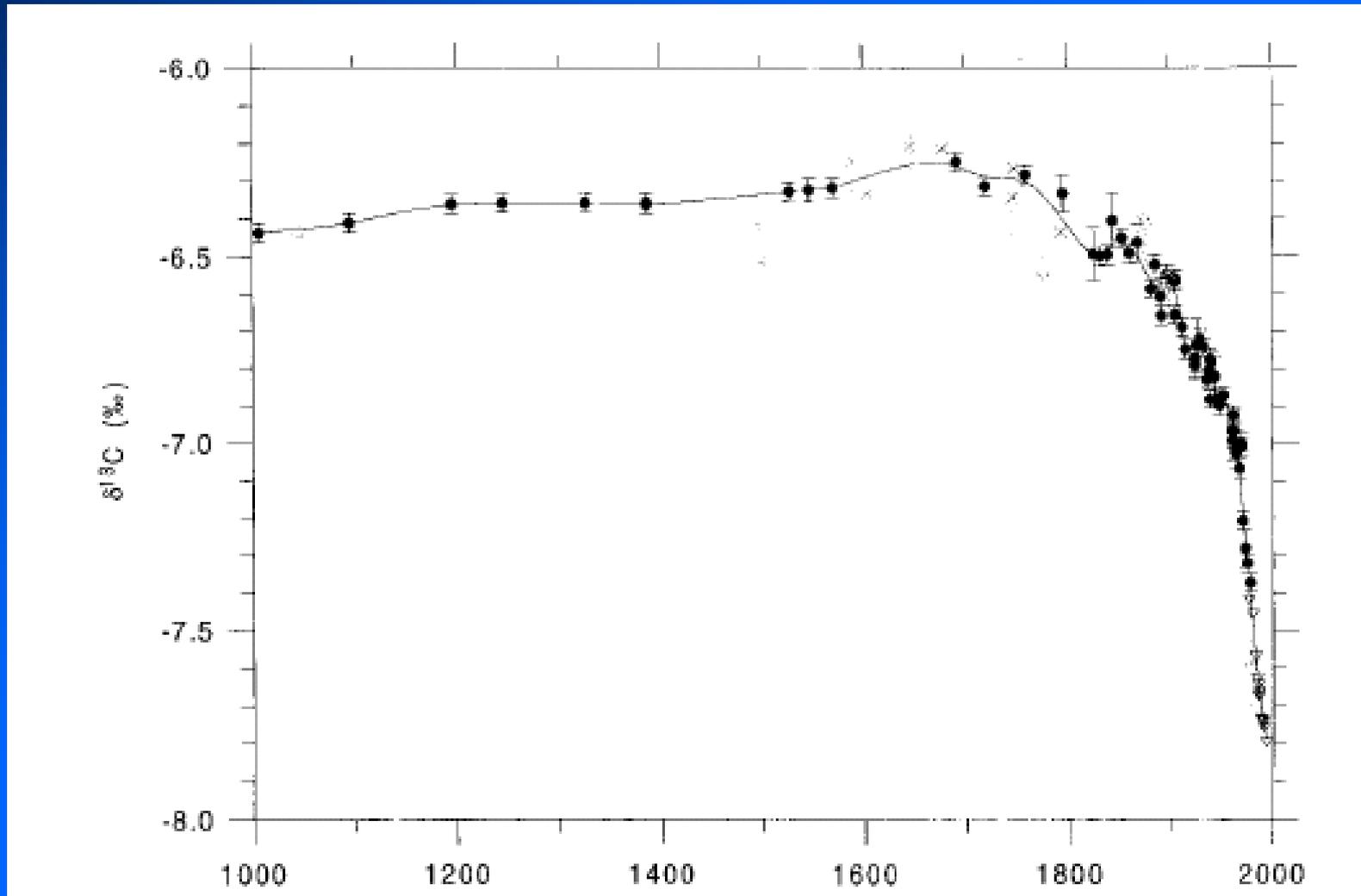


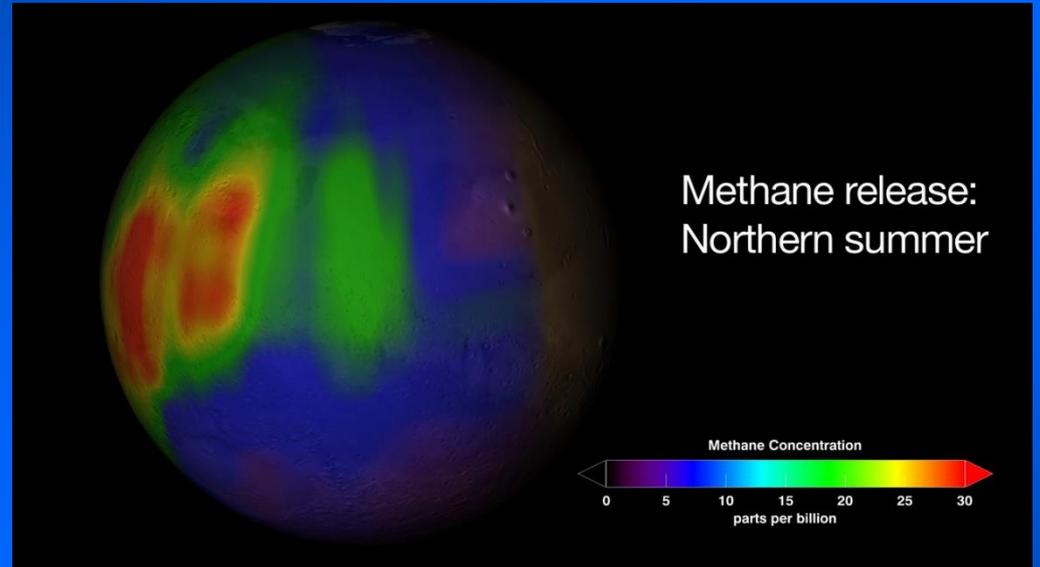
Fig. 1 Stable carbon isotope ratios of major components of terrestrial ecosystems

Evolution du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique



Fancey et al., Tellus, 1999

Du méthane sur Mars : peut-être un signe de vie



Janvier 2009: Numma et al.

Analyse isotopique du méthane
pour distinguer le méthane
thermogénique du méthane
biogénique

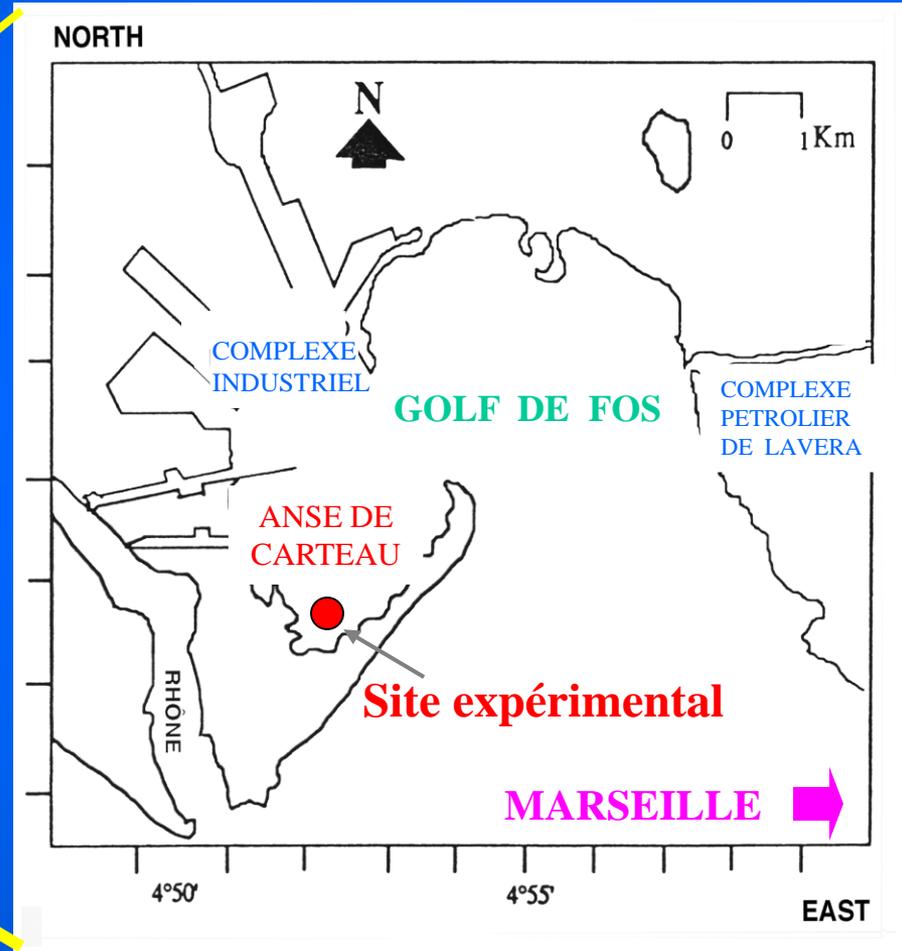
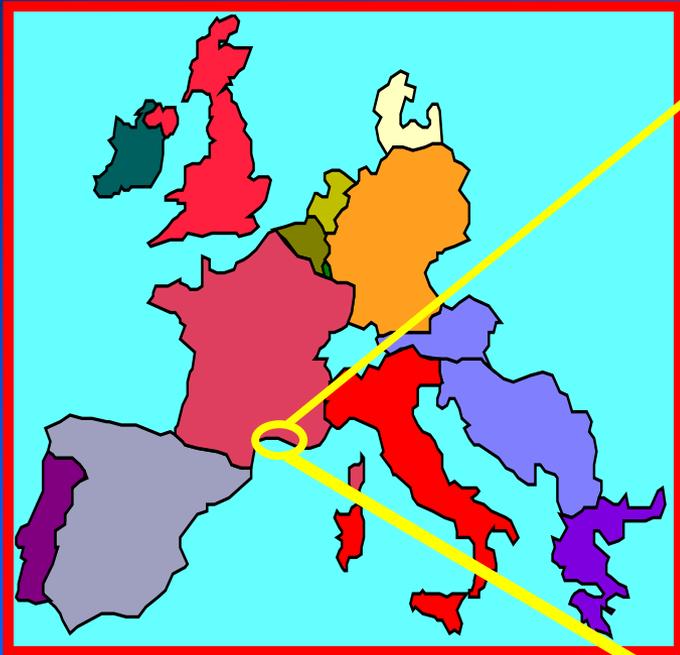


Changement Climatique

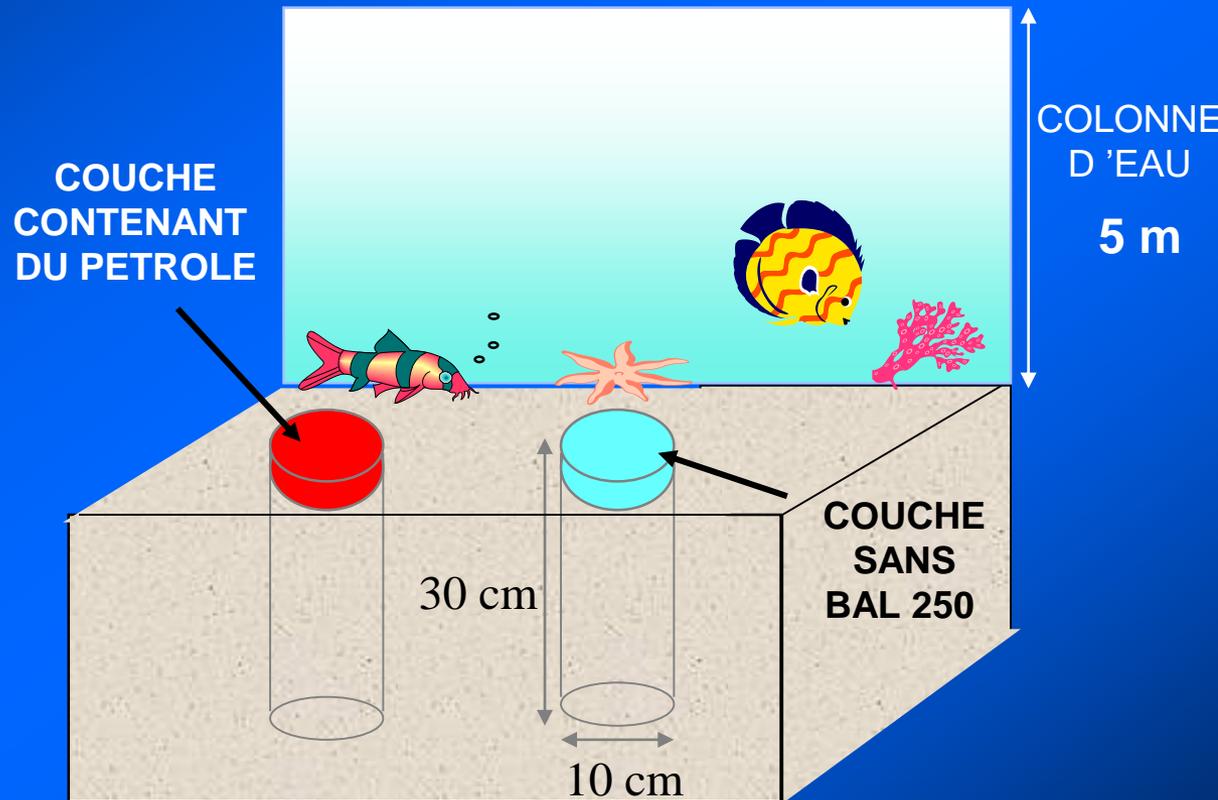
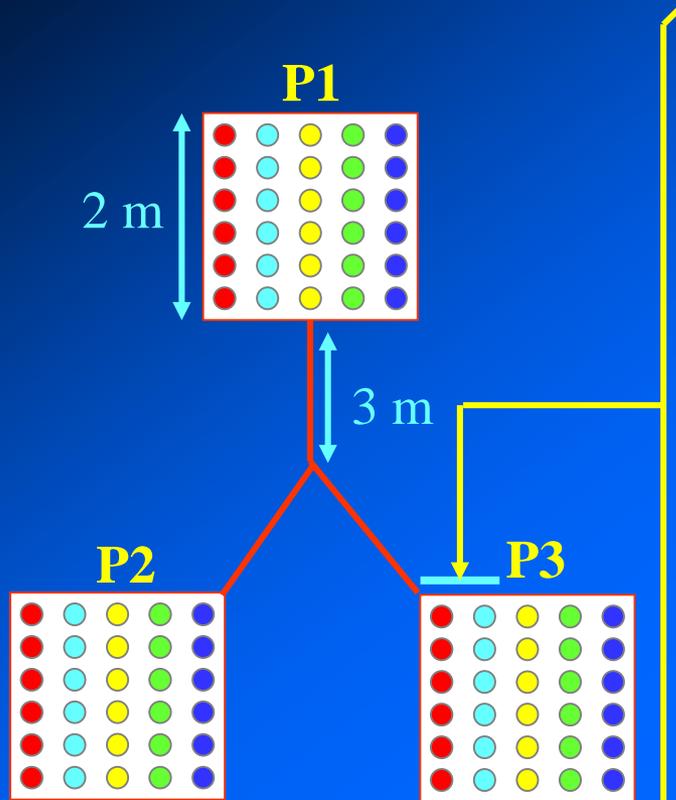
Origine des pollutions

Devenir des polluants

GDR HYCAR: SITE EXPERIMENTAL



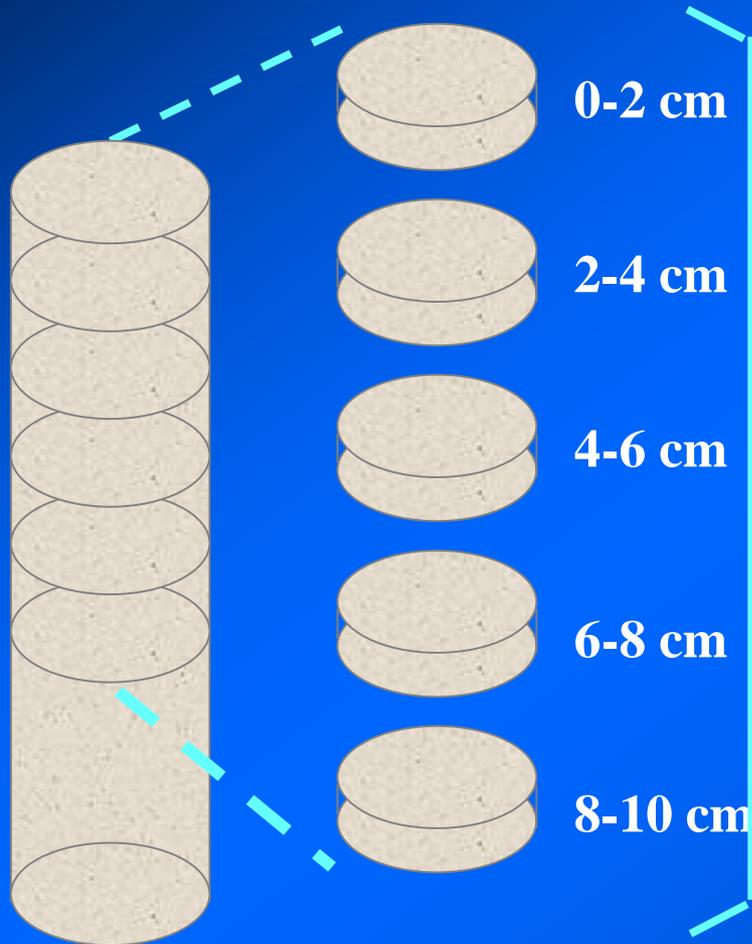
EXPERIENCE *IN-SITU* (SITE DE CARTEAU)



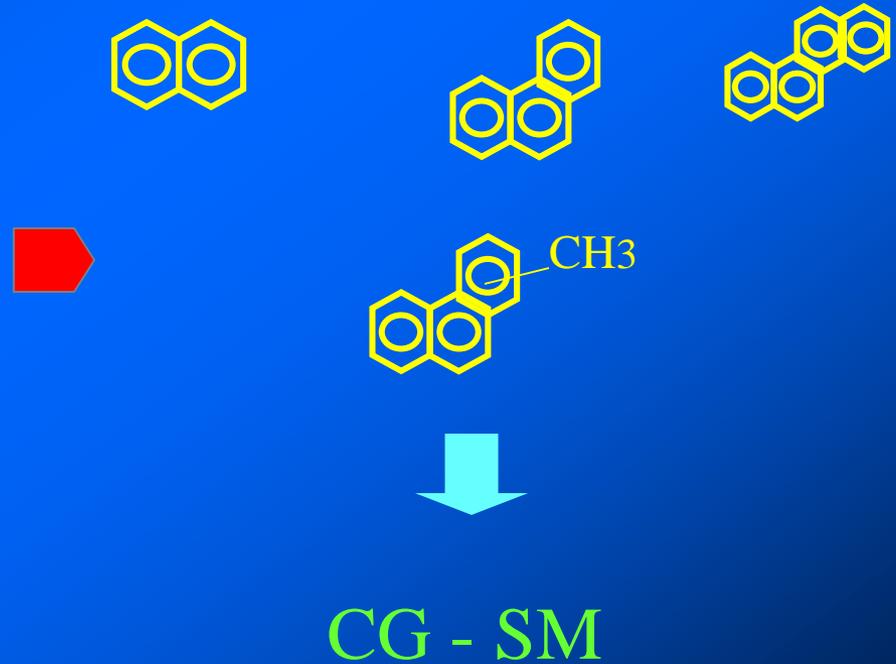
- Carottes témoins
- Carottes contaminées

➔ PRELEVEMENT DE TROIS CAROTTES TEMOINS ET CONTAMINEES TOUS LES SIX MOIS PENDANT TROIS ANS.

