

III. LES IMPURETÉS RECHERCHÉES

L'Expert VERGER a mis en œuvre deux méthodes d'analyse :

- la chromatographie ionique avec laquelle il a déterminé les anions suivants : nitrate, sulfate, phosphate, oxalate ;
- la spectrophotométrie d'absorption atomique avec laquelle il a déterminé les cations métalliques suivants : sodium, potassium, magnésium, calcium, strontium, cuivre, zinc, plomb.

IV. LES RÉSULTATS ANALYTIQUES BRUTS

L'Expert VERGER produit (p. 66 à 101) les résultats bruts des déterminations qu'il a effectuées. Ces résultats ne sont assortis d'aucun commentaire. Par exemple, des résultats variant dans des proportions considérables pour deux échantillons provenant du même lot sont traités pour établir des moyennes sans examen critique des valeurs brutes. L'Expert VERGER a, certes, été confronté à un nombre considérable de déterminations à effectuer mais, compte tenu de l'enjeu de ces analyses on peut s'interroger sur la mise en pratique des règles qui s'imposent au chimiste-analyste.

En principe toute détermination doit être effectuée en double de manière à vérifier que les valeurs obtenues sont voisines, dans la limite de la répétabilité que l'on peut attendre de la méthode d'analyse mise en œuvre. Cela doit également permettre d'éliminer les erreurs flagrantes de manipulation. Lorsque les résultats ne concordent pas on doit refaire l'analyse et éliminer les valeurs aberrantes.

Or, il apparaît que pour les scellés 1 (JOSACINE non contaminée) et 8 (JOSACINE contaminée par le cyanure de sodium) l'Expert VERGER n'aurait effectué qu'**une seule détermination**. Tout au moins, rien dans le Rapport ne permet de penser que plusieurs déterminations ont été effectuées et que les valeurs qui figurent dans les Tableaux comparatifs sont des valeurs moyennes.

Nous avons rassemblé, dans les pages qui suivent, les résultats analytiques bruts repris du Rapport de l'Expert VERGER mais classés de manière à rassembler les résultats par lot.

Nous commentons, pour chaque impureté, les résultats obtenus.

IV.1. Les anions nitrate NO_3^-

Les nitrates sont présents dans la JOSACINE de référence (scellé 1) et dans la JOSACINE empoisonnée par le cyanure de sodium (scellé 8) aux teneurs suivantes exprimées en ppm (mg.kg^{-1}) rapportées à la matière sèche :

JOSACINE de référence : $11,6/0,317 = 36,6$ ppm

JOSACINE empoisonnée : $11,7/0,54 = 21,7$ ppm

Autrement dit, la JOSACINE empoisonnée contiendrait moins de nitrates que la JOSACINE de référence. Dès lors, l'analyse des nitrates dans les lots de cyanure de sodium est, en principe, sans intérêt.

Elle a cependant, été effectuée par l'Expert VERGER. Les résultats bruts sont rassemblés par lots dans les Tableaux suivants.

Lot n° 062 BR-1

N° des scellés	NO_3^- (ppm)
95	86,8
113	98,6 – 131
114	79 – 111,8
132	218,1
133	0
136	95
137	91,1
172	30,9
173	72,8

Ces résultats ne sont que difficilement exploitables. Pour le même échantillon prélevé au même endroit (SANOFI RECHERCHE à Montpellier, scellés n° 132 et 133) G. VERGER trouve une fois 218,1 ppm et une fois 0. On ne peut présenter de tels résultats. L'analyse devait être refaite. De même les teneurs en nitrate d'un même échantillon (scellés 172 et 173) varient d'un facteur 2,36; l'une des deux valeurs, probablement 30,9 ppm, est erronée.

Il est fondé d'éliminer les valeurs 0 (scellé 133) 218,1 (scellé 132) et 30,9 (scellé 172). On a alors :

valeur moyenne (9 mesures) :	96 ppm
écart-type :	18,6 ppm
coefficient de variation :	19,4 %

Lot n° 062 BR-5

N° des scellés	NO ₃ ⁻ (ppm)
126	92,1
127	182,3
130	142,6
131	139,1
150	35,2
151	28,9
154	32,3
155	34,2
166	72,5
167	103,1

On observe une variation d'un facteur voisin de 2 pour les scellés 126 et 127 (même prélèvement à l'Université d'Aix-Marseille) ce qui imposait que l'analyse soit refaite. La variabilité est telle d'un échantillon à l'autre qu'il est difficile de retenir ces résultats. Si l'on calcule cependant la valeur moyenne on a :

valeur moyenne (10 mesures*) : 86 ppm

écart-type : 55 ppm

coefficient de variation : 64 %

Le coefficient de variation, très élevé (64 %), atteste de la dispersion considérable des résultats.

Lot n° 136 YR

N° des scellés	NO ₃ ⁻ (ppm)
168	52,2
169	74,7

La répétabilité est médiocre. Valeur moyenne : 63 ppm.