ECHANTILLONS ANALYSES

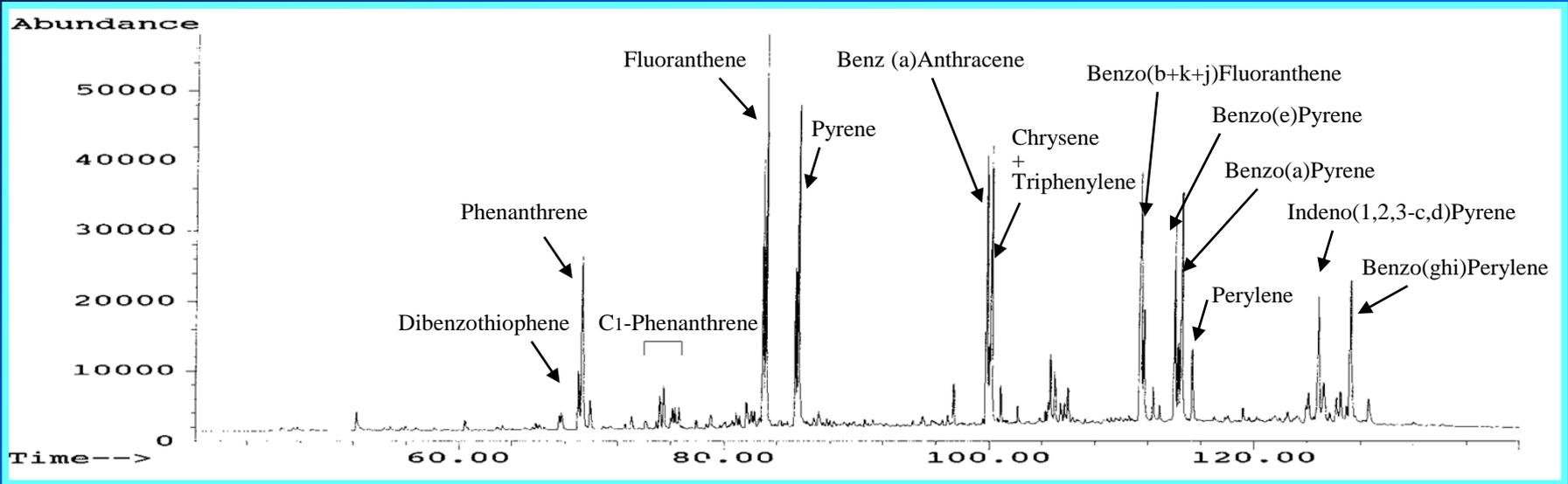


Analyse quantitative des HAP

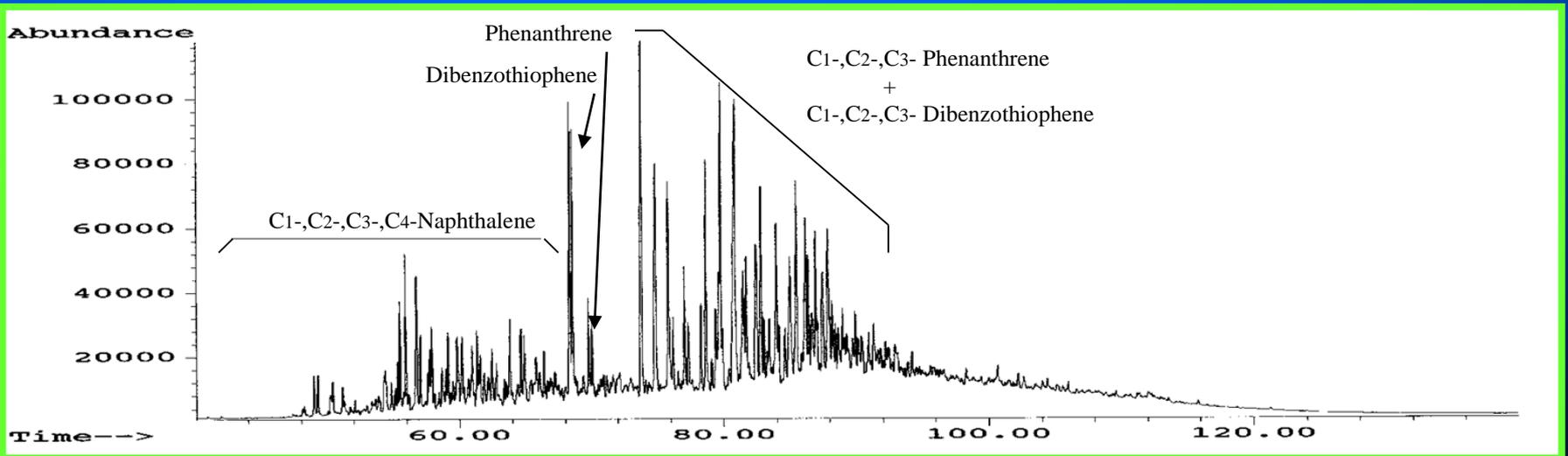


PROFILS DES FRACTIONS AROMATIQUES

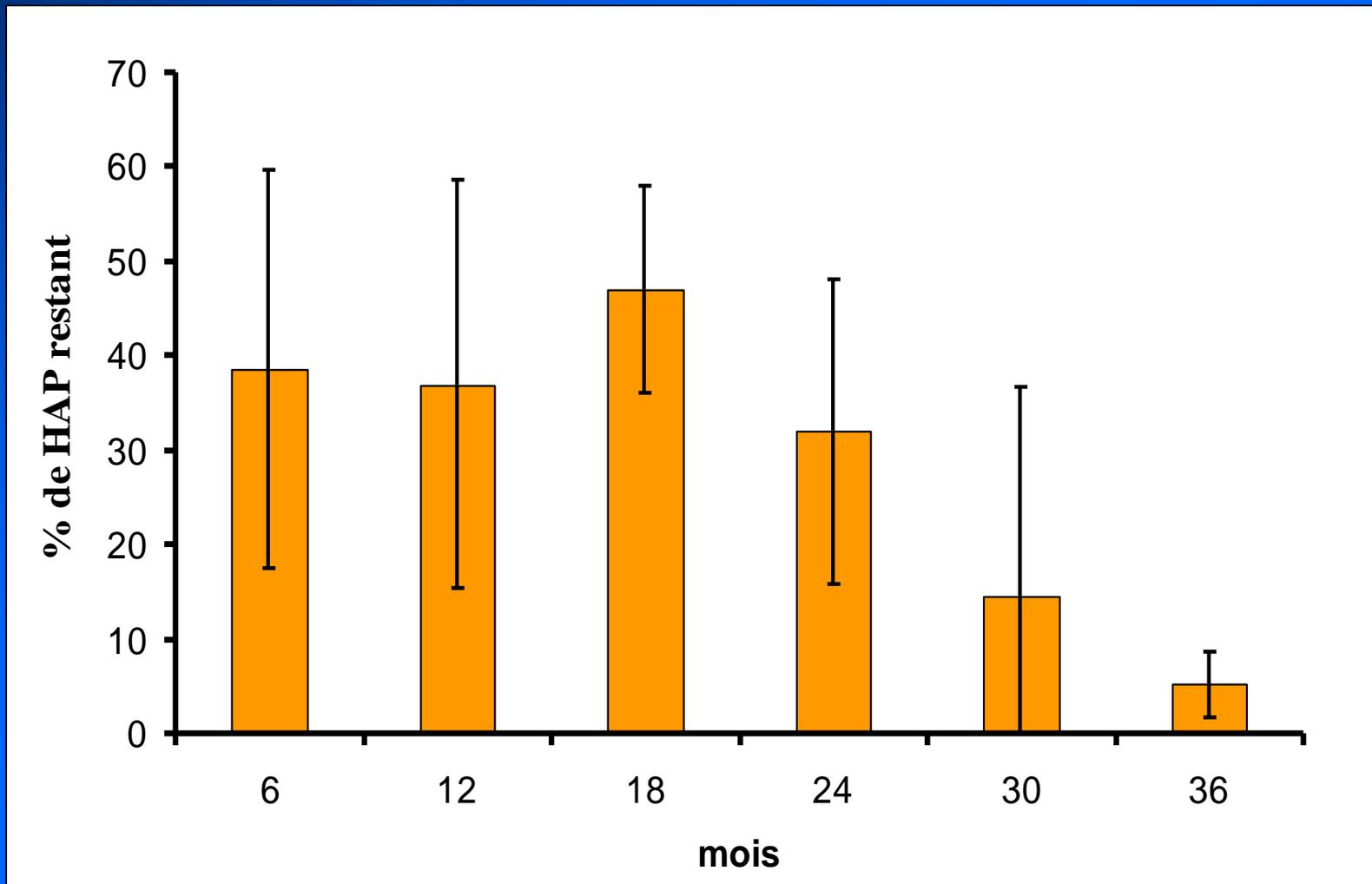
SEDIMENT TEMOIN



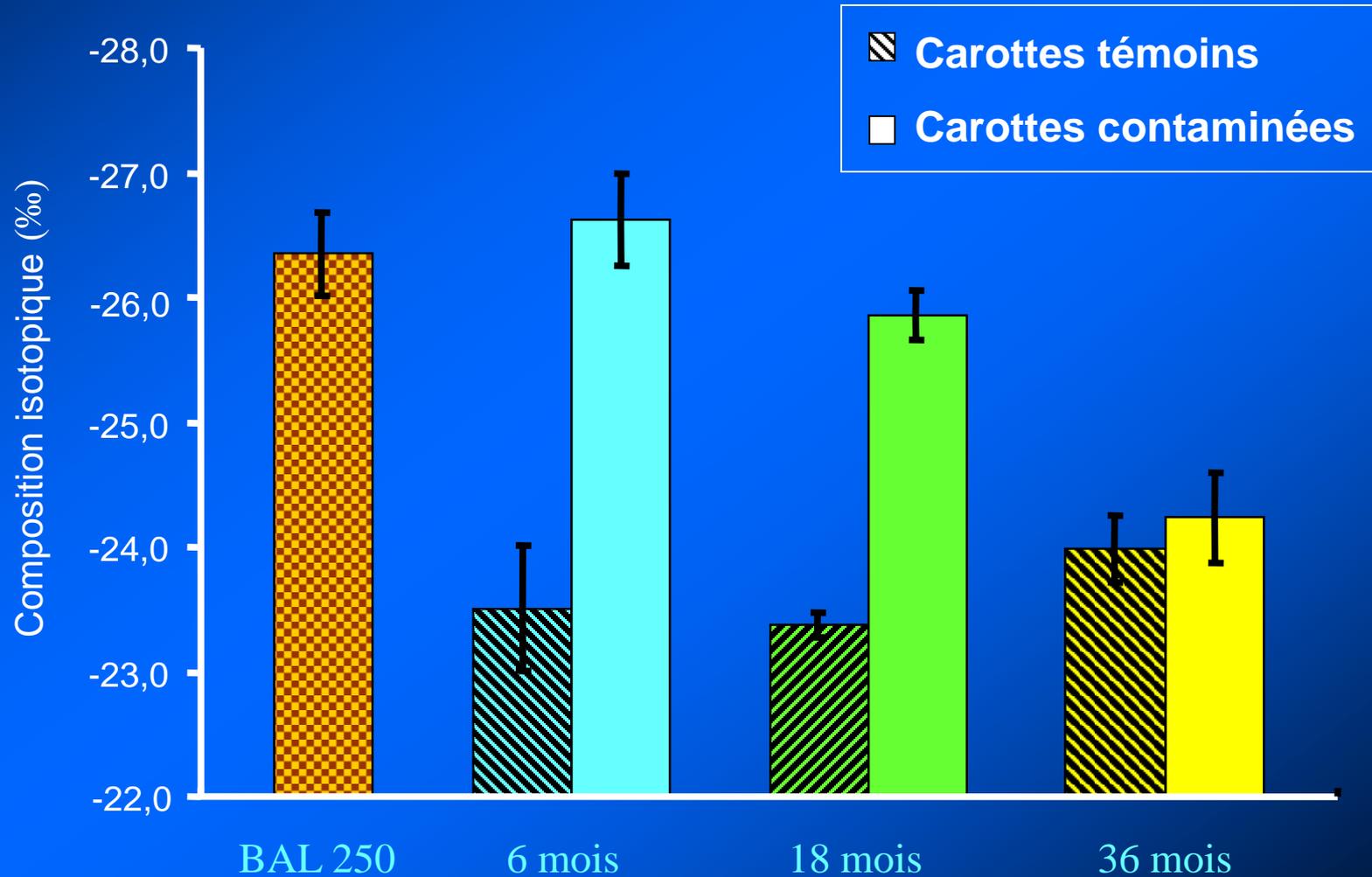
SEDIMENT CONTAMINE PAR LE BAL 250



DEVENIR DES HAP PETROLIERS



EVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES METHYLPHENANTHRENES



CALCUL DU % DE C₁-P D'ORIGINE PETROLIERE



Si x est le % de C₁-P d'origine pétrolière (bal 250)
et y le % de C₁-P autochtone

$$\text{On a } \begin{cases} x \times \delta^{13}\text{C}_{\text{Pet}} + y \times \delta^{13}\text{C}_{\text{Tem}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{conta}} \\ x + y = 1 \end{cases}$$

A 18 mois le % de C₁-P d'origine pétrolière est de 83 %

A 36 mois le % de C₁-P d'origine pétrolière est de 5 %

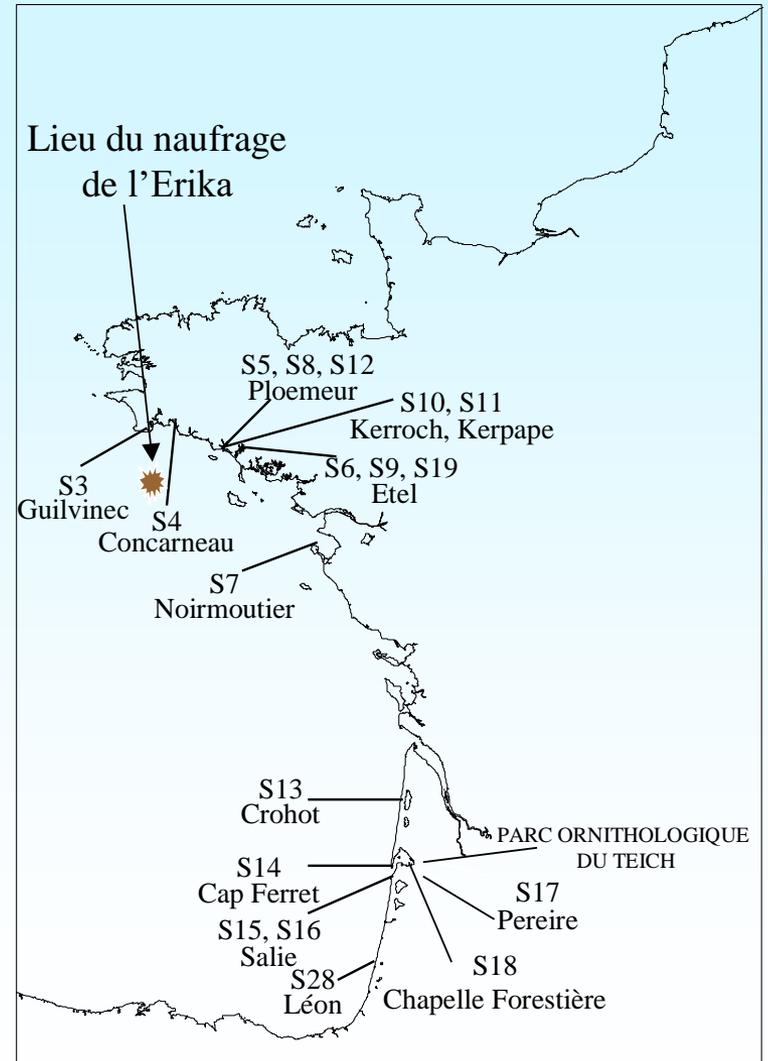
ECHANTILLONS COLLECTES APRES LA MAREE NOIRE DE L'ERIKA

Pétrole transporté par le pétrolier Erika (S1)

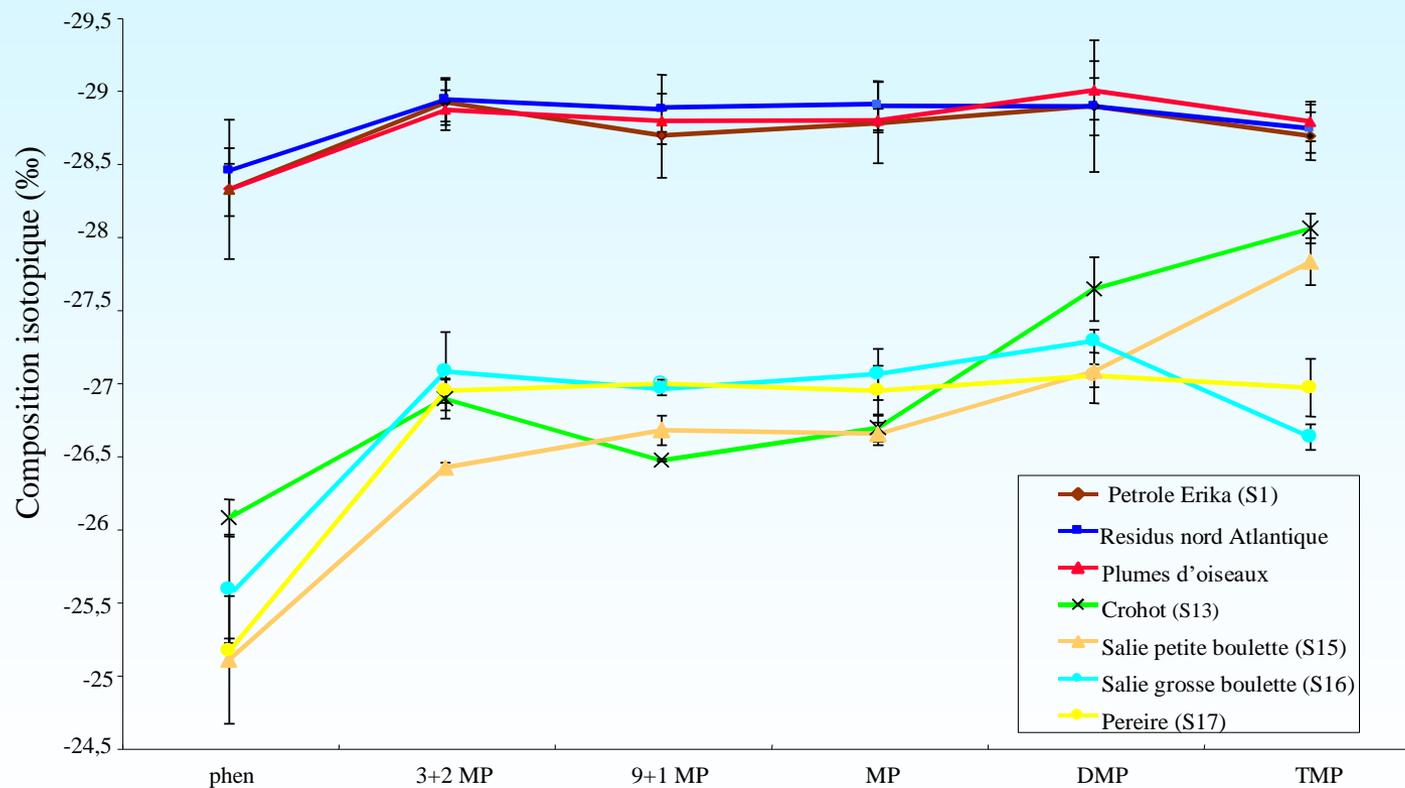
1 échantillon d'une nappe de pétrole (S2)

16 résidus pétroliers (S3-S18)

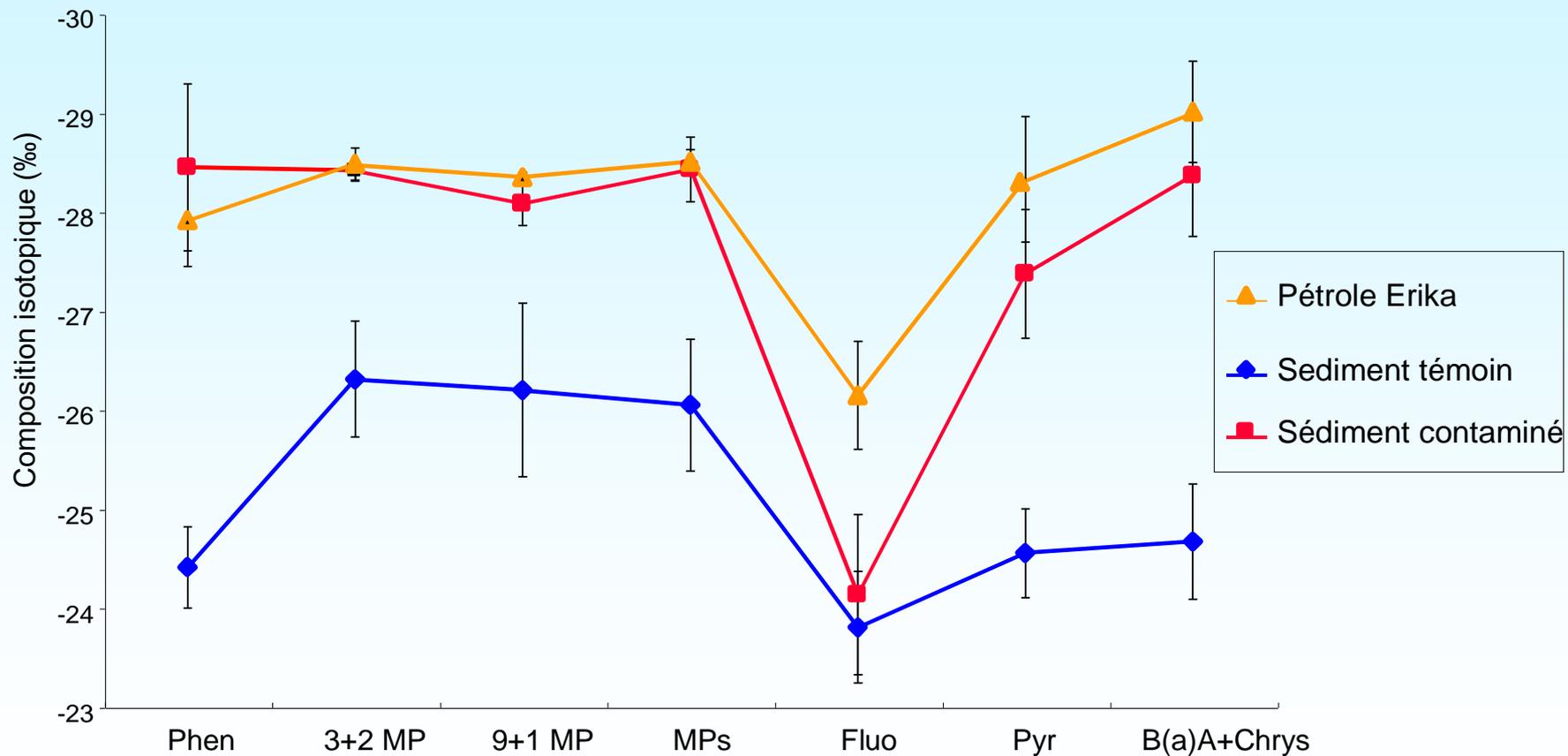
10 échantillons de plumes d'oiseaux (S19-S28)



COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES COMPOSES PHENANTHRENIQUES



SEDIMENT CONTAMINE PAR LE PETROLE DE L'ERIKA



Changement Climatique

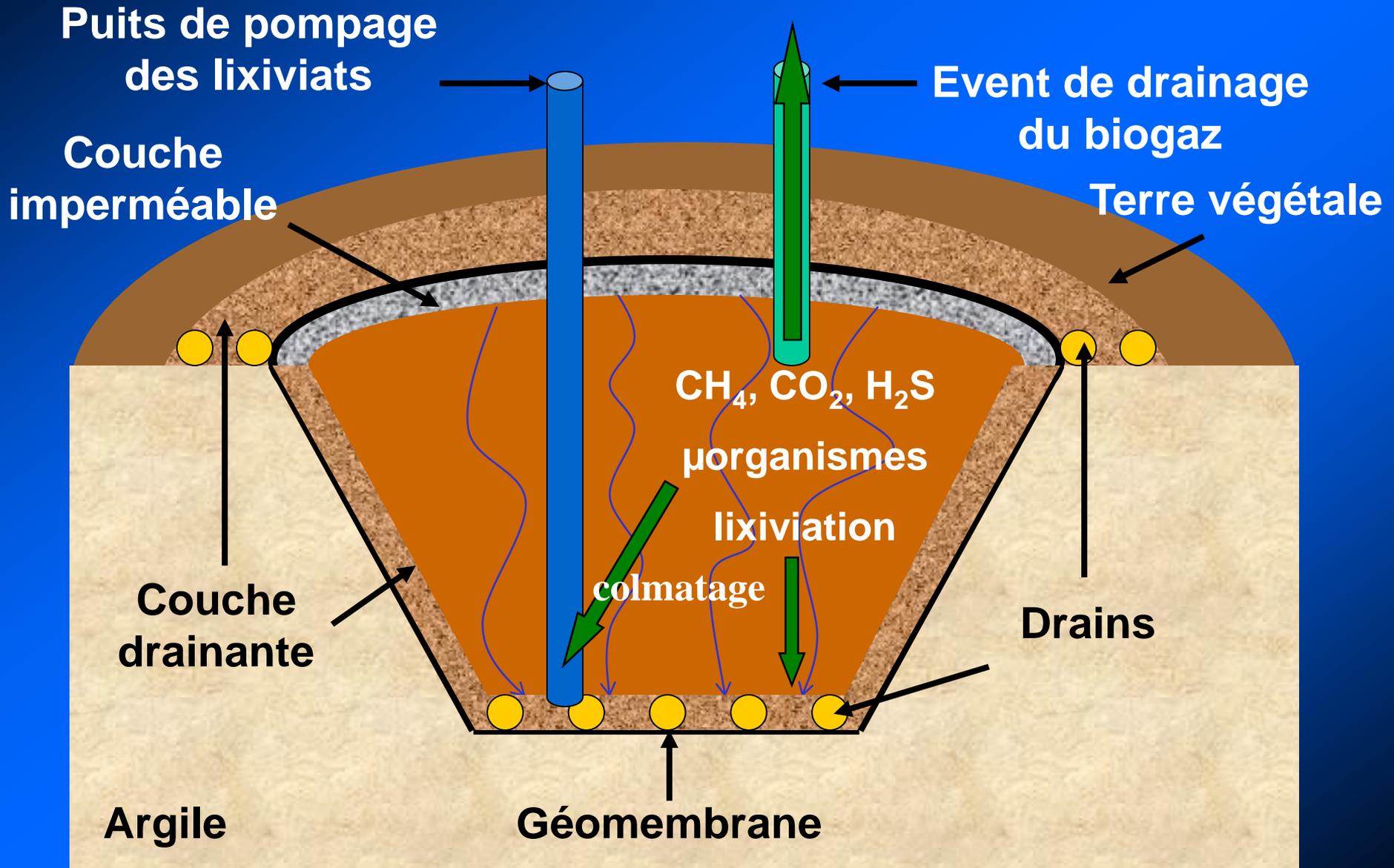
Origine des pollutions

Devenir des polluants

Les installations de stockage de déchets ménagers et assimilés



Les installations de stockage de déchets ménagers et assimilés (classe II)

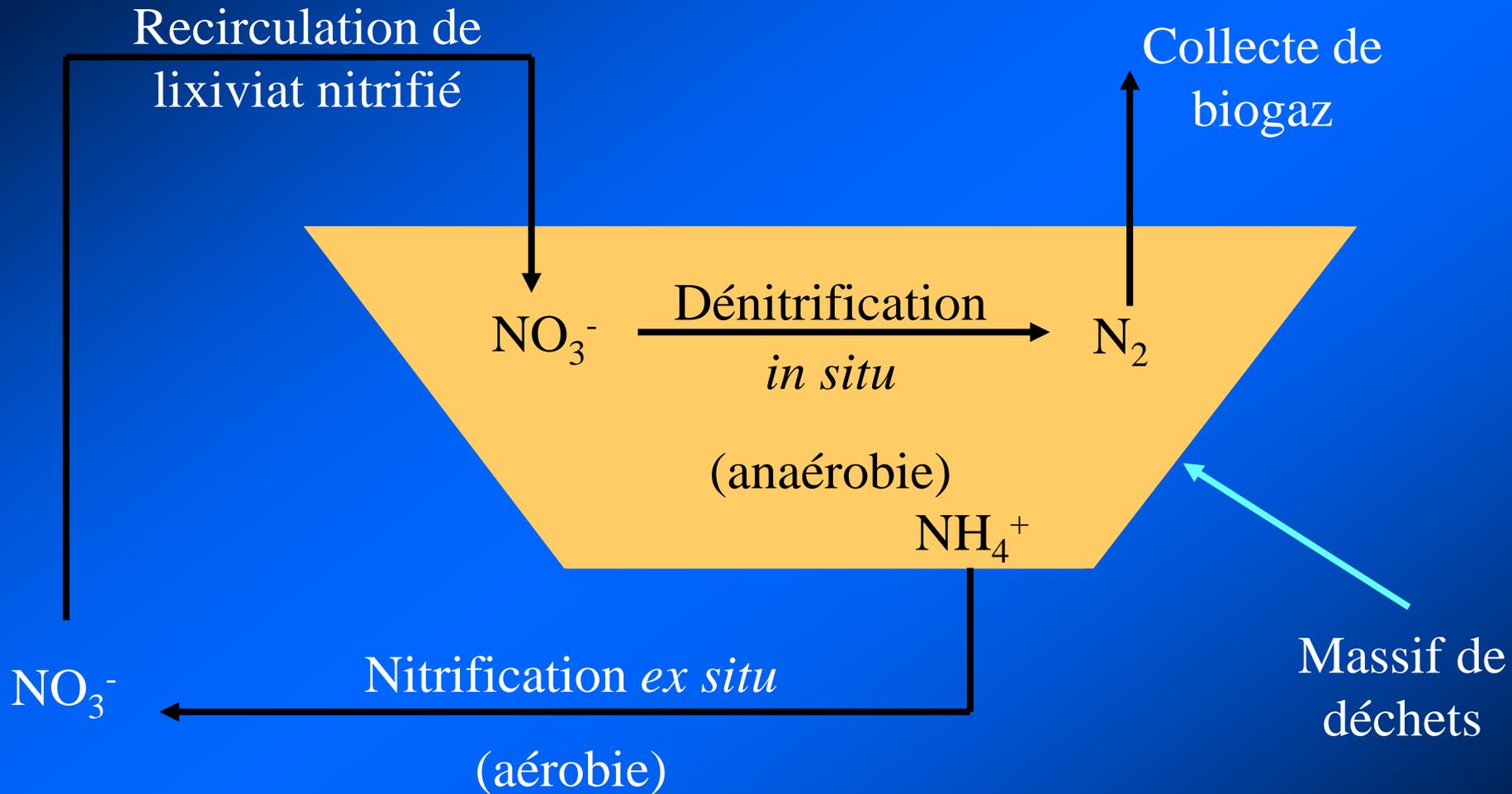


Principe de l'ISD Bioréacteur



1- Contexte et enjeux de l'étude (4)

Stratégie envisagée



Stratégie envisagée : prétraiter le lixiviat avant recirculation

4 – Étude expérimentale en microcosmes (flacons à plasma) a – Système expérimental

SYSTEME ANAEROBIE



Septum + bague à vis

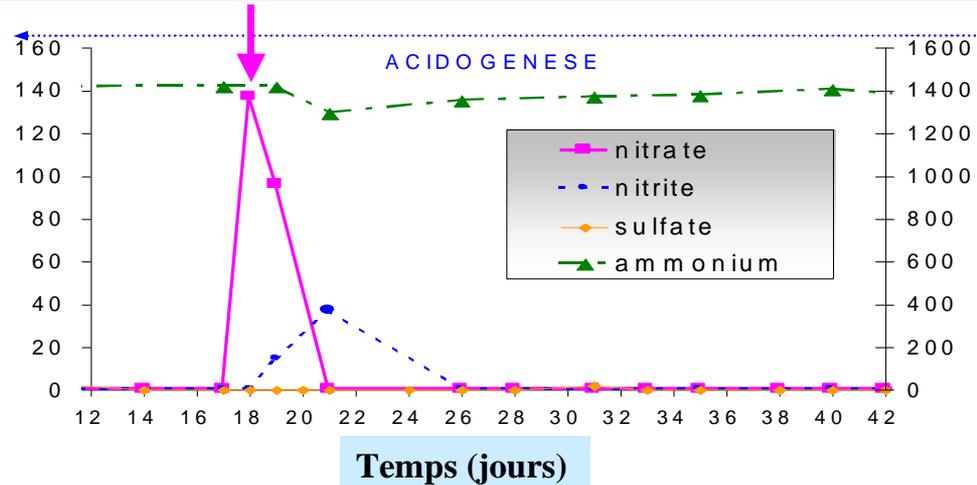
Ciel gazeux

Lixiviat

Déchets

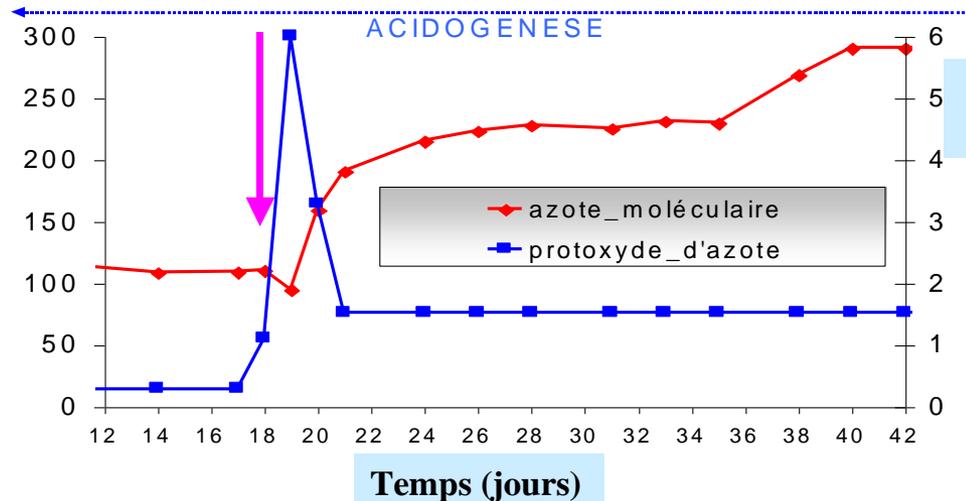
4 – Étude expérimentale en microcosmes (flacons à plasma) d – Voies de réduction du nitrate (3)

Teneur en NO_3^- ,
 NO_2^- (mg N)
Concentration
en SO_4^{2-} (mg.l⁻¹)



Concentration
en NH_4^+ (mg.l⁻¹)

Production
cumulée de N_2
(mg de N)

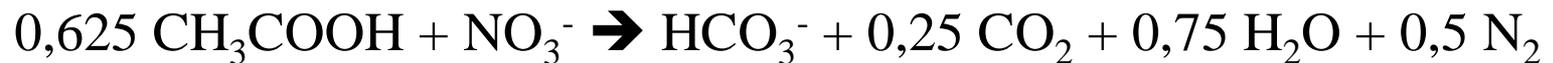


Production cumulée
de N_2O (mg de N)

4 – Étude expérimentale en microcosmes (flacons à plasma) d – Voies de réduction du nitrate (3)

Production de N₂ = Dénitrification

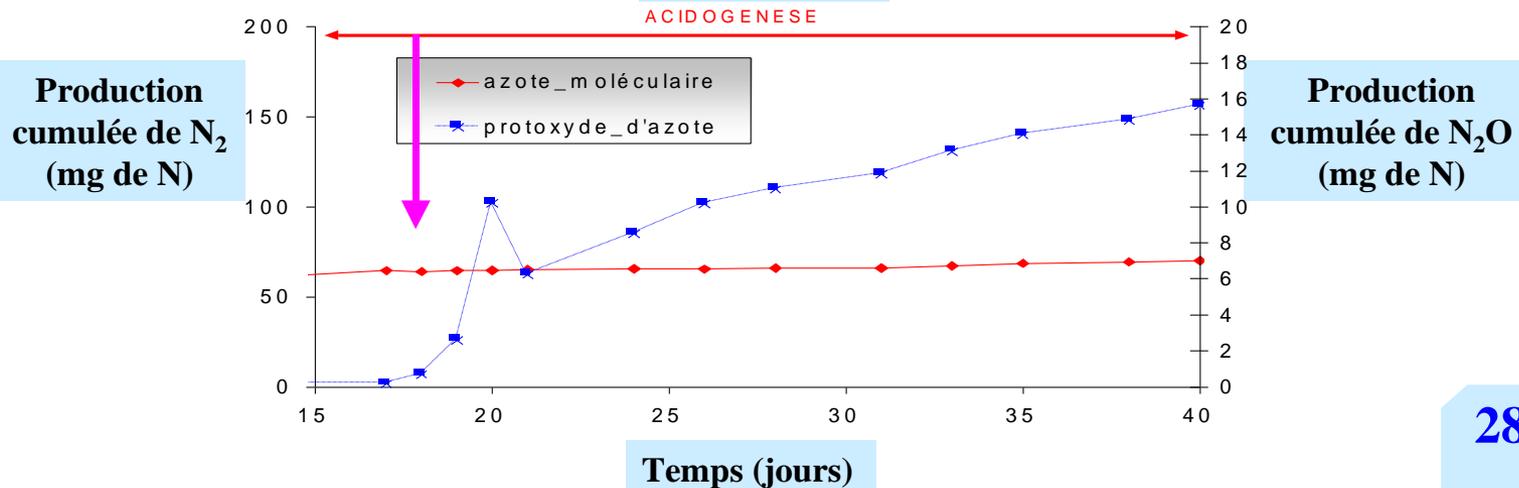
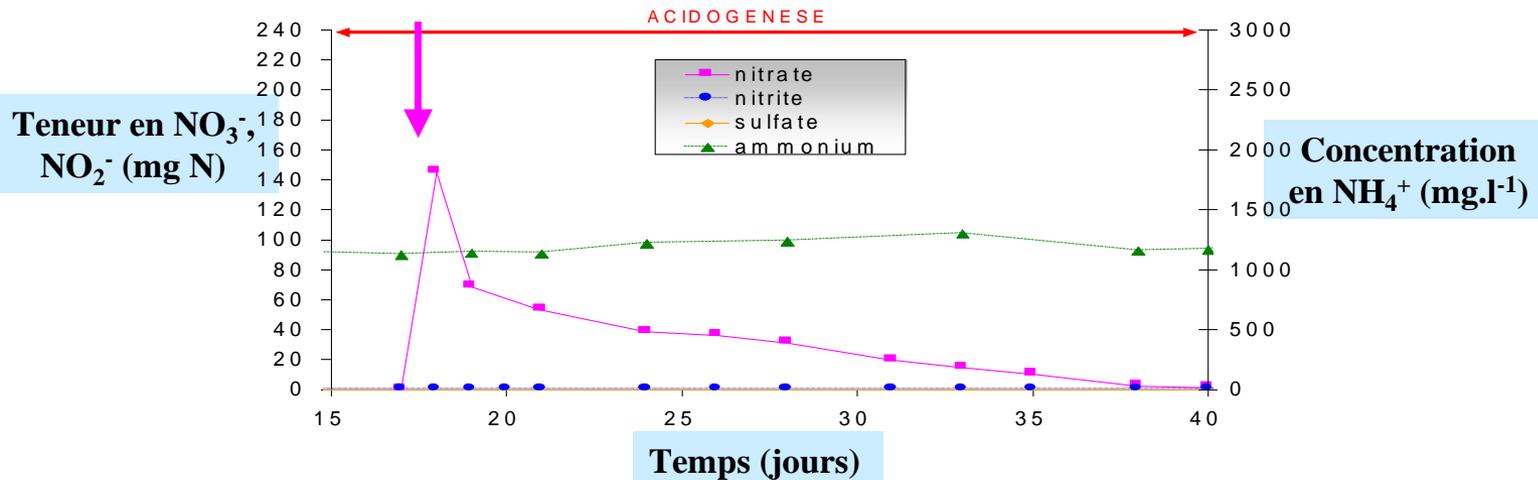
Présence de source de carbone organique
→ probablement **dénitrification**
hétérotrophe



$\Delta G_0 = -518 \text{ kJ.mol}^{-1}$ de nitrate (*Thauer et al., 1977*)

Observation dans **13 cas sur les 20**
injections de nitrate

4 – Étude expérimentale en microcosmes (flacons à plasma) d – Voies de réduction du nitrate (5)



4 – Étude expérimentale en microcosmes (flacons à plasma) d – Voies de réduction du nitrate (5)

Absence de production de N_2
= Nitrammonification ???



$\Delta G_0 = -677 \text{ kJ.mol}^{-1}$ de nitrate (*Thauer et al., 1977*)

Observation dans **4 cas sur les 20**
injections de nitrate

Remarque : le N_2O est un intermédiaire à
la fois de la dénitrification et de la
nitrammonification (*Welsh et al., 2001*)

4 – Étude expérimentale en microcosmes (flacons à plasma) e – Identification du paramètre empêchant la dénitrification (2)

Résultats de l'analyse statistique ($p < 10^{-5}$) :

Production de $N_2 = 0,5245 + 0,1059$ [acétate] $- 6,2153$ [H_2S] $R^2=0,801$

Paramètre favorisant la production de N_2
(coefficient positif)

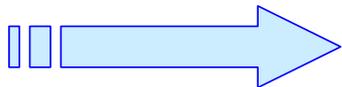
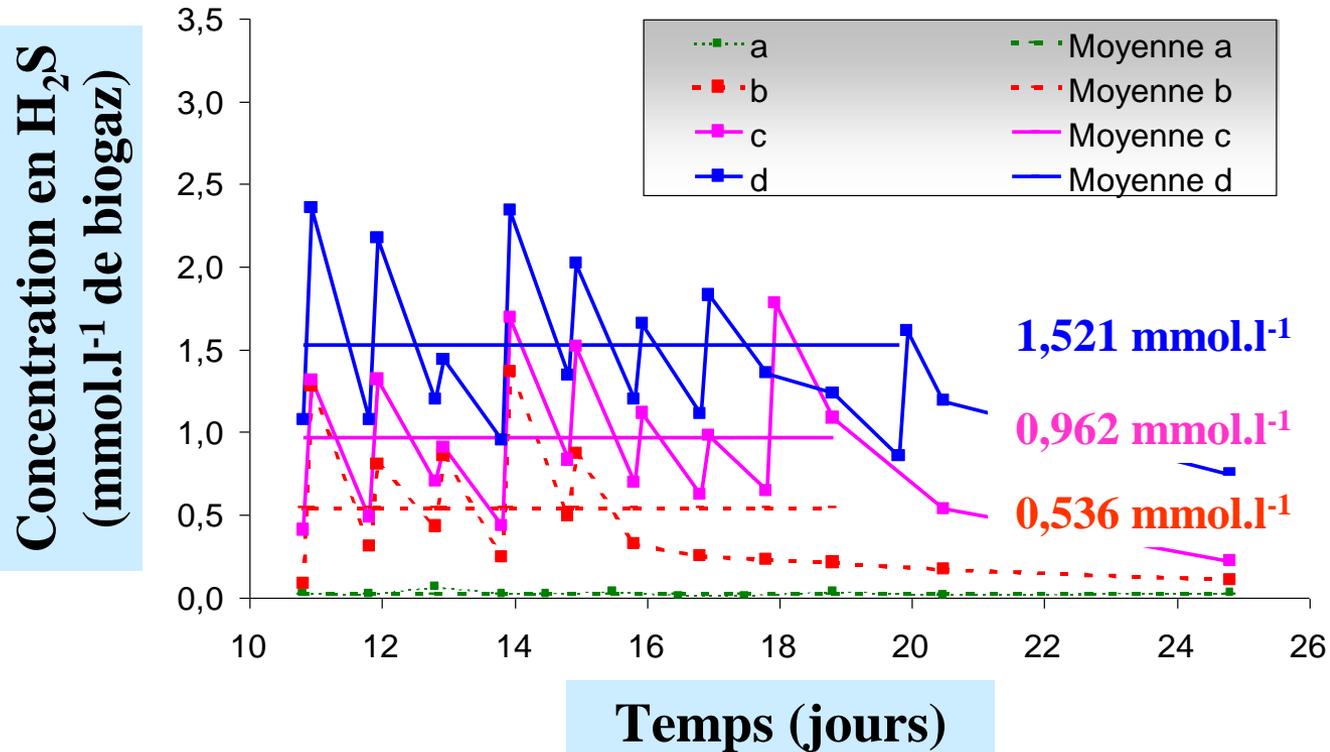
Paramètre ayant un effet négatif sur la production de N_2
(coefficient négatif)

En accord avec résultats de Brunet et Garcia-Gil (1996)

Les autres paramètres, soit n'ont **pas d'effet significatif** sur la production de N_2 (positif ou négatif), soit sont **liés** au H_2S ou à l'acétate

4 – Étude expérimentale en microcosmes (flacons à plasma) f – Reproduction du phénomène... (2)

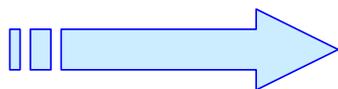
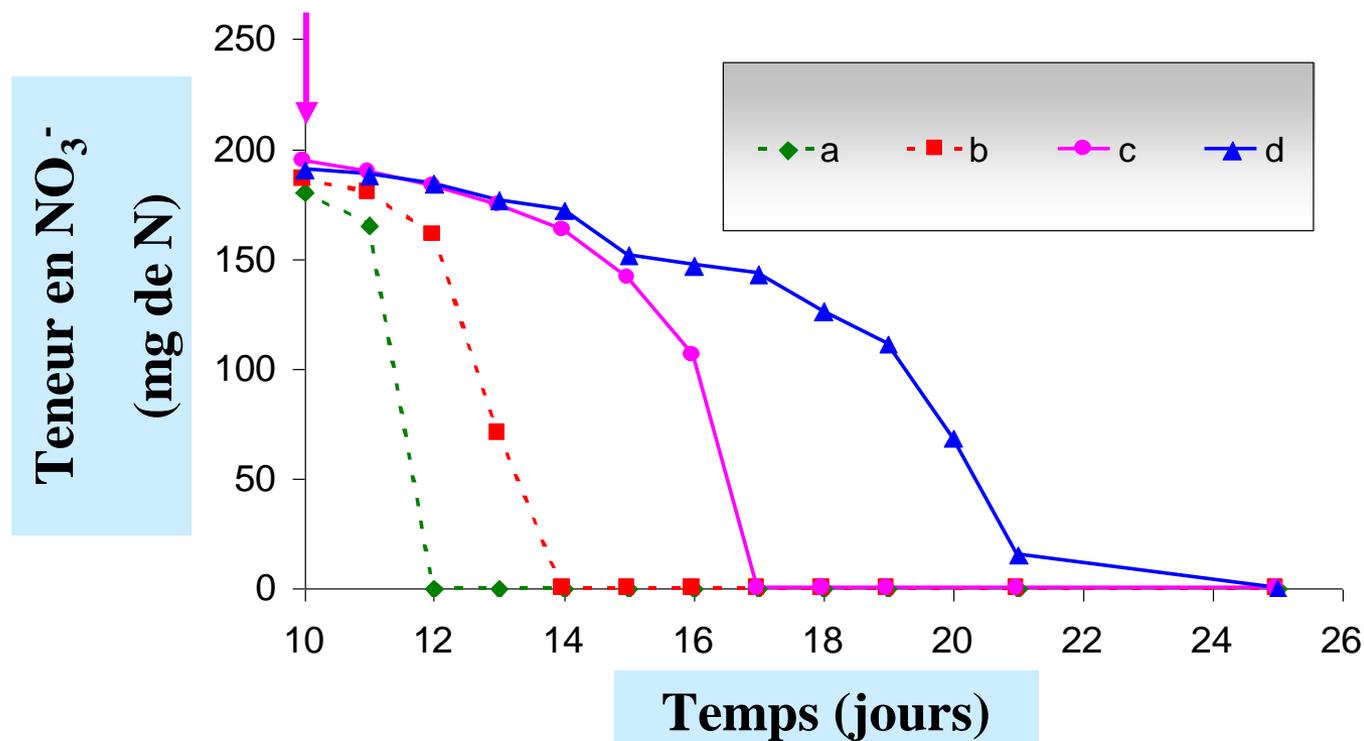
Injection de H₂S sous forme gazeuse dès l'injection de nitrate



Les réacteurs c et d → concentration H₂S >>

4 – Étude expérimentale en microcosmes (flacons à plasma) f – Reproduction du phénomène... (3)

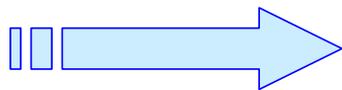
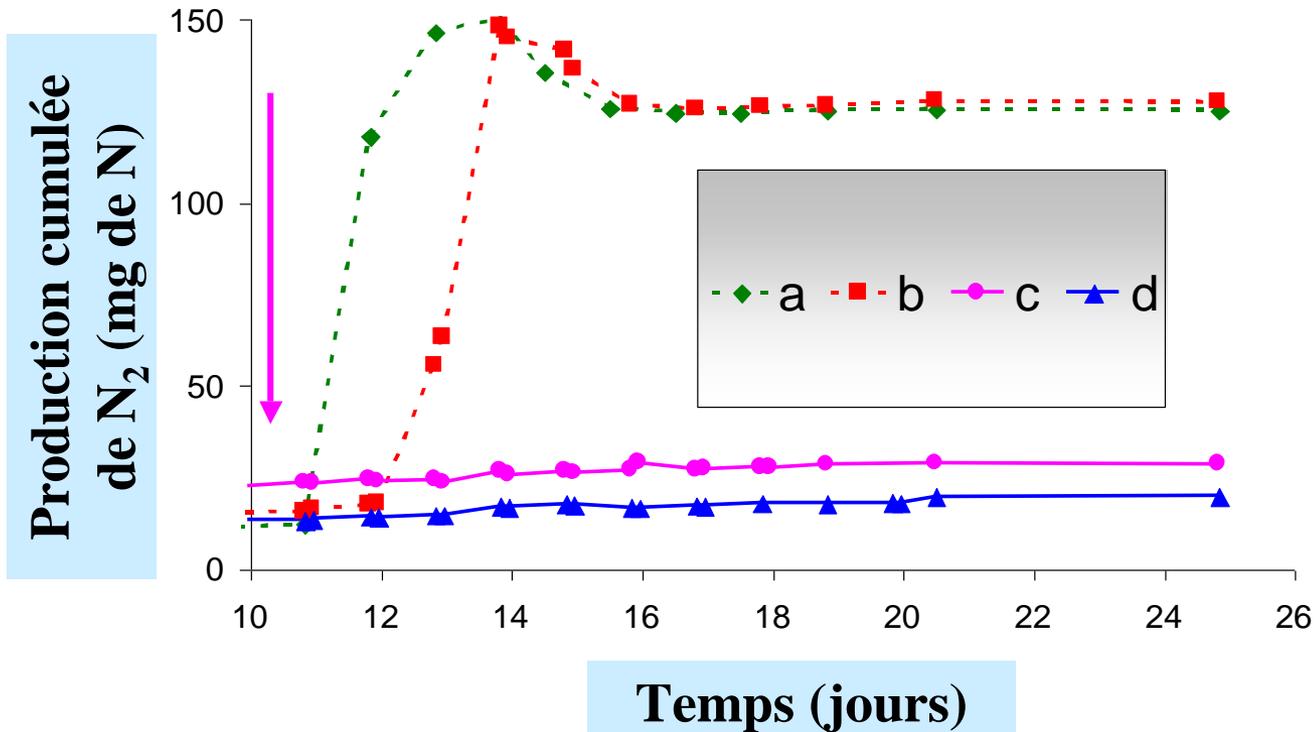
Réduction du nitrate dans les 4 réacteurs



Les réacteurs c et d → réduction plus longue

4 – Étude expérimentale en microcosmes (flacons à plasma) f – Reproduction du phénomène... (4)

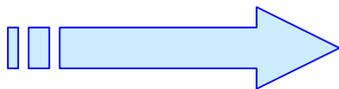
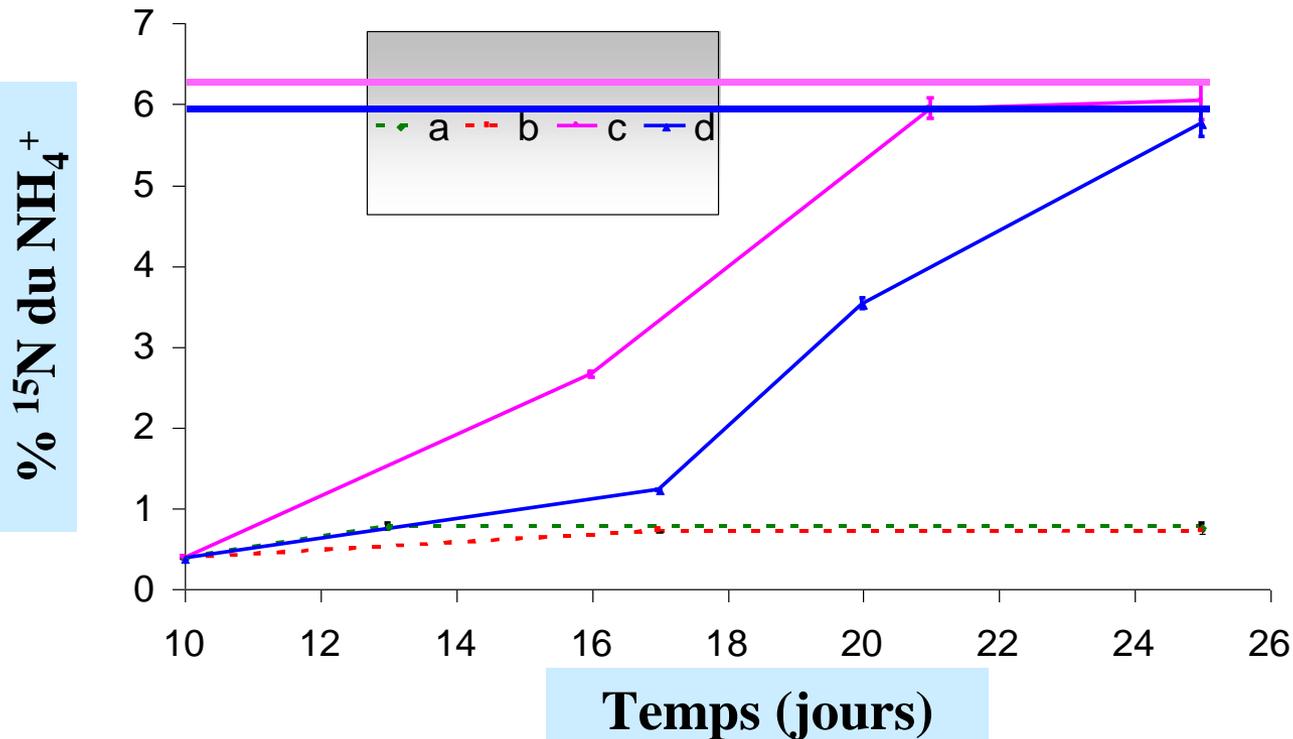
La présence de $\text{H}_2\text{S}_{\text{dissous}}$ à une concentration supérieure à $0,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ a bien empêché le nitrate d'être réduit en N_2



Les réacteurs c et d → pas de dénitrification

4 – Étude expérimentale en microcosmes (flacons à plasma) f – ... identification de la réaction de conversion (5)

Démonstration formelle de la réduction du nitrate en ammonium



La **nitrammonification** remplace la dénitrification dans les réacteurs c et d

APPLICATION EN SCIENCE DE L'ENVIRONNEMENT

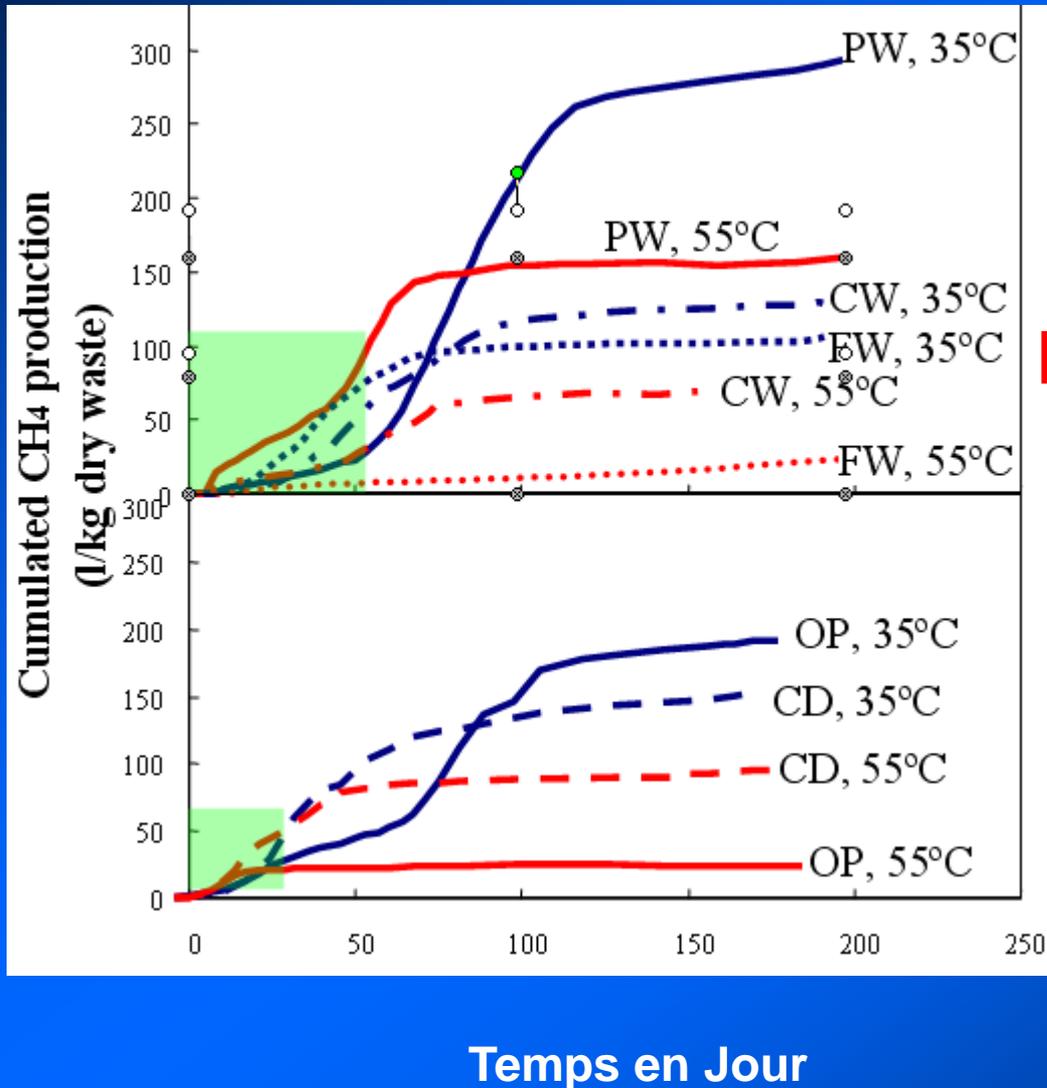
Changement Climatique

Origine des pollutions

Devenir des polluants

Identification des voies métaboliques

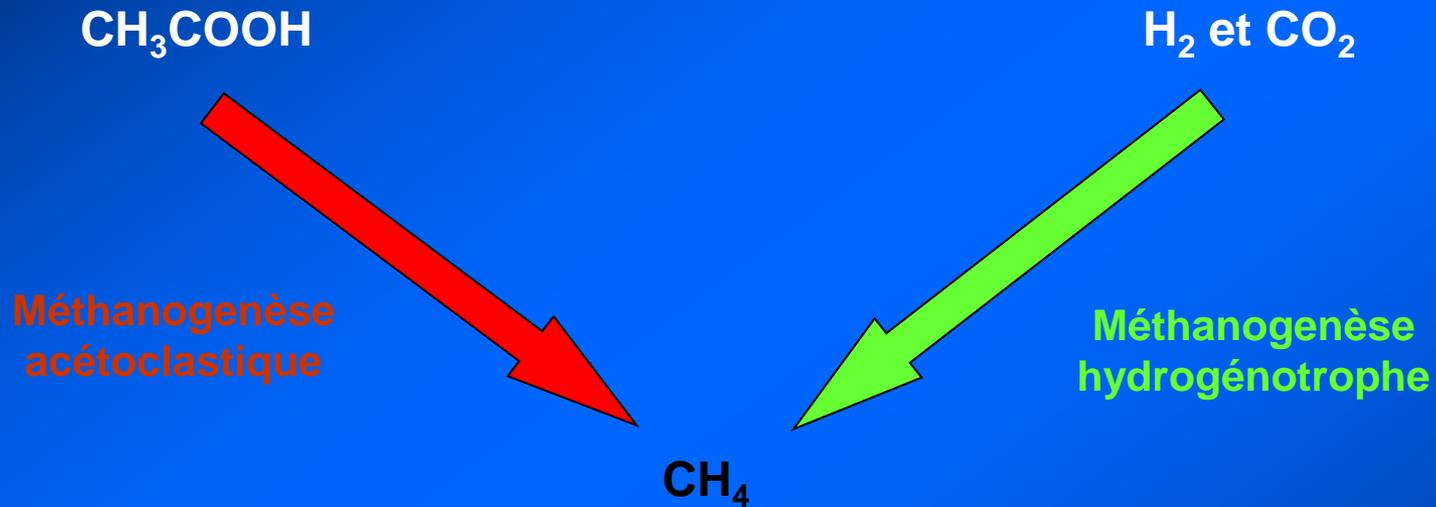
Effet de la température sur la production de méthane



Production de méthane plus faible à 55°C

Identification des métabolismes par biogéochimie isotopique

Les voies métaboliques impliquées dans la méthanogenèse



Réactions :



Intérêt de l'isotopie pour l'étude de la méthanogenèse

Différentes voies métaboliques
(Acétoclaste/Hydrogénotrophe)