Lot n° 063 BR-1

N° des scellés	NO ₃ ⁻ (ppm)
97	16,7
134	80,5
135	87,2

* la variabilité est telle qu'il n'est pas possible d'identifier les valeurs aberrantes.

Le lot saisi chez SANOFI RECHERCHE à Montpellier diffère très notablement du lot de PROLABO quant à sa teneur en nitrates.

Lot n° 111 YR-5

N° des scellés	NO ₃ ⁻ (ppm)
200	140,8
201	148

Les deux valeurs sont proches. Valeur moyenne : 144 ppm.

Lot n° 137 YR-5

N° des scellés	NO ₃ ⁻ (ppm)
148	35,1
149	105,1

Les deux valeurs sont trop différentes pour être exploitables. L'analyse devait être refaite.

Lot n° 167 XP-5

N° des scellés	NO ₃ ⁻ (ppm)
160	0
161	0
194	138,6
195	112,9

Ces résultats sont inexploitables. Il est surprenant que la teneur en nitrates des scellés 160 et 161 (ALSTOM, Villeurbanne) soit nulle.

Lot n° 173 YR-1

N° des scellés	NO ₃ ⁻ (ppm)
95	11,8 – 64,2
188	92,6
189	107,8
196	141,7
197	101,8

Le scellé 95 a fait l'objet de deux déterminations qui diffèrent d'un facteur 5,4. L'analyse devait être refaite. On ne peut rien conclure si ce n'est que les deux échantillons saisis (SAGEM à Montluçon et THOMSON MICROELECTRONICS à Tours) sont assez proches (valeur moyenne : 111 ppm ; écart type : 21,4 ppm ; coefficient de variation : 19,3 %) on ne peut les comparer à l'échantillon de référence saisi chez PROLABO dont l'analyse n'est pas interprétable.

Lot n° 221 XP-1

N° des scellés	NO ₃ (ppm)
97	13,0 – 26,5
204	145,1
205	151,2

Les résultats du scellé 97 diffèrent d'un facteur 2. L'analyse devait être refaite. Les scellés 204 et 205 (même provenance) sont proches mais ne peuvent être comparés à l'échantillon de référence saisi chez PROLABO dont l'analyse n'est pas interprétable.

Lot n° 322 AP-1

N° des scellés	NO ₃ (ppm)
95	17,6
120	88,6
121	111,8
140	62,9
141	85,0
146	30,8
147	77,4
158	32,9
159	31,7
162	105
163	94,1
164	84,8
165	116,5

Les écarts, pour un même échantillon, sont parfois très grands *e. g.* scellés 146-147 (facteur 2,5). Ces analyses devaient être refaites. Si l'on consent cependant à calculer une valeur moyenne sans exclusion de valeur brute on a :

valeur moyenne : 72 ppm

écart-type : 34 ppm

coefficient de variation : 47 %

La dispersion est telle que ces valeurs ne sont pas exploitables.

Lot n° 92307-5

N° des scellés	NO ₃ (ppm)
152	43,2
153	48,1

Les deux valeurs sont proches. Valeur moyenne : 45,65 ppm arrondie à 46 ppm.

Lot n° 93028-1

N° des scellés	NO ₃ ⁻ (ppm)
97	7,1 – 7,6

Les deux valeurs sont proches. Valeur moyenne : 7,3₅ ppm arrondie à 7 ppm.

Lot n° 93050-1

C'est le lot pour lequel on dispose du plus grand nombre d'échantillons (35).

N° des scellés	NO ₃ ⁻ (ppm)
97	115,8
122	101,4 – 123,7
123	106,1 – 159,8
124	100,8 – 98,9
125	121,3
128	83,4
129	104,5
138	65,1
139	68,8
156	0,0
157	35,9
170	24,9
171	96,3
174	28,6
175	107,1
176	126,2
177	59,9
178	72,1
179	133,1
180	132,6
181	72,6
182	102,4
183	34,9
184	25,9
185	28,9
186	179,8
187	94,8
190	50,4
191	82,9
192	87,0
193	92,6
198	114,8
199	134,1
202	216,9
203	143,5

Ce grand nombre de valeurs laisse perplexe et est d'une interprétation difficile :

- dans les trois cas où les analyses ont été faites en double, les écarts sont importants pour deux d'entre eux : scellé 122 (19,8 %) et scellé 123 (40,4 %) ce qui devait inciter à augmenter le nombre d'analyses par échantillon ;
- pour un même échantillon les écarts sont généralement très importants : scellés 124 et 125 ; 128 et 129 ; 156 et 157 où l'un des scellés est dit ne pas contenir de nitrates (156) alors que le second en contient ; 170 et 171 ; 174 et 175 ; 176 et 177 ; 178 et 179 ; 180 et 181 ; 182 et 183 ; 186 et 187 ; 190 et 191 ; 202 et 203.

On ne sait s'il s'agit du manque de répétabilité de la méthode d'analyse, d'une variabilité de la teneur en nitrates au sein d'un même lot ou au sein d'un même échantillon.