Différents fractionnements isotopiques



produit via voie
Hydrogénotrophe



$\delta^{13}C/^{12}C$ (‰)

$$- 95‰ < \delta_{CH_4} < - 60‰$$



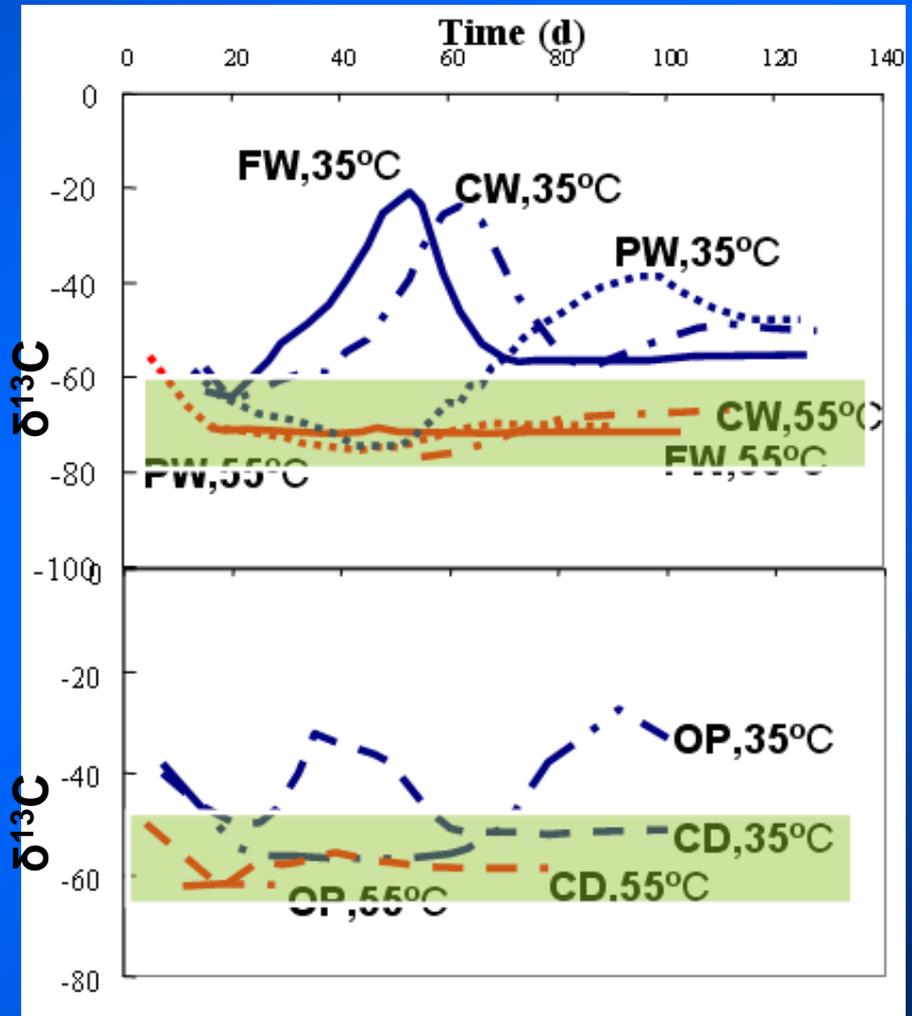
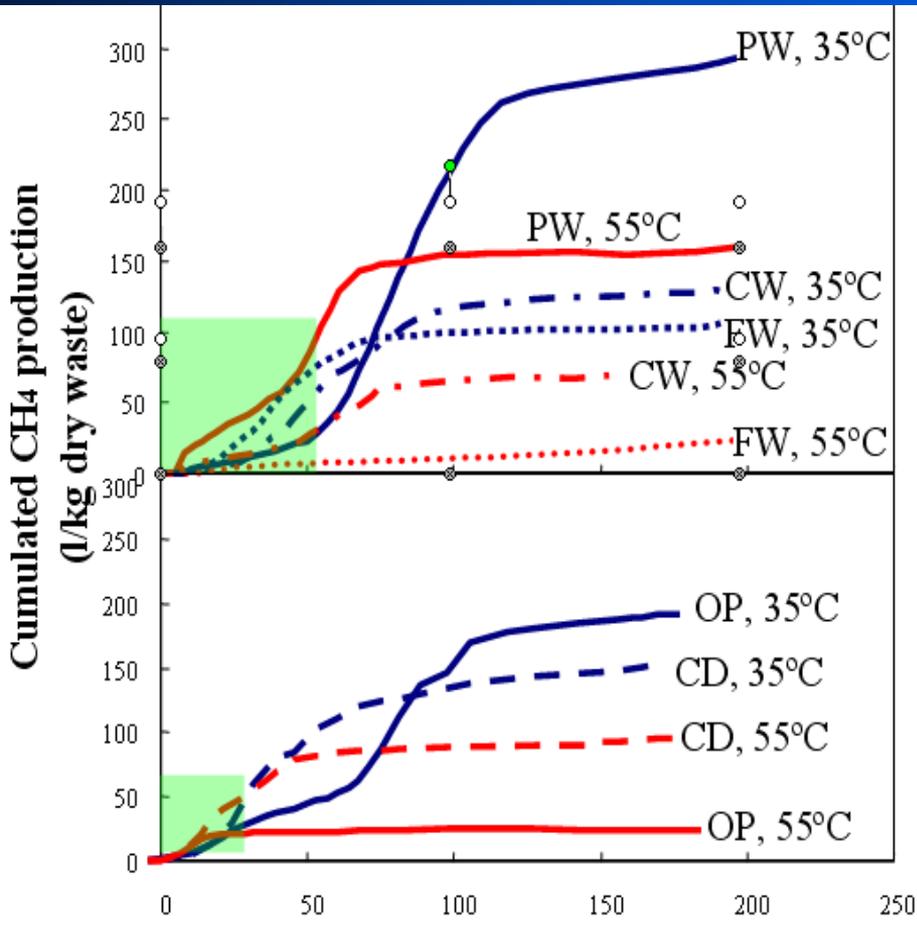
produit via voie
Acétoclastique



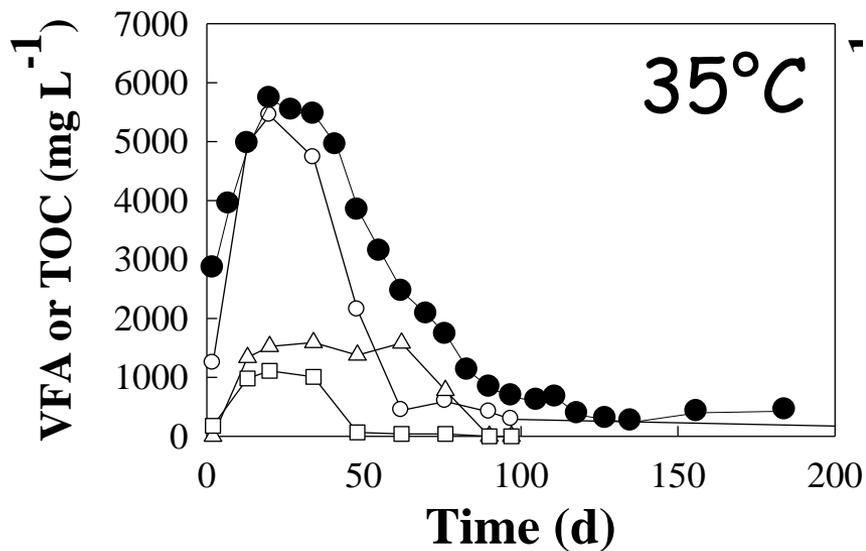
$\delta^{13}C/^{12}C$ (‰)

$$- 63‰ < \delta_{CH_4} < - 47‰$$

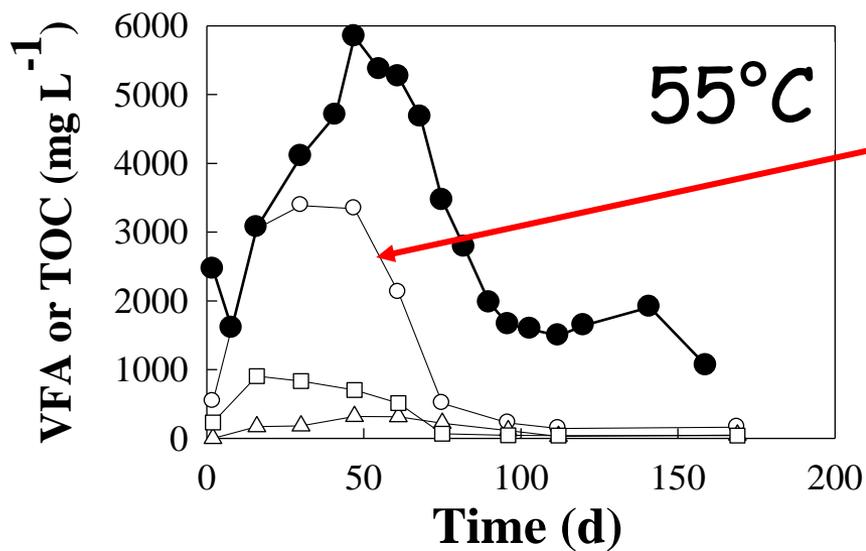
Identification des métabolismes par mesure isotopique



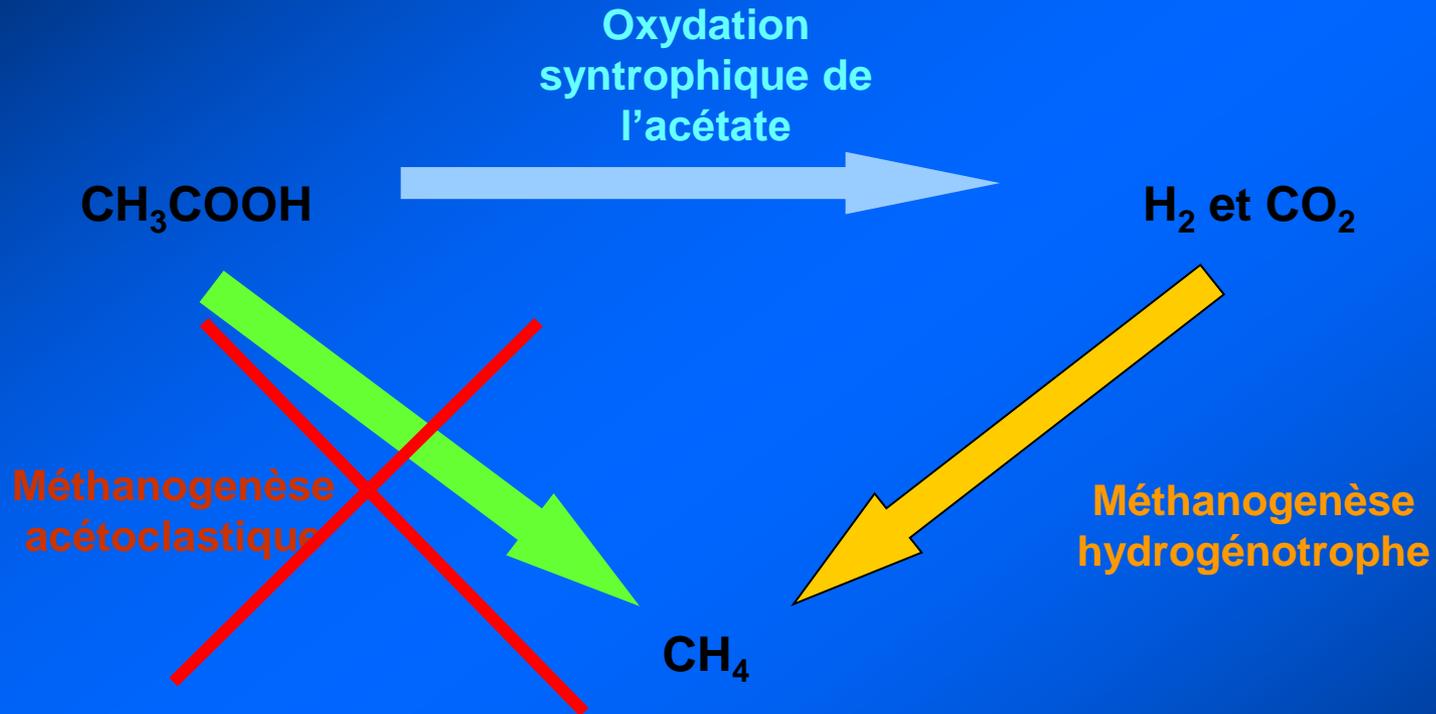
A 35 °C Hydrogenothrophe → acétoclaste → hydrogénotrophe
 A 55 °C Hydrogenothrophe



Acetate (○);
Propionate (△);
Butyrate (□);



Les voies métaboliques impliquées dans la méthanogenèse à 55°C

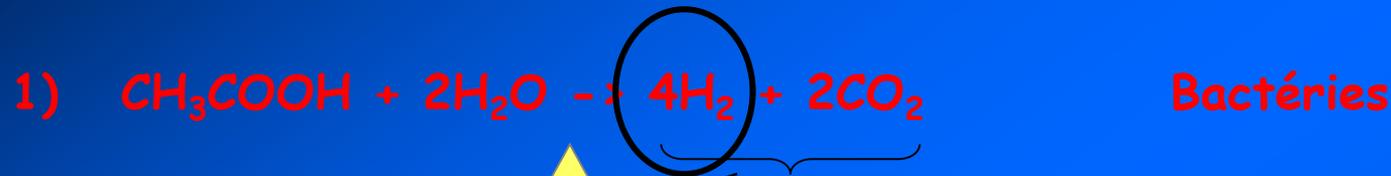


Réactions :



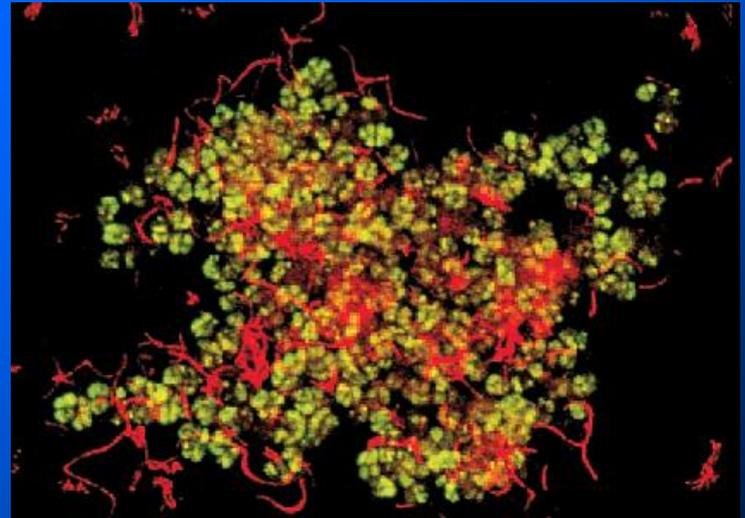
Oxydation syntrophique de l'acétate

Réaction en deux étapes:



relation syntrophique entre

bactérie et **archaea**

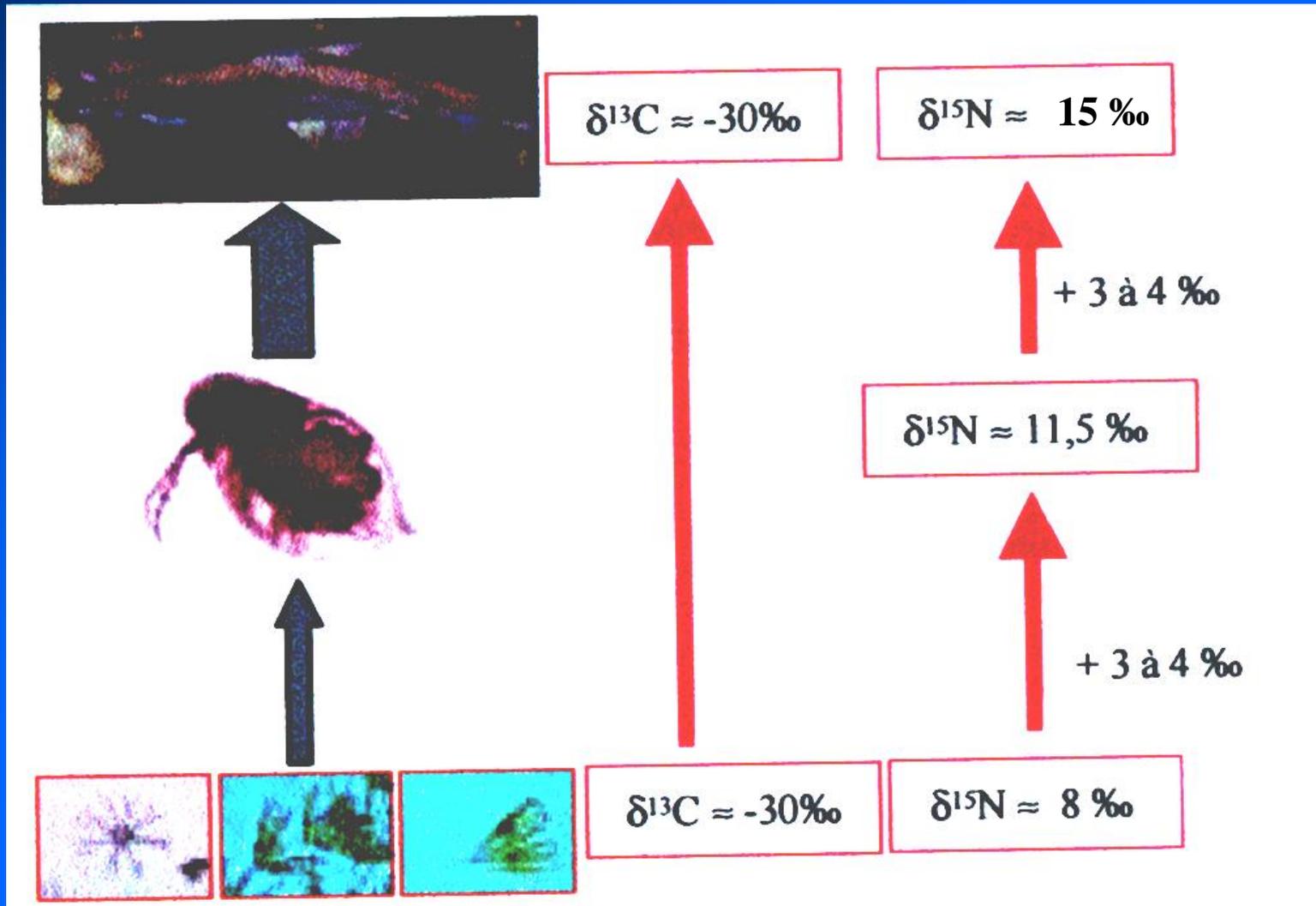


APPLICATION EN ECOLOGIE

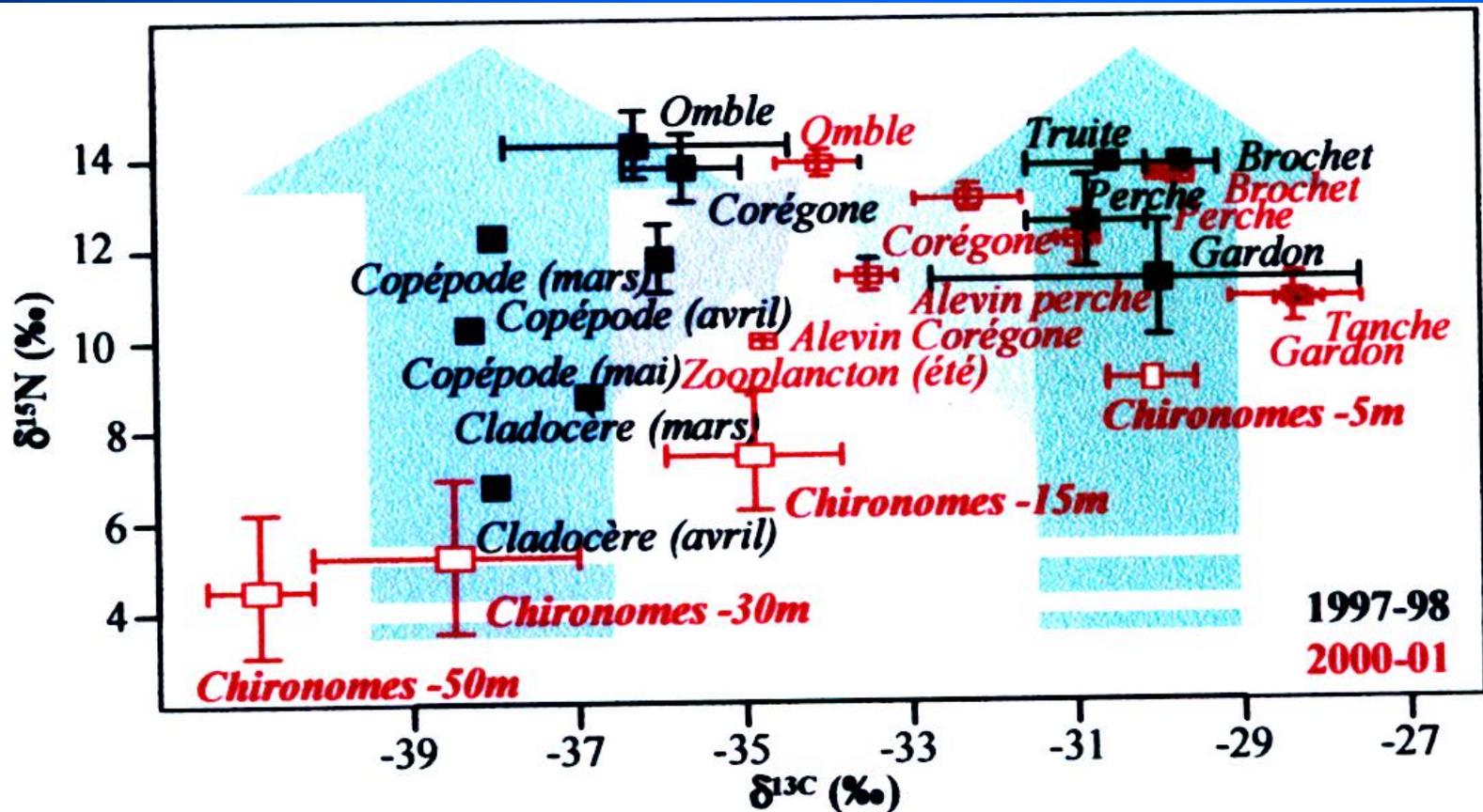
RESEAUX TROPHIQUES

MIGRATION DES ANIMAUX

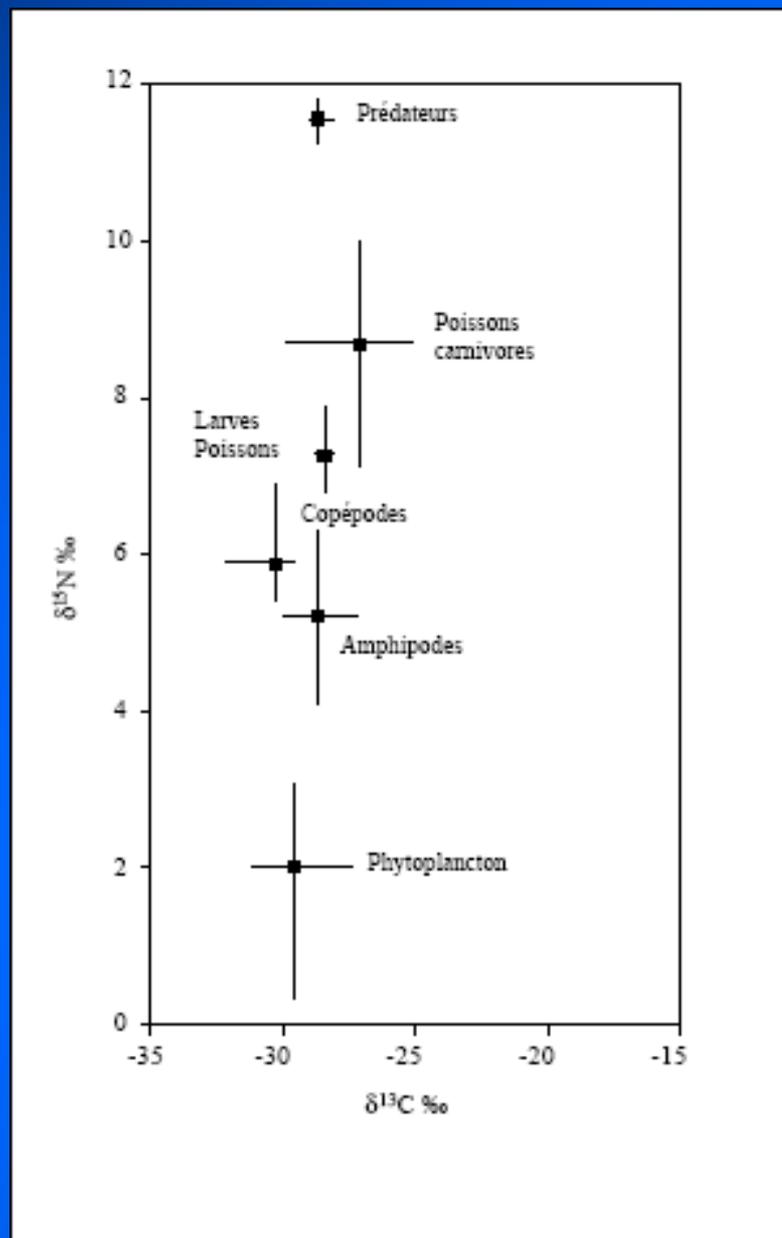
Transmission des isotopes dans les réseaux trophiques