Il n'est pas fondé de traiter ces valeurs disparates par les méthodes statistiques. Si on le fait, cependant (en excluant, toutefois, la valeur 0 du scellé 156) on trouve :

valeur moyenne (37 valeurs) :	95 ppm
écart-type :	44 ppm
coefficient de variation :	45,8 %

La valeur élevée du coefficient de variation traduit la grande dispersion des résultats.

JANSSEN CHIMICA (lot n° 47458-1)

On dispose de deux valeurs : 138,7 et 133,9 qui sont proches ; valeur moyenne : 136,3 ppm arrondie à 136 ppm.

MERCK (lot n° 1129352)

Deux valeurs très différentes : 0 et 146,1. On ne peut rien conclure ; l'analyse aurait dû être refaite.

MERCK (lot n° 1460954)

Deux valeurs également très différentes : 52,2 et 191,0 dont on ne peut rien tirer : l'analyse devait être refaite.

BOLBEC

Deux valeurs assez différentes : 125,3 et 156,3 ; valeur moyenne : 140,8 ppm arrondie à 141 ppm.

CONCLUSION

On ne sait comment traiter cet ensemble de valeurs disparates dont les moyennes par lot (même lorsque le calcul était discutable) sont rassemblées ci-après selon les lots mères.

Lots mères	Lots de vente	NO ₃ ⁻ (ppm)
B 062	322 AP-1	72
	062 BR-5	86
	063 BR-1	16,7 ; 84
	111 YR-5	144
A 349	062 BR-1	96
	221 XP-1	inexploitable
	93050-1	95
	137 YR-5	35,1 – 105,1
	93028-1	7
JANSSEN	173 YR-1	inexploitable
	47458-1	136
MERCK	92301-1	non analysé
	1129352	inexploitable
BOLBEC	1460954	inexploitable
	BOLBEC	141
?	136 YR	63
?	167 XP-5	inexploitable
?	92307-5	46

L'Expert VERGER a considéré que les analyses de nitrates ne fournissaient aucune information intéressante parce qu'aucun lot de cyanure de sodium ne contenait une teneur en nitrates suffisamment faible pour être compatible avec le cyanure ajouté à la JOSACINE. Il faudrait, en fait, que le cyanure de sodium ne contienne pas de nitrates ce qui n'est le cas d'aucun des cyanures analysés.

On peut examiner ces résultats autrement : l'Expert VERGER a conclu que le lot 063 BR-1 était le plus proche du cyanure de sodium ajouté à la JOSACINE. Nous verrons plus loin qu'en fait les quatre lots 322 AP-1, 062 BR-5, 063 BR-1 et 111 YR-5 doivent être considérés, pour les quatre impuretés retenues (phosphates, strontium, potassium et plomb) comme identiques et qu'on ne peut en privilégier aucun. Si, maintenant, on examine leurs teneurs en nitrates on constate qu'aucun lot n'est compatible avec la JOSACINE contaminée. Même le scellé 97 – lot 063 BR-1 qui ne contient que 16,7 ppm de nitrate, est trop chargé en cet anion.

On peut évidemment retourner le raisonnement en écrivant que les lots considérés comme compatibles avec le cyanure de sodium ajouté à la JOSACINE pour les phosphates, le potassium, le strontium et le plomb ne le sont pas par leur concentration en nitrates qui est trop élevée.

IV-2 – Les anions sulfate SO_4^{2-}

Les sulfates sont présents dans la JOSACINE de référence (scellé 1) et dans la JOSACINE empoisonnée par le cyanure de sodium (scellé 8) aux teneurs suivantes rapportées à la manière sèche :

JOSACINE de référence : $32/0,317 = 101$ ppm

JOSACINE empoisonnée : $30/0,54 = 55,5$ ppm

La JOSACINE empoisonnée contiendrait moins de sulfates que la JOSACINE de référence. Dès lors, l'analyse des sulfates dans les lots de cyanure de sodium est, en principe, sans intérêt.

Elle a été, cependant, effectuée par l'Expert VERGER, Les résultats bruts ont été rassemblés par lots dans les Tableaux suivants.

Lot n° 062 BR-1

N° des scellés	SO_4^{2-} (ppm)
95	65,2 – 30
113	27,1 – 46,9
114	33,3 – 64,1
132	100,3
133	42,4
136	56,5
137	64,9
172	52,6
173	26,4

Ces résultats, très dispersés, sont difficilement exploitables. Lorsque l'analyse est doublée (pour trois échantillons) les résultats sont très différents : 30 et 65,2 pour le scellé 95 soit un écart de 74 % ; 27,1 et 46,9 pour le scellé 113 (écart de 53,5%) ; 33,3 et 64,1 pour le scellé 114 (écart de 63 %).

Pour les scellés 132 et 133 correspondant au même échantillon l'écart est de 81 % ; pour les scellés 172 et 173 il est de 66 %.

On comprend mal comment, confronté à une telle dispersion des résultats, les analyses n'aient pas été refaites par l'Expert.

Si l'on calcule cependant la valeur moyenne de tous ces résultats on a :

valeur moyenne (10 valeurs) : 51 ppm

écart-type : 21 ppm

coefficient de variation : 42 %

La valeur du coefficient de variation (42 %) atteste de la dispersion considérable des concentrations trouvées.

Lot n° 062 BR-5

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
126	25,6
127	43,4
130	< 10 *
131	26,8
150	54,7
151	59,2
154	55,5
155	46,0
166	18,1
167	17,3

La dispersion des valeurs est très élevée pour l'échantillon correspondant aux scellés 126 et 127 (écart de 52 %).

Il semble y avoir deux populations d'échantillons avec les scellés suivants :

- 126, 131, 166, 167 ; valeur moyenne : 22 ppm ;
- 127, 150, 151, 154, 155 ; valeur moyenne : 52 ppm.

* valeur non retenue en définitive.

Lot n° 136 YR

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
168	99,3
169	194,9

Les deux valeurs diffèrent de 65 %. Le calcul d'une valeur moyenne n'a pas grand sens : 147 ppm.

Lot n° 063 BR-1

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
97	29,5
134	35,7
135	33,6

La dispersion est modérée. On a :

valeur moyenne (3 mesures) : 33 ppm

écart-type : 3 ppm

coefficient de variation : 9,6 %

Lot n° 111 YR-1

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
200	38,4
201	31,4

La dispersion est modérée ; valeur moyenne : 35 ppm

Lot n° 137 YR-5

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
148	51,9
149	49,2

La dispersion est modérée ; valeur moyenne : 50,5 ppm arrondie à 50 ppm.

Lot n° 167 XP-5

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
160	68,5
161	46,0
194	48,7
195	50,9

On peut calculer une valeur moyenne. On a :

valeur moyenne (4 mesures) : 53,5 ppm arrondie à 53 ppm

écart-type : 10 ppm

coefficient de variation : 19 %

Lot n° 173 YR-1

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
95	27,3
188	40,3
189	13,3
196	59,9
197	60,5

Pour les scellés 188 et 189 les deux valeurs, relatives au même échantillon, diffèrent de 101 %. Pourtant, l'analyse n'a pas été refaite.

Calculer une valeur moyenne est très discutable. On peut écarter la valeur 13,3 (scellé 189) qui semble aberrante et calculer une moyenne des valeurs pour les scellés 188, 196 et 197. On a alors :

valeur moyenne : 54 ppm

valeur sensiblement double de celle du scellé 95.

Lot n° 221 XP-1

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
97	39,6 – 67,0
204	60,0
205	76,6

L'analyse a été faite en double pour le scellé 97 ; les valeurs trouvées sont très différentes avec un écart de 51 %*. Pourtant, l'analyse n'a pas été refaite.

On peut considérer la valeur 39,6 ppm comme aberrante. On a alors trois valeurs proches avec une moyenne de 68 ppm.

Lot n° 322 AP-1

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
95	19,0
120	28,7
121	4,7
140	< 10,0 **
141	15,3
146	97,5
147	17,5
158	51,6
159	28,5
162	56
163	36,5
164	44,3
165	44,3

On observe des écarts considérables pour plusieurs échantillons : 120-121 (écart de 144 %), 146-147 (écart de 139 %), 158-159 (écart de 58 %), 162-163 (écart de 42 %).

On ne peut considérer que ces valeurs appartiennent à la même population qu'en éliminant les valeurs 4,7 et 97,5 probablement aberrantes. On a alors :

valeur moyenne (10 mesures) : 34 ppm

écart-type : 15 ppm

coefficient de variation : 43 %

Lot n° 92307-5

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
152	91,4
153	86,8

Les deux valeurs sont assez proches. Valeur moyenne : 89 ppm.

* une situation semblable a été trouvée pour les nitrates du même échantillon

** valeur non retenue

Lot n° 93028-1

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
97	130,6 ; 101,0

L'analyse a été doublée ; l'écart entre les deux valeurs est grand (26 %) ; l'analyse aurait du être refaite ; on a comme valeur moyenne : 116 ppm.

Lot n° 93050-1

N° des scellés	SO ₄ ²⁻ (ppm)
97	55,2
122	33,6 – 54,4
123	29,1 – 52,8
124	57,2 - 35,9
125	56,7
128	31,0
129	34,4
138	43,2
139	39,2
156	60,7
157	65,0
170	83,2
171	85,7
174	69,7
175	74,8
176	95,0
177	87,7
178	78,7
179	82,5
180	75,8
181	67,5
182	81,8
183	84,5
184	89,0
185	47,8
186	78,3
187	89,4
190	75,5
191	47,7
192	83,3
193	71,9
198	86,3
199	72,7
202	53,2
203	70,8

Là encore, lorsque les analyses sont doublées les écarts sont très importants ce qui crée un doute lorsqu'elles ne le sont pas.

scellé	écart
122	47
123	58
124	46

On peut se hasarder, cependant, à calculer une valeur moyenne. On a :

valeur moyenne (38 mesures) :	65 ppm
écart-type :	19 ppm
coefficient de variation :	29 %

La dispersion est modérée comparée à celle d'autres échantillons.