Le réseau trophique du lac d'Annecy



RESEAU TROPHIQUE PELAGIQUE DU LAC BAIKAL



APPLICATION EN ECOLOGIE

RESEAUX TROPHIQUES

MIGRATION DES ANIMAUX

MIGRATION DES PAPILLONS

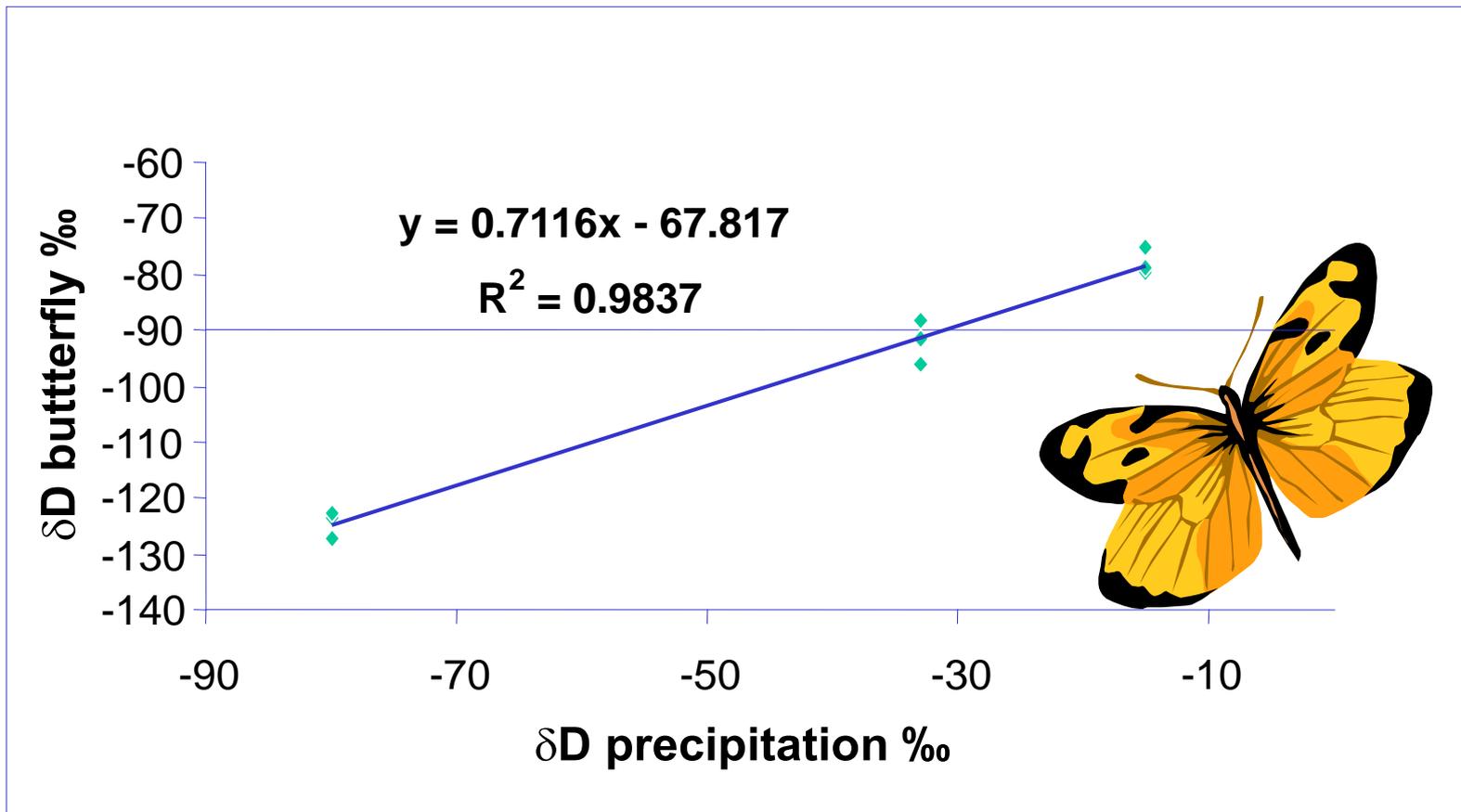


Map of North America showing sample sites and contours of weighted average δD ‰/SMOW in summer rainfall (from IAEA Network 1958-1997)



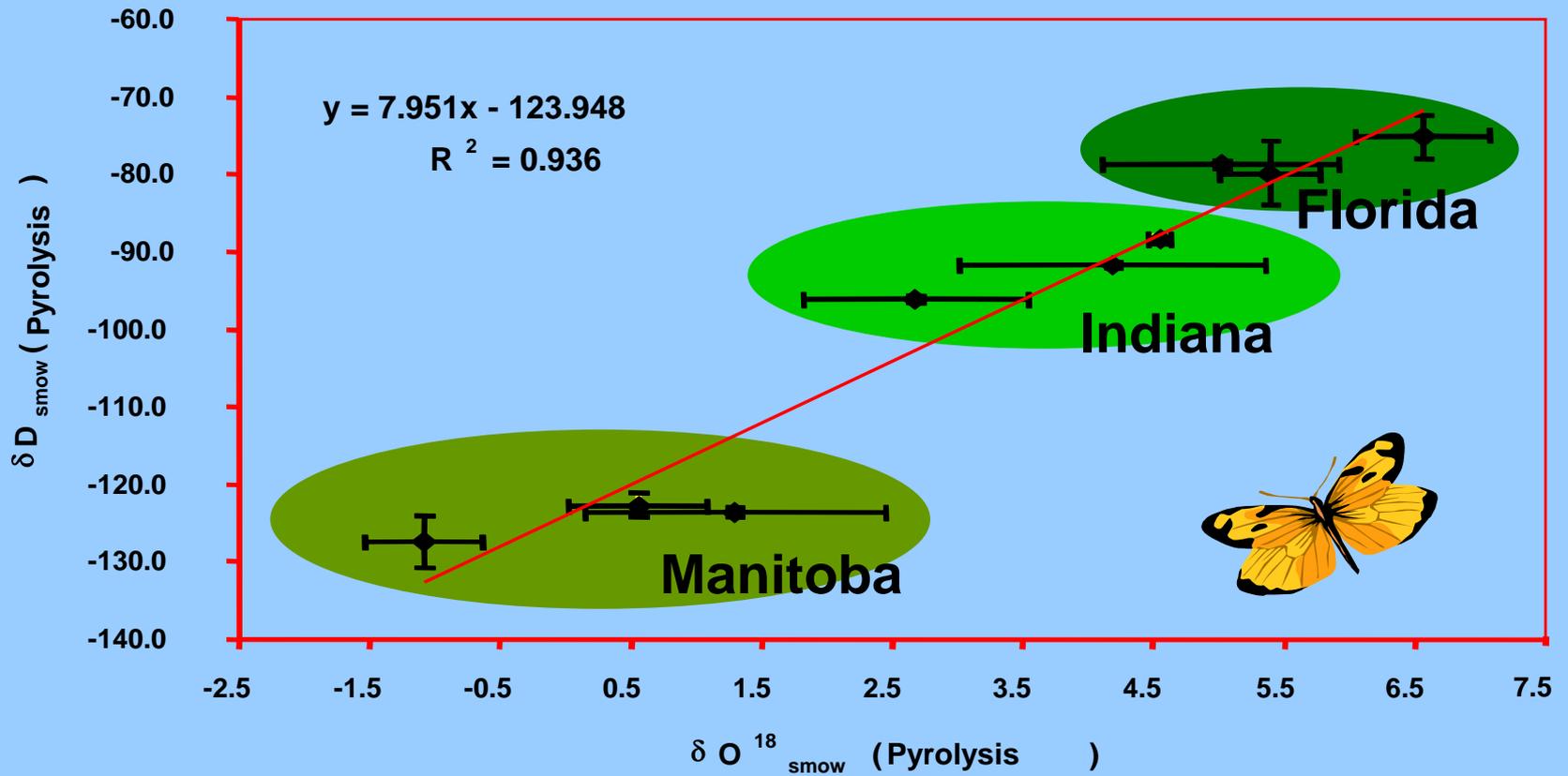
MIGRATION DES PAPILLONS

Correlation between butterfly and precipitation δD



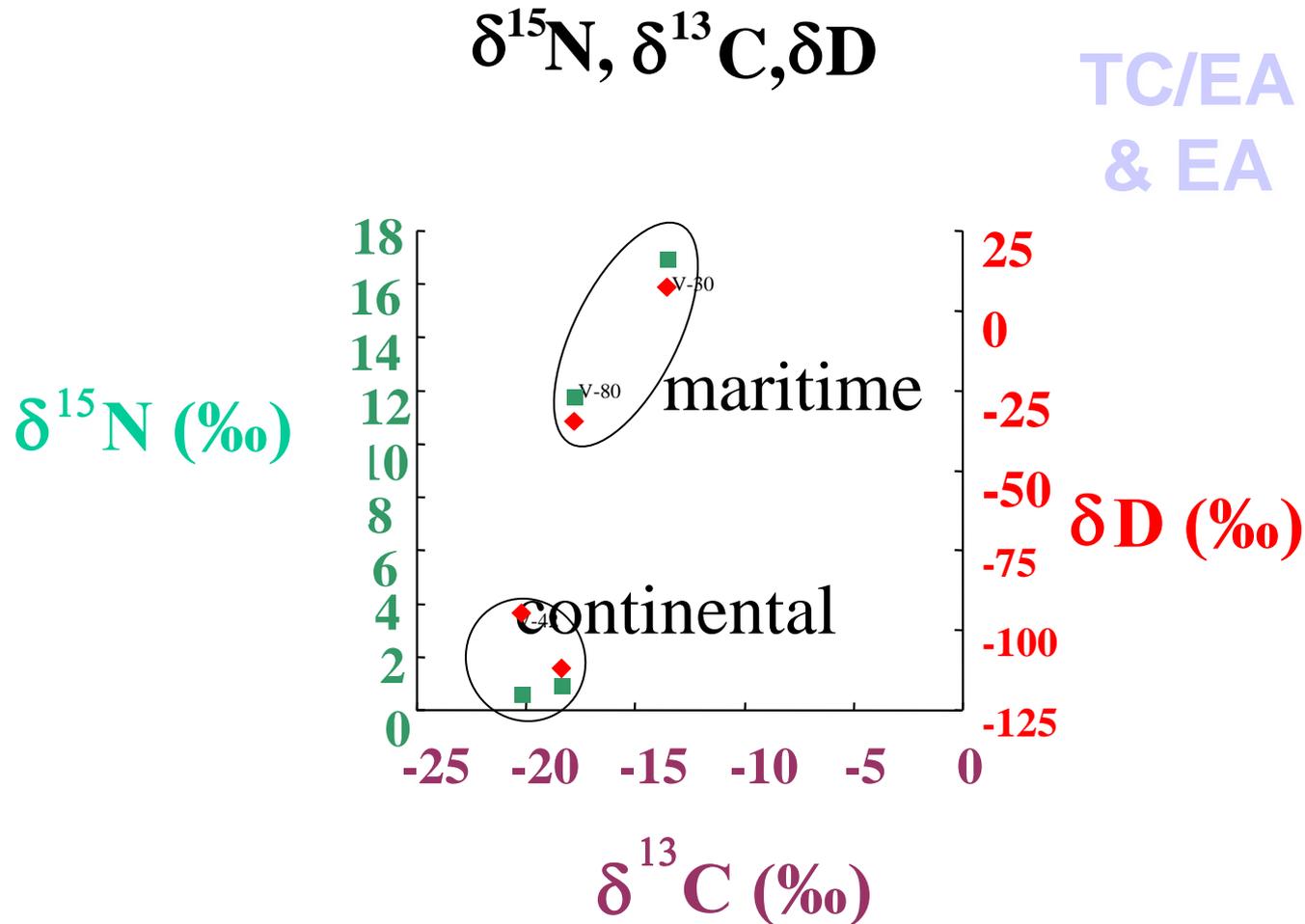
MIGRATION DES PAPILLONS

Correlation between δD pyrolysis and $\delta^{18}O$ pyrolysis
in butterfly wings



APPLICATIONS EN ARCHEOLOGIE

You are what you eat ! Isotopic analysis of Viking fingernails



APPLICATIONS EN ARCHEOLOGIE

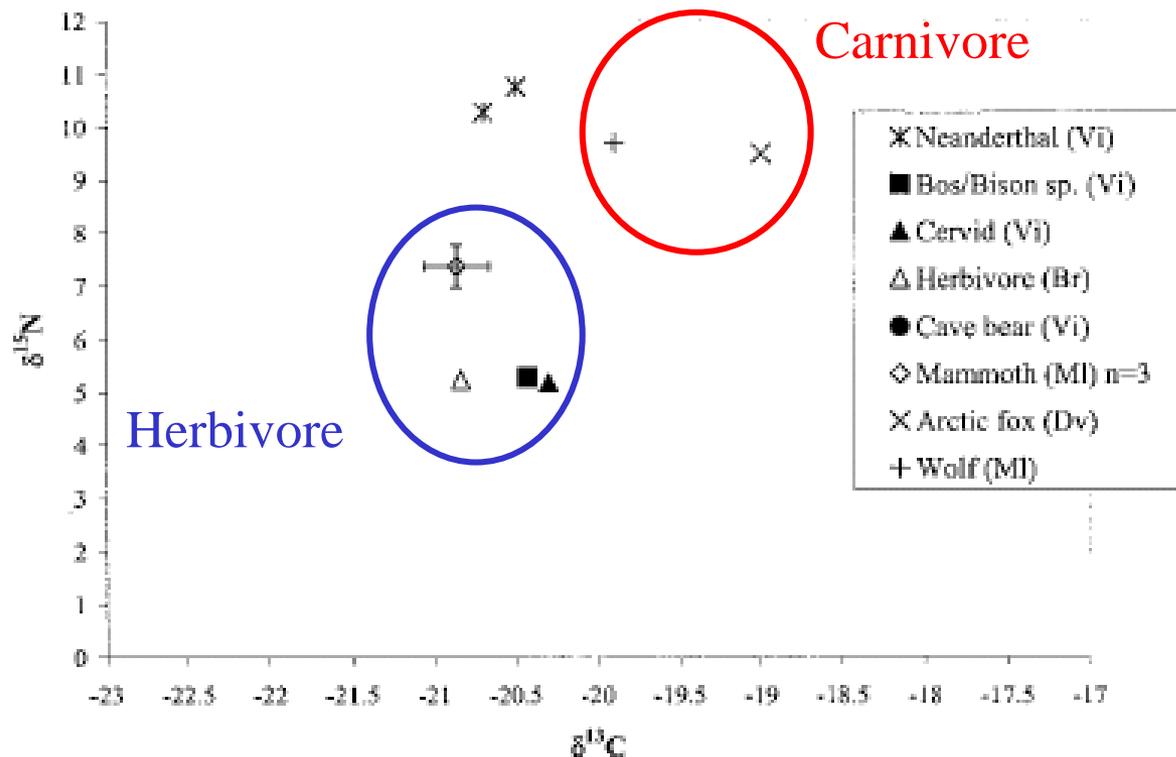


Fig. 1. Bone collagen $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of Neanderthals and associated fauna from Vindija Cave, Croatia (Vi), dated to $\sim 28,500$ years B.P. Included is a single faunal value from the site of Brno-Francouzská (Br), Czech Republic ($\sim 24,000$ years B.P.). Also plotted are faunal values from Ambrose (22) from $\sim 22,000$ – $26,000$ years B.P. sites in the Czech Republic: Dolní Věstonice II (Dv) and Milovice (MI).