JANSSEN CHIMICA (lot n° 47458-1)

On dispose de deux valeurs proches : 286 et 293,3 ppm ; valeur moyenne : 290 ppm.

MERCK (lot n° 1129352)

Deux valeurs proches : 26,7 et 23,9 ppm ; valeur moyenne : 25,3 ppm arrondie à 25 ppm.

MERCK (lot n° 1460954)

Deux valeurs proches : 108,9 et 115,9 ; valeur moyenne : 112,4 ppm arrondie à 112 ppm.

BOLBEC

Deux valeurs très différentes : 35 et 89 ppm dont on ne peut rien tirer.

CONCLUSION

On a rassemblé dans le Tableau ci-après les valeurs moyennes classées selon les lots mères.

Lots mères	Lots de vente	SO ₄ ²⁻ (ppm)
B 062	322 AP-1	34
	062 BR-5	22 ; 52
	063 BR-1	33
	111 YR-5	35
A 349	062 BR-1	51
	221 XP-1	68
	93050-1	47
	137 YR-5	50
	93028-1	116
	173 YR-1	54
JANSSEN	47458-1	290
	92301-1	non analysé
MERCK	1129352	25
	1460954	112
BOLBEC	BOLBEC	35 ; 89
?	136 YR	147
?	167 XP-5	53
?	92307-5	89

L'Expert VERGER a considéré que les analyses de sulfates ne fournissaient aucune information intéressante parce qu'aucun lot de cyanure de sodium ne contenait une teneur en sulfates suffisamment faible pour être compatible avec le cyanure ajouté à la JOSASINE. Il faudrait, en effet, avoir une concentration nulle en sulfates ce qui n'est le cas d'aucun lot examiné.

Comme pour les nitrates, on peut dire que les quatre lots retenus par l'Expert VERGER (322 AP-1, 062 BR-5, 063 BR-1, et 111 YR-5) et qui doivent, en fait, être considérés comme identiques pour les quatre impuretés phosphates, strontium, potassium et plomb, ont des teneurs en sulfates trop élevées pour être compatibles avec la teneur en sulfates de la JOSACINE contaminée.

IV.3 – Les anions phosphates PO_4^{3-} *

La JOSACINE de référence (scellé 1) ne contient pas de phosphates tandis que la JOSACINE empoisonnée par le cyanure de sodium (scellé 8) en contient ; rapporté à la matière sèche :

$$\frac{18,8}{0,54} = 35 \text{ ppm}$$

De ce fait, cette impureté a été considérée comme devant être retenue pour rechercher l'origine du cyanure de sodium ajouté à la JOSACINE empoisonnée.

On calcule que les phosphates ont été apportés par un cyanure en contenant :

$$\frac{35}{0,174} = 201 \text{ ppm}$$

Les résultats trouvés par l'Expert VERGER sont rassemblés par lots dans les Tableaux suivants :

Lot n° 062 BR-1

N° des scellés	PO_4^{3-} (ppm)
95	340,8 ; 324,8
113	314,2 – 323,3
114	304,1 – 299,6
132	306,7
133	387,7
136	334,5
137	293,7
172	308,1
173	306,1

Comme l'Expert VERGER constatera que, pour un même lot, la variabilité de la teneur en phosphates est modérée, il retiendra ce composé pour comparer les lots de cyanure à celui du scellé n° 8.

On retrouve les valeurs précédentes dans le Tableau de synthèse 1 (page 105-106) mais, sans qu'aucune explication ne soit donnée de ses choix, l'Expert ne retiendra que certaines valeurs de la teneur en phosphates pour certains échantillons. Il reportera, par ailleurs, des valeurs qui semblent être des moyennes mais qui diffèrent des moyennes calculées à partir des résultats bruts. C'est ce que montre le Tableau ci-après.

* on rassemble sous cette formule l'ensemble des cinq formes PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 dont la distribution dépend du pH.

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm) : valeurs retenues par l'Expert VERGER
95	325 c'est la valeur 324,8 arrondie ; la valeur 340,8 ne sera pas retenue ?
113	309 ce n'est pas la moyenne de 314,2 et 323,3 (319 ?)
114	312 ce n'est pas la moyenne de 304,1 et 299,6 (302 ?)
132	307
133	388
136	335
137	294
172	308
173	306

G. VERGER en déduit :

valeur moyenne (9 valeurs) : 320 ppm
 écart-type : 28 ppm
 coefficient de variation : 8,7 %

En retenant les valeurs brutes on a :

valeur moyenne (12 valeurs) : 320,3 ppm
 écart-type : 25,5 ppm
 coefficient de variation : 8 %

L'écart est négligeable.

Lot n° 062 BR-5

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
126	215,8
127	203,7
130	206,2
131	195,7
150	214,1
151	192,6
154	207,4
155	193,2
166	150,4
167	164,0

La dispersion est modérée ; on en déduit :

valeur moyenne (10 valeurs) : 194,3 ppm arrondie à 194 ppm
 écart-type : 21,4 ppm
 coefficient de variation : 11 %

Lot n° 136 YR

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
168	102,2
169	98,7

Valeur moyenne : 100,5 ppm arrondie à 100 ppm.