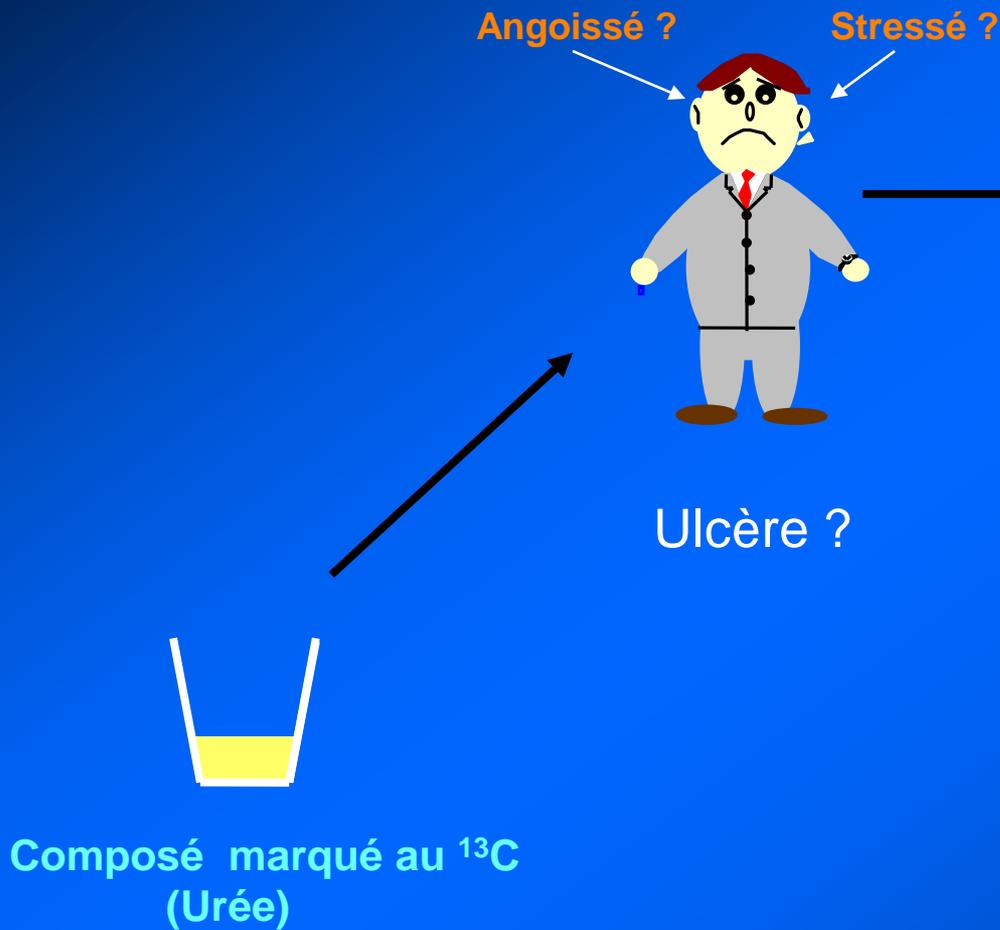
APPLICATIONS EN MEDECINE

TEST RESPIRATOIRE

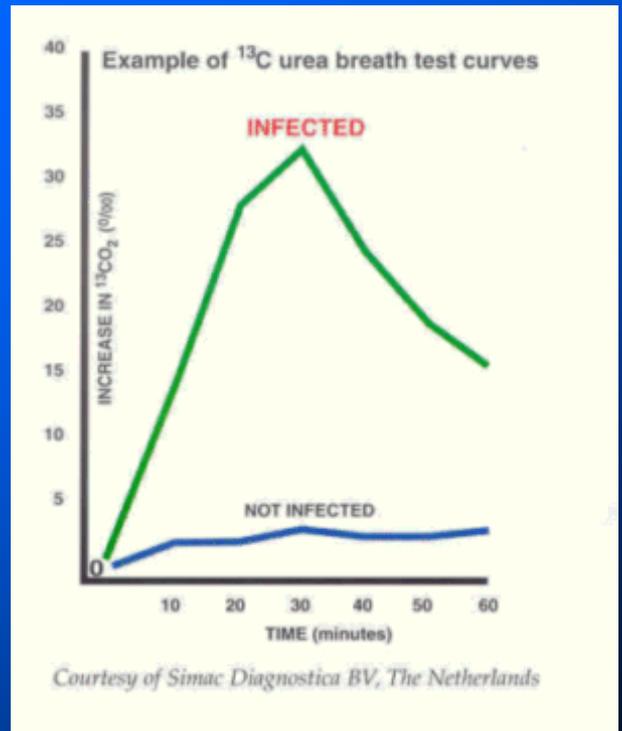
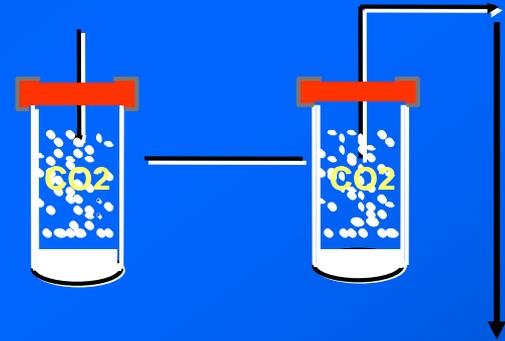
ETUDE DU METABOLISME

CONTRÔLE ANTI DOPAGE

PRINCIPE DES TESTS DE RESPIRATION



Échantillonnage
d'air expiré



AUTRES APPLICATIONS DES TESTS DE RESPIRATION

¹³C Substrate

Application

| | |
|-----------------|--------------------------------------|
| – Urea | <i>Helicobacter pylori</i> infection |
| – Triolein | Fat malabsorption |
| – Octanoic acid | Gastric emptying |
| – Lactose | Lactose intolerance |
| – Leucine | Amino acid oxidation |
| – Glucose | Carbohydrate metabolism |
| – Palmitate | Fatty acid oxidation |
| – Amino Pyrine | Liver function |
| – Xylose | Intestinal bacterial overgrowth |

APPLICATIONS EN MEDECINE

TEST RESPIRATOIRE

ETUDE DU METABOLISME

CONTRÔLE ANTI DOPAGE

DETERMINATION DE LA VITESSE DE METABOLISATION DU CHOLESTEROL

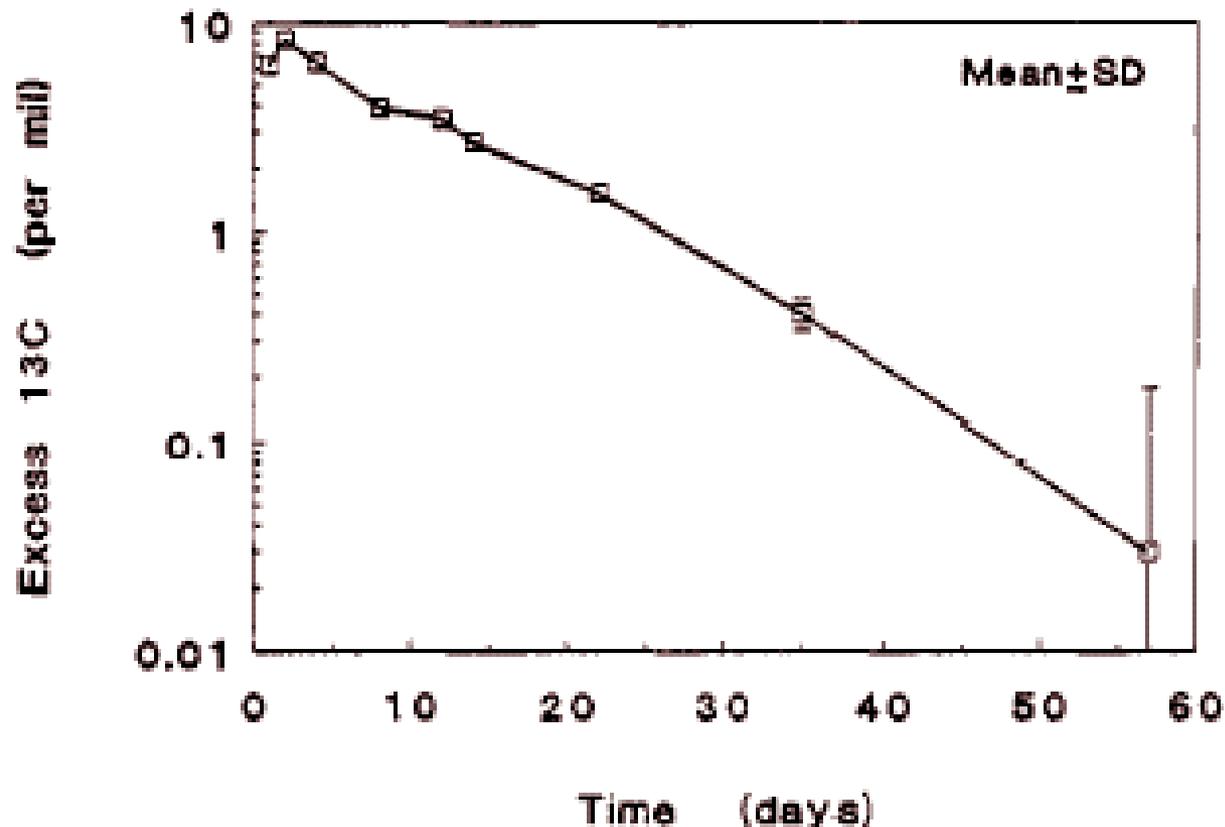


Figure 5. Appearance and disappearance of excess ^{13}C in plasma cholesterol from a 44 year-old adult male after ingestion of 50 mg of $[3,4-^{13}\text{C}]$ cholesterol.

APPLICATIONS EN MEDECINE

TEST RESPIRATOIRE

ETUDE DU METABOLISME

CONTRÔLE ANTI DOPAGE

Une avancée exemplaire

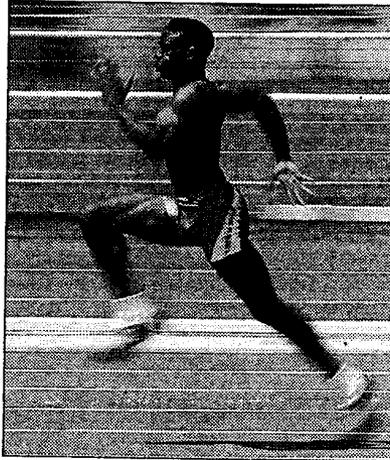
Le Figaro 21/12/99

Dr Jean-Pierre de Mondenard

Le sprinter américain Dennis Mitchell, 32 ans, médaillé de bronze aux JO de Barcelone en 1992 sur 100 m, avait été testé positif à la testostérone (hormone mâle) à la suite d'un contrôle inopiné lors d'un entraînement le 1^{er} avril 1998, le même jour que le lanceur de poids Randy Barnes, champion olympique détenteur du record du monde. Mitchell, pour justifier son taux de testostérone élevé ce jour-là, a expliqué que cela était dû à son activité sexuelle la nuit précédente car il « *avait fait l'amour quatre fois avec sa femme* », ajoutée à la consommation de « *cinq bouteilles de bière* ».

Dans un premier temps, sans l'ombre d'une justification argumentée, il était blanchi par la Fédération américaine d'athlétisme (USATF). Ce laxisme est souvent de mise avec les fédérations nationales. Mis à part Dieter Baumann sanctionné par la Fédération allemande, les autres stars de l'athlétisme telles que les Anglais Linford Christie et Doug Walter, la Jamaïcaine Merlene Ottey et le Cubain Javier Sotomayor ont été unilatéralement excusés par leurs dirigeants.

De son côté, en opposition avec les responsables de l'athlétisme outre-Atlantique, la Fédération internationale (IAAF), début août et résultats des tests à l'appui, confirmait que Mitchell avait bien consommé frauduleusement de la testostérone. Pour en arriver à cette certitude et compte tenu que le rapport testostérone/épitestostérone (T/épiT) n'était pas très augmenté par rapport au seuil légal (7,3 pour 6 autorisés), les toxicologues de l'IAAF ont fait appel au profil stéroïdien des différentes analyses antérieures du sprinter. Mais surtout, ils ont utilisé le fameux test C 12/C 13 ou IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) permettant de faire la différence entre la testosté-



L'athlète américain Dennis Mitchell avait été contrôlé positif à la testostérone en avril 1998. (Photo P. Millereau/DPPI.)

rone fabriquée par le corps et celle d'origine exogène (artificielle).

Cette méthode, mise au point il y a cinq ans par des chercheurs français du CNRS, repose sur l'analyse des isotopes du carbone. Lorsque la testostérone est produite au sein de l'organisme à partir du cholestérol, elle contient environ 99 % de carbone 12 et 1 % de carbone 13 alors que, fabriquée artificiellement à partir de stéroïdes végétaux, la proportion de carbone 13 chute faiblement. Grâce à un examen spectrographique de masse, on peut comptabiliser la proportion précise de carbones 12 et 13, le rapport de l'un sur l'autre renseigne alors de façon infaillible sur l'origine de la testostérone.

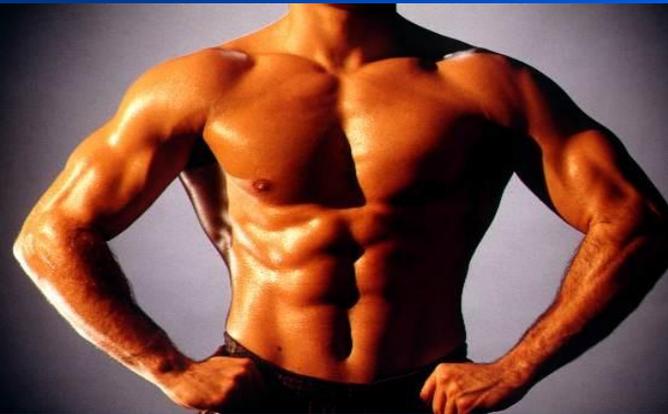
Dans le cas de Mitchell, les prélèvements du contrôle inopiné du 1^{er} avril 1998, commandités par l'IAAF, avaient été transmis à un laboratoire neutre, celui de Montréal. Lorsqu'il a été décidé, afin de confondre le sprinter américain, d'effectuer un test iso-

topique C 12/C 13, les flacons ont été transmis au laboratoire-étalon de Cologne. Ce dernier étant l'un des rares au monde avec le Laboratoire national de dépistage du dopage (LNDD) à pouvoir effectuer ce type de détection.

Saluons à sa juste valeur cette avancée de la lutte antidopage, entérinée au plan technique par le Comité international olympique (CIO) et l'IAAF depuis le début de l'année 1999, qui fait le tri entre les innocents et les tricheurs patentés. Malheureusement, la technique d'analyse étant très longue, il n'est pas encore possible aujourd'hui d'envisager son extension systématique. En pratique, comme dans le cas de Mitchell, le test isotopique sert surtout à confirmer ou à infirmer la suspicion de dopage chez des athlètes dont le rapport testo/épitésto livre des résultats légèrement supérieurs au seuil légal. Il permet aussi de blanchir des innocents mais pas de coffrer tous les fraudeurs.

Rappelons que le rapport naturel testo/épitésto étant égal à 1 pour 90 % des sujets, nombreux parmi ces derniers peuvent toujours se doper jusqu'à 6 avec le concours de laboratoires privés ! Avec la pratique systématique du test isotopique prévue pour 2001, les accros de la dope devront se rabattre sur les substances indécryptables encore disponibles.

En revanche, au plan de la sanction, l'IAAF n'a pas fait preuve de la même détermination. Le verdict est tombé début août : deux ans de suspension à compter du 1^{er} avril 1998, date du test positif. Mitchell, qui n'a pas arrêté de courir en compétition depuis son contrôle inopiné et notamment pendant les trois quarts de la saison 1999, pourra donc refouler les pistes début avril 2000, après seulement huit mois de pénitence, et avec un peu de chances participer aux JO 2000 à Sydney. Un tel verdict ne peut que renforcer la conviction de tous les fraudeurs à contester les résultats des contrôles.



+ administered
testosterone

Synthetic testosterone administered to 5 volunteers

| | T/E ratio | IRMS |
|-------------|-----------|----------|
| Volunteer 1 | Negative | Positive |
| Volunteer 2 | Positive | Positive |
| Volunteer 3 | Positive | Positive |
| Volunteer 4 | Negative | Positive |
| Volunteer 5 | Negative | Positive |

APPLICATIONS EN REPRESSION DES FRAUDES

Origine des produits alimentaires

Adultération des produits alimentaires

Origine des drogues

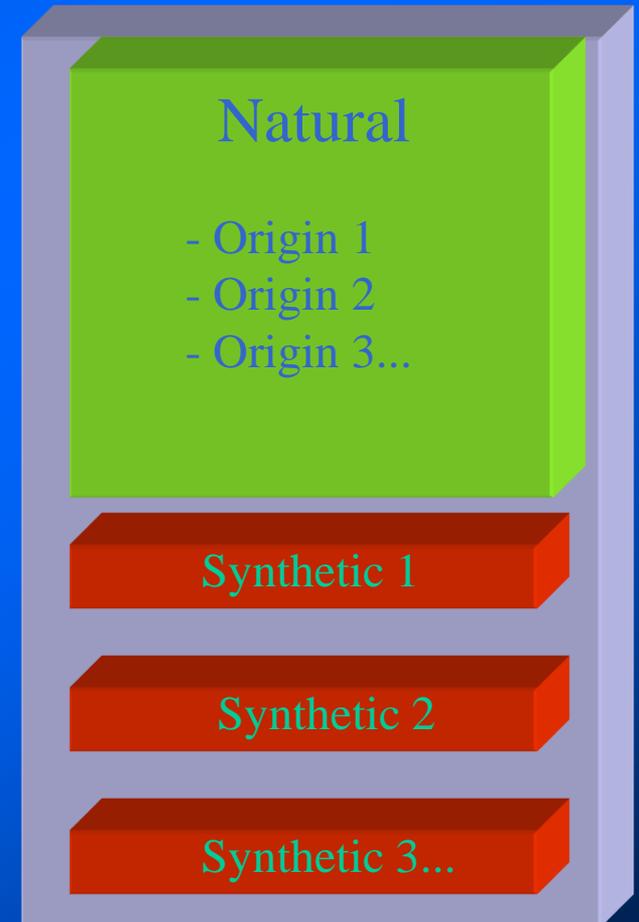
APPLICATIONS EN REPRESSION DES FRAUDES

Echantillon
Inconnu ???

Composition
isotopique

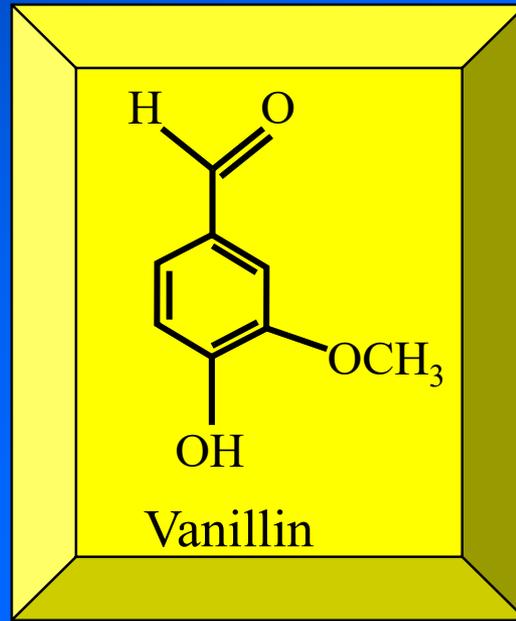
Origine de
l'échantillon

BASE DE DONNEES



DETERMINATION DE L'ORIGINE DE LA VANILLE

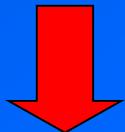
Vanille Naturelle
(*Vanilla Planifolia*)



Vanille synthétique



Agriculture tropicale
(20-50 T/An)



1300-4400 €/ Kg

Marché: 11 000 T/An

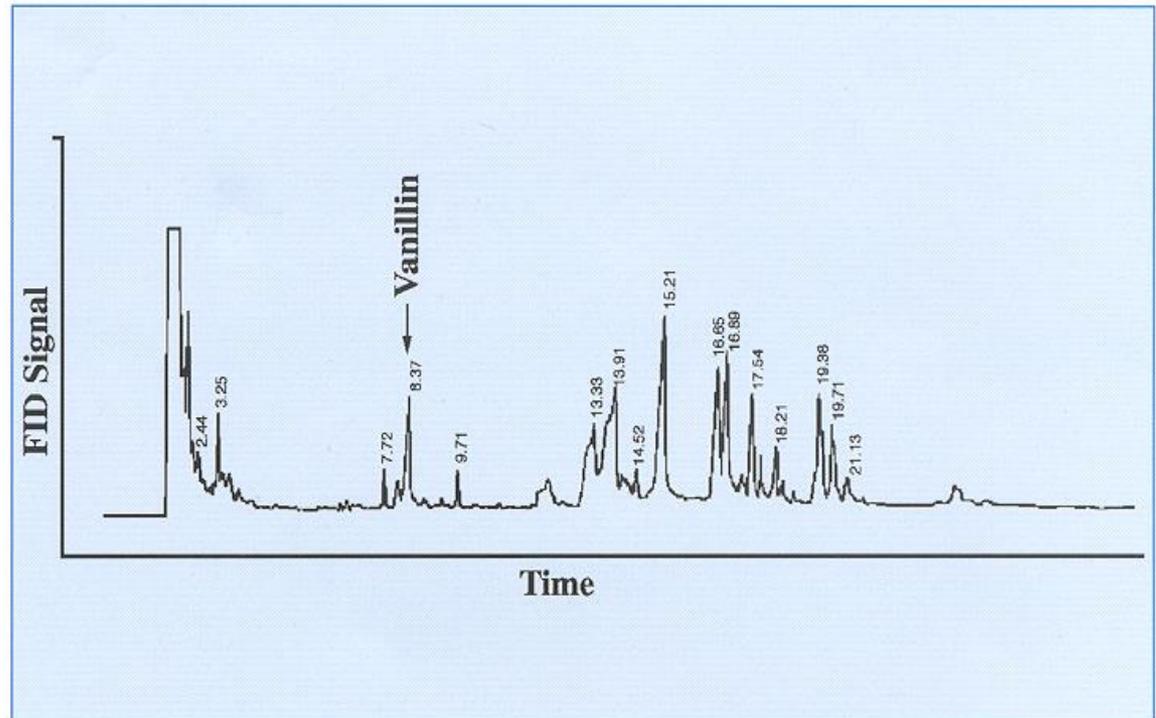
Industrie chimique



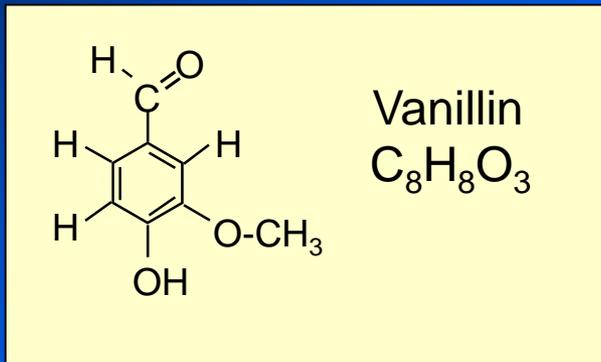
12 €/Kg

DETERMINATION DE L'ORIGINE DE LA VANILLE

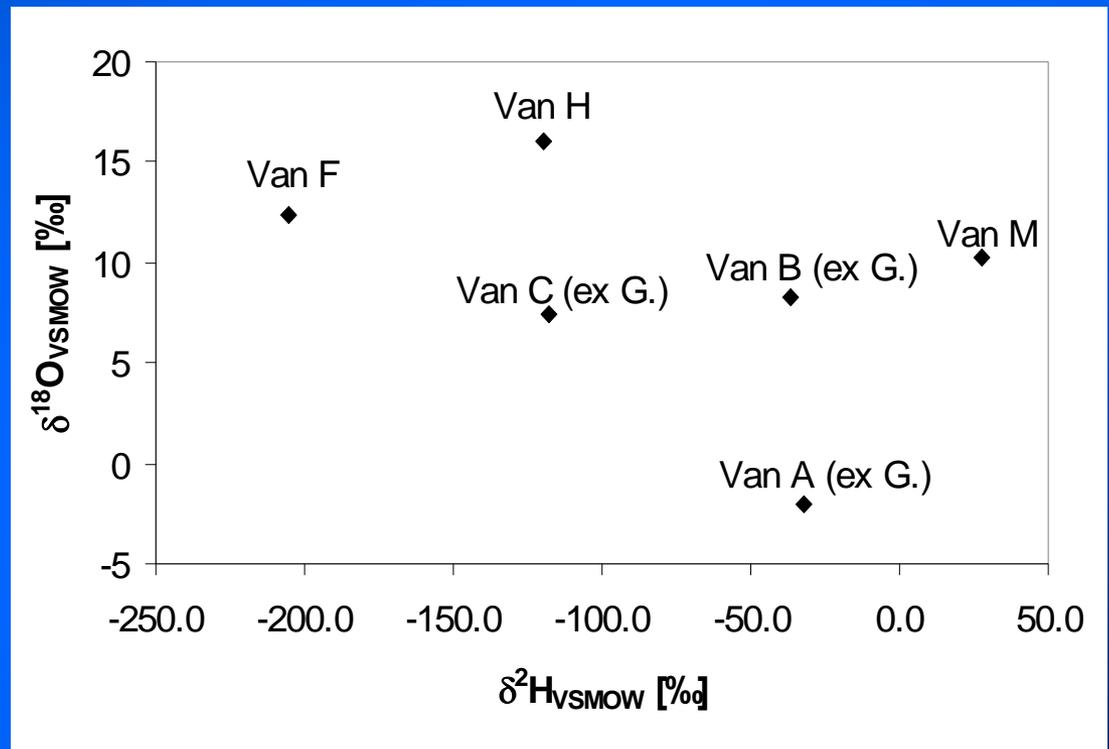
| Sample | $^{13}\text{C}\text{‰}$ | (SD) | No. of Replicates |
|---|-------------------------|---------|-------------------|
| GC-C-IRMS Vanillin (synthetic) | -27.38 | (0.03) | 3 |
| Unknown extract No.1 | -25.23 | (0.14) | 3 |
| Unknown extract No. 2 | -23.32 | (0.17) | 3 |
| Unknown extract No. 3 | -21.30 | (0.04) | 3 |
| Vanillin (synthetic) | -27.41 | | 1 |
| Dual-inlet-IRMS Vanillin (synthetic) | -27.27 | (0.004) | 3 |