Lot n° 063 BR-1

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
97	203,4
134	210,0
135	193,9

Valeur moyenne : 202,4 ppm arrondie à 202 ppm.

Lot n° 111 YR-1

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
200	185,9
201	203,6

Valeur moyenne : 194,7₅ ppm arrondie à 195 ppm.

Lot n° 137 YR-5

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
148	238,9
149	250,1

Valeur moyenne : 244,5 ppm arrondie à 245 ppm.

Lot n° 167 XP-5

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
160	374,5
161	315,7
194	301,7
195	277,6

On observe une dispersion des valeurs plus importantes que précédemment. On a :

valeur moyenne (4 valeurs) : 317,4 ppm arrondie à 317 ppm
 écart-type : 41,2 ppm
 coefficient de variation : 13 %

Ce lot n'a pas été repris dans les Tableaux comparatifs des pages 119 et 120. Il s'apparente au lot 062 BR-1 (teneur en phosphate : 320 ppm).

Lot n° 173 YR-1

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
95	265,1 - 200
188	171,9
189	213,2
196	184,8
197	191,6

L'analyse a été doublée pour le scellé 95 ; les deux valeurs obtenues sont notablement différentes ; l'écart est de 28 %. On a :

valeur moyenne (6 valeurs) : 204 ppm
 écart-type : 33 ppm
 coefficient de variation : 16 %

La valeur moyenne retenue par G. VERGER est de 199 ppm (?).

Lot n° 221 XP-1

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
97	387,3 – 277,3 *
204	275 **
205	376,9

On a :

valeur moyenne (4 valeurs) : 329 ppm
 écart-type : 61 ppm
 coefficient de variation : 18,6 %

La valeur moyenne retenue par G. VERGER est 347 ppm (?).

Lot n° 322 AP-1

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
95	22
120	203,8 *** - 193,9
121	224 *** - 215,5
140	157,1 ****
141	193,3
146	204,1
147	231,7
158	195,6
159	221,5
162	194,5
163	206
164	198,4
165	194,8

Lorsque les analyses ont été doublées (scellés 120 et 121) la dispersion des résultats est faible. On a :

valeur moyenne (15 valeurs) : 204 ppm
 écart-type : 18,4 ppm
 coefficient de variation : 9 %

La valeur moyenne calculée par G. VERGER est peu différente : 205 ppm.

* Dans le tableau de la page 106 cette valeur a été omise (?).

** Dans le tableau de la page 106 cette valeur a été retranscrite 277 au lieu de 275

*** ces valeurs ont été omises par Monsieur VERGER dans le Tableau de la page 106 (?).

**** cette valeur a été retranscrite 195 ppm (?).

Lot n° 92307-5

Les deux scellés (152 et 153) sont donnés pour ne pas contenir de phosphates. Ce lot n'a pas été repris dans le Tableau de synthèse final (p 119).

Lot n° 93028-1

L'analyse du scellé 97 a été doublée avec comme valeur moyenne : 552 ppm (G. VERGER a retenu 553 ppm). C'est l'échantillon le plus riche en phosphates.

Lot n° 93050-1

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
97	306,2
122	323 – 286,4*
123	316,7 – 341,9*
124	353,1 -,372,2*
125	285,5
128	328,4
129	334,8
138	350,3
139	304,1
156	315,6
157	314,7
170	311,4
171	282,3
174	296,9
175	329,6
176	391,8
177	410,6
178	369,7
179	373,5
180	289,3
181	308,3
182	399,5
183	410,8
184	405
185	300,2
186	368,5**
187	399,3
190	315,7
191	275,3

* ces valeurs ont été omises par G.VERGER dans le Tableau de la page 107

** cette valeur a été retranscrite 399 dans le Tableau de la page 107

N° des scellés	PO ₄ ³⁻ (ppm)
192	344,2
193	313,4
198	389,5
199	337,1
202	284,9
203	378

On a :

valeur moyenne (38 valeurs) : 337 ppm
 écart-type : 40,6 ppm
 coefficient de variation : 12 %

La valeur retenue par G. VERGER est 338 ppm.

JANSSEN CHIMICA (lot n° 47458-1)

Les deux scellés correspondants ne contiennent pas de phosphates.

MERCK (lot n° 1129352)

Les deux scellés ne contiennent pas de phosphates.

MERCK (lot n° 1460954)

Les deux scellés ne contiennent pas de phosphates.

BOLBEC

Deux valeurs : 129 et 103,2 ppm d'où une valeur moyenne de 116,1 ppm arrondie à 116 ppm.

CONCLUSION

On a rassemblé dans le Tableau ci-après les valeurs moyennes classées selon les lots mères.