$\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of Vanillin from various sources

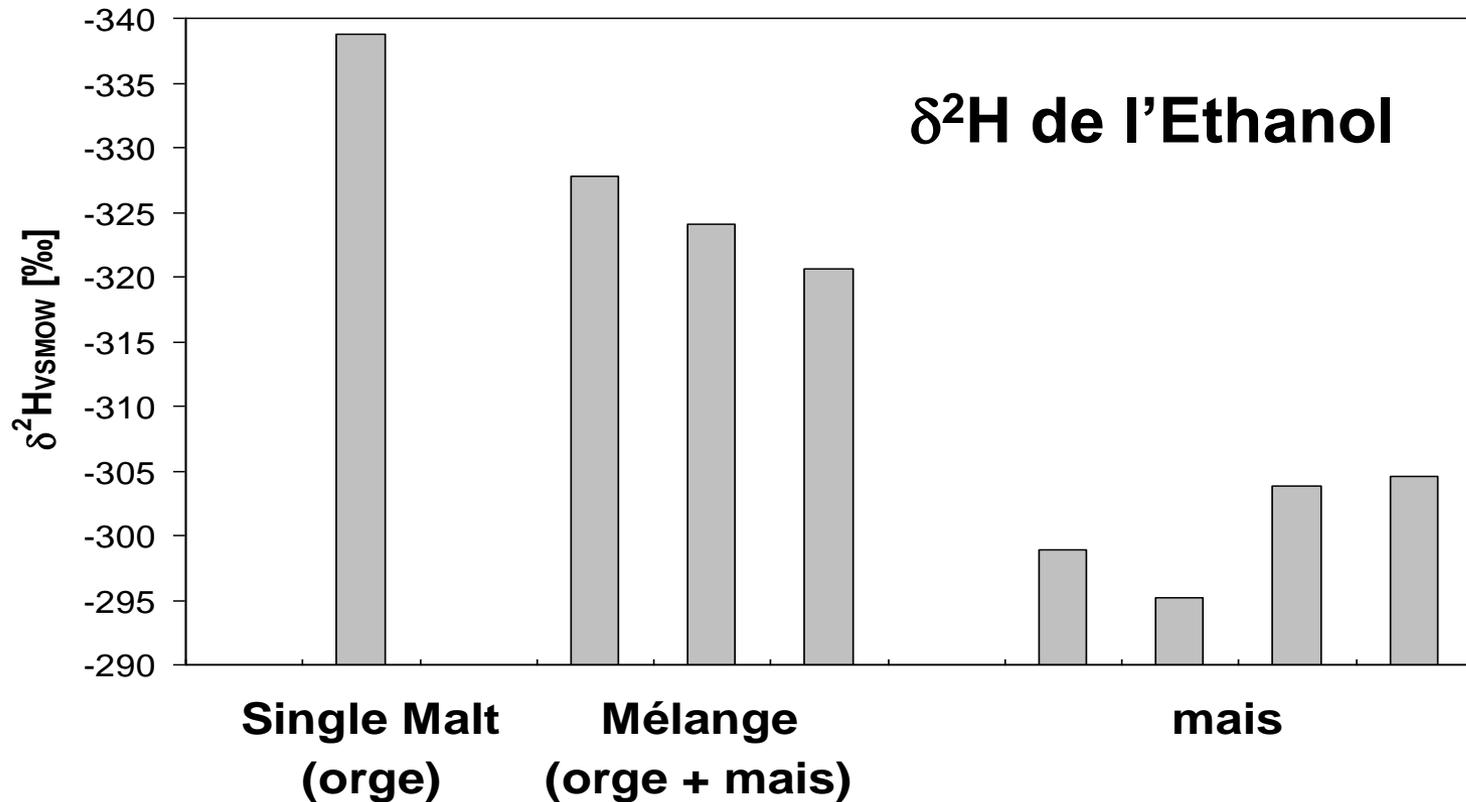


| | GC/TC $\delta^2\text{H}$ [‰] | TC/EA $\delta^2\text{H}$ [‰] | $\delta^{18}\text{O}$ |
|---------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Van A (ex G.) | -32.6 | -35.8 | -2.1 |
| Van B (ex G.) | -36.6 | | 8.3 |
| Van C (ex G.) | -118.1 | | 7.5 |
| Van F | -205.8 | | 12.32 |
| Van H | -120.0 | -120.2 | 16.1 |
| Van M | | 27.4 | 10.24 |



Determination de l'origine du Whisky

$\delta^2\text{H}$ du Whisky de différentes origines



APPLICATIONS EN REPRESSION DES FRAUDES

Origine des produits alimentaires

Adultération des produits alimentaires

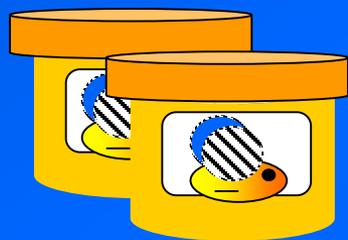
Origine des drogues

Detection de l'adulteration du miel par EA-IRMS



MIEL PUR

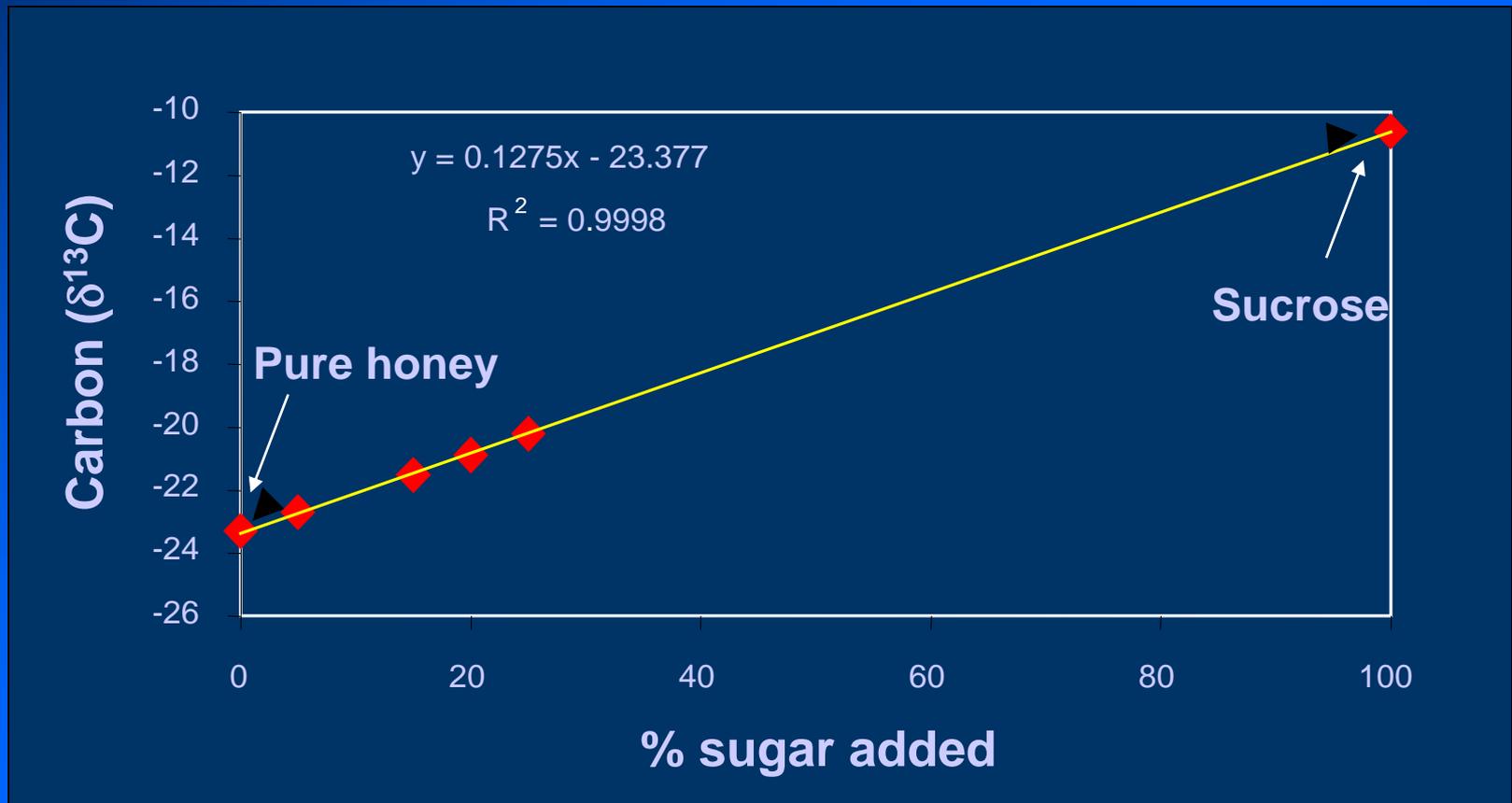
+ Fructose



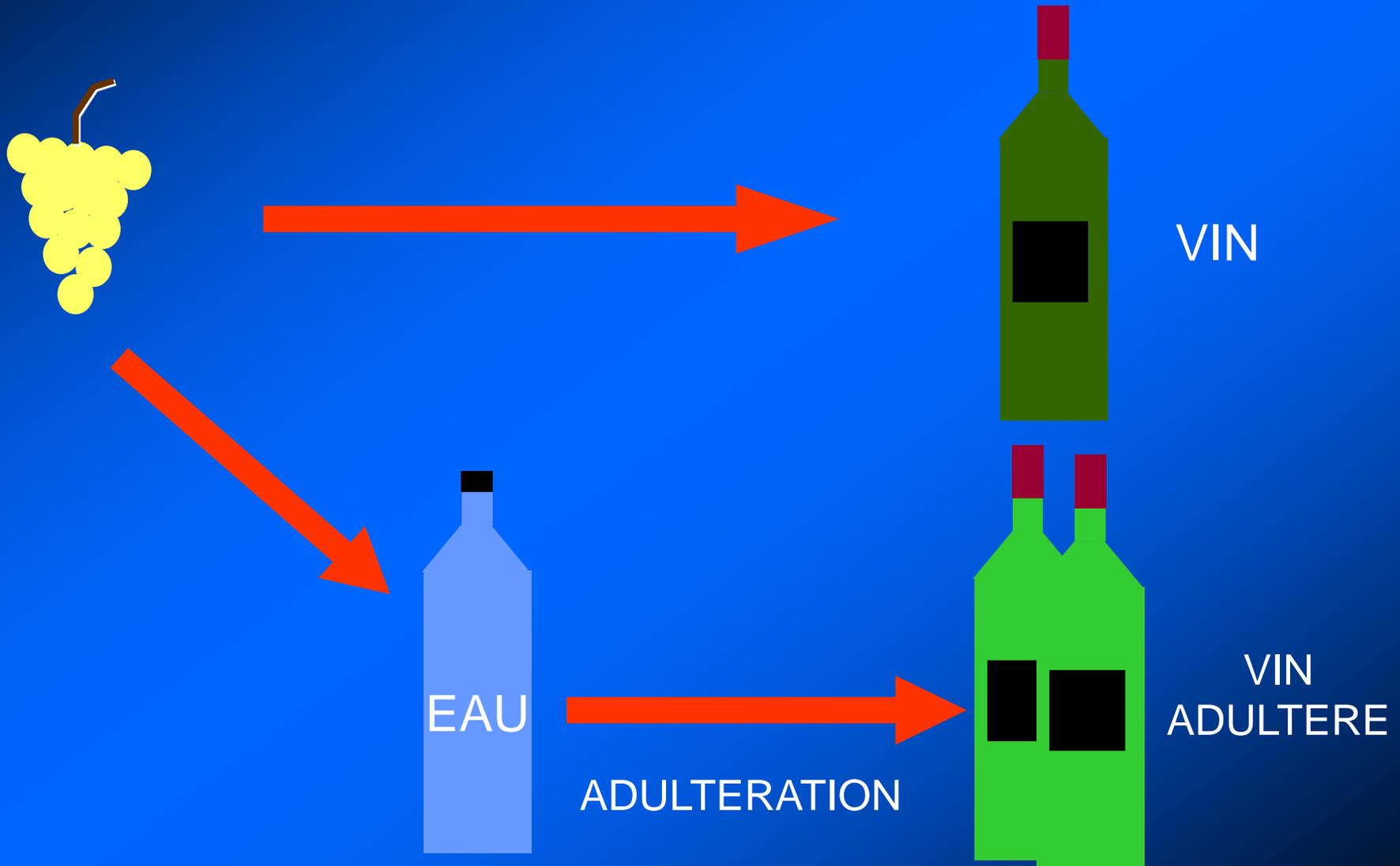
MIEL ADULTERE

The principle of adulteration detection is to compare characteristics of a product with those of a similar product of known origin

Detection de l'adultération du miel par EA-IRMS

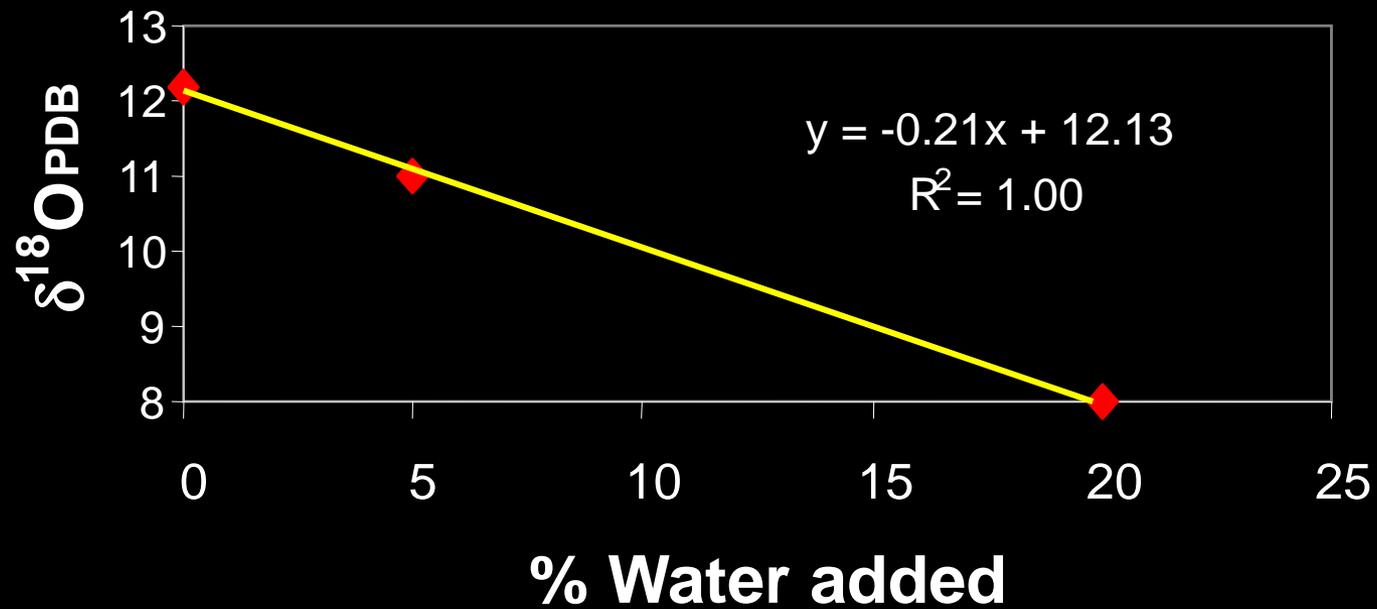


DETECTION DE L'ADULTERATION DU VIN



DETECTION DE L'ADULTERATION DU VIN

^{18}O Adulterated wine



APPLICATIONS EN REPRESSION DES FRAUDES

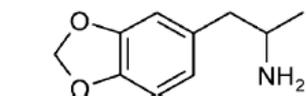
Origine des produits alimentaires

Adultération des produits alimentaires

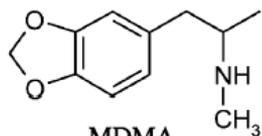
Origine des drogues

DETERMINATION DE L'ORIGINE DE L'EXTASIE

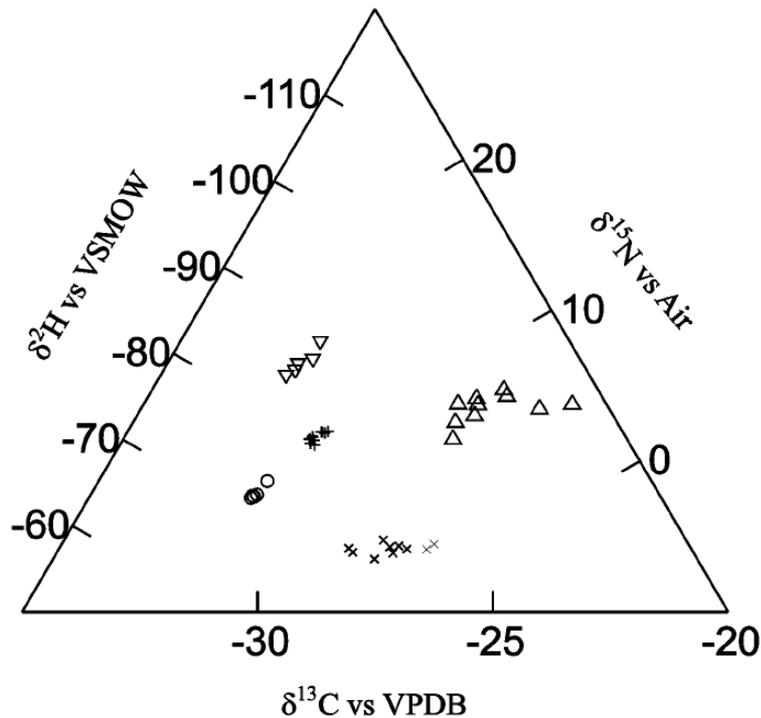
Isotopic analysis of Ecstasy



MDA



MDMA



- ▼ RN/883/00
- +
- ▲ RN/6108/00
- ×
- RN/1061/00

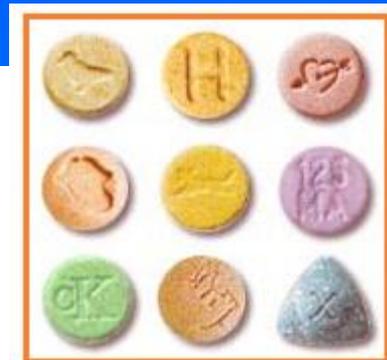


Fig. 3 Combined isotopic data for five tablet batches.

James F. Carter et al., Analyst, 2002, 127, 830–833

ORIGINE DE LA COCAINE