Lots mères	Lots de vente	PO ₄ ³⁻ (ppm)
B 062	322 AP-1	205 (en fait 204)
	062 BR-5	194
	063 BR-1	202
	111 YR-5	195
A 349	062 BR-1	320
	221 XP-1	347 (en fait 329)
	93050-1	338 (en fait 337)
	137 YR-5	245
	93028-1	553 (en fait 552)
	173 YR-1	199 (en fait 204)
JANSSEN	47458-1	0
	92301-1	non analysé
MERCK	1129352	0
	1460954	0
BOLBEC	BOLBEC	116
?	136 YR	100
?	167 XP-5	317
?	92307-5	0

Le phosphate est une impureté importante car elle varie notablement d'un lot de cyanure à l'autre. Par ailleurs, la JOSACINE n'en contient pas alors que celle contaminée par le cyanure de sodium en contient. La teneur annoncée par l'Expert VERGER pour le scellé n° 8, rapportée au cyanure de sodium contaminant est de 201 ppm. On doit s'étonner que, s'agissant d'une impureté pouvant permettre d'identifier l'origine du cyanure de sodium, l'Expert VERGER n'ait fait qu'une seule mesure de la teneur en phosphate du scellé n° 8 ce qui est contraire aux règles de l'analyse chimique ; s'agissant d'une mesure d'une grande importance et ne consommant qu'une quantité infime d'échantillon le minimum est de doubler l'analyse pour s'assurer que l'on n'a pas commis une erreur de manipulation. Mais, ici, on s'attend à ce qu'une dizaine de déterminations soient effectuées de manière à pouvoir appliquer les méthodes statistiques et connaître l'intervalle de confiance de la valeur annoncée. Cela étant, cinq lots de cyanure de sodium ont des teneurs en phosphates qui sont proches de la valeur rapportée au cyanure de sodium contaminant : 322 AP-1, 062 BR-5, 063 BR-1, 111 YR-5 (ces quatre lots proviennent du même lot mère B 062) et 173 YR-1.

IV.4. – L'anion oxalate $C_2O_4^{2-}$

L'anion oxalate est présent dans la JOSACINE de référence (scellé 1) et dans la JOSACINE empoisonnée par le cyanure de sodium (scellé 8) aux teneurs suivantes exprimées en ppm ($mg.kg^{-1}$) rapportées à la matière sèche :

$$\text{JOSACINE de référence : } \frac{3,3}{0,317} = 10,4 \text{ ppm}$$

$$\text{JOSACINE empoisonnée : } \frac{250,5}{0,543} = 461,3 \text{ ppm}$$

En fait, G. VERGER, pour l'oxalate du scellé 8, a considéré un pourcentage de matière sèche de 54, au lieu, habituellement (p. 102) de 54,3 %) d'où un faible écart par rapport à la valeur précédente :

$$\frac{250,5}{0,54} = 463,8 \text{ ppm arrondi à } 464 \text{ ppm}$$

Monsieur VERGER en déduit la teneur de l'oxalate apportée par le cyanure de sodium :

$$\frac{\text{Scellé 8} - 0,826 \times \text{Scellé 1}}{0,174} = 2\ 617,2 \text{ ppm}$$

retranscrits en 2 619 ppm page 104.

L'apport du cyanure est donc très important ce qui rend cette impureté d'un grand intérêt pour rechercher l'origine du cyanure de sodium ayant contaminé la JOSACINE.

Mais, les analyses d'oxalate effectuées sur les différents lots de cyanure de sodium saisis concluent que l'anion oxalate est absent de tous les échantillons à l'exception de neuf d'entre eux rassemblés, par lots, dans les cinq Tableaux suivants :

Lot n° 062 BR-1

N° des scellés	$C_2O_4^{2-}$ (ppm) valeurs brutes	$C_2O_4^{2-}$ (ppm) valeurs retenues par G.VERGER (tableau de synthèses p. 105)
95	0 ; 0	0
113	0 ; 0	0
114	0 ; 0	0
132	0	0
133	0	0
136	0	0
137	0	0
172	75,5	0
173	32,7	0

Il n'y a pas d'explication au fait que l'oxalate n'a été trouvé que dans les scellés 172 et 173 d'un même échantillon du lot 062 BR-1 avec un écart important entre les deux valeurs mesurées (écart de 79 %) mais que, finalement, ces deux valeurs n'ont pas été retenues dans le Tableau de synthèse de la page 105.

Dans ses « Commentaires sur les résultats bruts », G.VERGER écrit, pour l'oxalate : « l'oxalate présent à haute dose dans le scellé 8 n'est présent que dans certains lots de cyanure à l'état de trace ». Ce paramètre (avec le cation potassium) est retenu pour les exploitations ultérieures pour caractériser les différents ajouts effectués dans la JOSACINE du scellé 8.

En fait, dans la synthèse finale (p. 119), l'anion oxalate ne sera pas retenu.

Lot n° 173 YR-1

N° des scellés	C ₂ O ₄ ²⁻ (ppm) valeurs brutes	C ₂ O ₄ ²⁻ (ppm) valeurs retenues par G.VERGER (tableau de synthèses p. 106)
95	0 ; 0	0
188	74,9	0
189	0	0
196	0	0
197	0	0

L'oxalate n'a été trouvé que dans un seul échantillon du lot 173 YR-1. Nos interrogations sont les mêmes que pour le lot 062 BR-1 dans la mesure où, dans la synthèse finale (p. 119), l'anion oxalate ne sera pas retenu.

Lot n° 93050-1

N° des scellés	C ₂ O ₄ ²⁻ (ppm) valeurs brutes	C ₂ O ₄ ²⁻ (ppm) valeurs retenues par G.VERGER (tableau de synthèses p. 107)
174	45,3	0
175	43,1	0

Nos interrogations sont les mêmes que celles relatives aux précédents lots.

MERCK(Lot n° 1129352)

N° des scellés	C ₂ O ₄ ²⁻ (ppm) valeurs brutes	C ₂ O ₄ ²⁻ (ppm) valeurs retenues par G.VERGER (tableau de synthèses p. 108)
58	43,6	43,52
59	35,7	35,6

Finalement, l'oxalate ne sera pas retenu dans la synthèse finale p.119.

MERCK (lot n° 1460954)

N° des scellés	C ₂ O ₄ ²⁻ (ppm) valeurs brutes	C ₂ O ₄ ²⁻ (ppm) valeurs retenues par G.VERGER (tableau de synthèses p. 108)
60	45,5	44,46
61	49,1	48,86

L'oxalate ne sera pas retenu dans la synthèse finale p. 119.

CONCLUSION

L'anion oxalate a d'abord été considéré comme une impureté intéressante en raison de sa teneur très élevée dans la JOSACINE empoisonnée par le cyanure de sodium. Il ne sera trouvé que dans cinq lots à raison de rares échantillons sauf pour les lots MERCK où il est présent dans les quatre échantillons saisis. Lorsqu'il est présent, les teneurs sont faibles (de 33 à 75 ppm) et très inférieures à la teneur dans la JOSACINE empoisonnée (2 619 ppm).

Par suite, mais sans qu'aucune explication ne soit donnée, cette impureté ne sera pas retenue dans la synthèse finale. La présence d'une forte concentration d'oxalates dans la JOSACINE empoisonnée ne reçoit aucune explication dans le Rapport de G. VERGER. Cette impureté, d'abord qualifiée d'intéressante, sera, finalement, ignorée.

En fait, on sait pour quelle raison la JOSACINE empoisonnée contient une forte concentration d'oxalates. Cela résulte de la dégradation du cyanure par oxydation et par hydrolyse qui produit des anions oxalates C₂O₄²⁻ (Cf. page 9). Cela est un argument très fort en faveur de l'addition à la JOSACINE d'un cyanure dégradé et contenant, entre autres produits de dégradation, des oxalates.

La dégradation des cyanures en oxalates étant connue depuis des décennies, nous ne comprenons pas que cette donnée n'ait pas été prise en compte par les Experts MOLINARO et VERGER. Ce fait est évidemment en faveur de l'emploi, par l'assassin, d'un cyanure de sodium **ancien**.

IV.5.- Le cation potassium K⁺

Le potassium est présent dans la JOSACINE de référence (scellé 1) et dans la JOSACINE empoisonnée par le cyanure de sodium (scellé 8) aux teneurs suivantes exprimées en ppm (mg.kg⁻¹) rapportées à la matière sèche :

JOSACINE de référence : 45 ppm

JOSACINE empoisonnée : 128 ppm

Monsieur VERGER en déduit la teneur du potassium apportée par le cyanure de sodium :

$$\frac{\text{Scellé 8} - 0,826 \times \text{Scellé 1}}{0,174}$$

soit 522 ppm *.

L'apport est important ce qui rend cette impureté intéressante pour rechercher l'origine du cyanure de sodium ayant contaminé la JOSACINE. Les résultats des analyses de potassium ont été rassemblés par lots dans les Tableaux suivants :

Lot n° 062 BR-1

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
95	1 030	1 004
113	884	861
114	946	946
132	917	888
133	910	881
136	939	939
137	937	937
172	1 074	1 004
173	979	1 003

Il n'y a pas d'explication au fait que les valeurs retenues par l'Expert VERGER diffèrent, pour six d'entre elles sur neuf, des résultats des mesures brutes.

* on trouve également, page 87 du Rapport VERGER, deux autres valeurs pour la teneur en potassium :
scellé 1 : 31,5 ppm pour une teneur en matière sèche de 31,7 % soit : $31,5/0,317 = 99,4$ ppm,
scellé 8 : 129 ppm pour une teneur en matière sèche de 54,3 % soit : $129/0,543 = 237,6$ ppm,

valeurs à partir desquelles on déduit une teneur en potassium apportée par le cyanure de sodium de :

$$\frac{237,6 - 0,826 \times 99,4}{0,174} = 893 \text{ ppm}$$

Ce n'est pas la valeur qui a été retenue par Monsieur VERGER (?).

Les valeurs moyennes pour les deux séries de résultats sont les suivantes :

	valeurs brutes	valeurs retenues par G. VERGER
valeurs moyennes	957 ppm	940 ppm
écart-type :	61 ppm	55,5 ppm
coefficient de variation :	6,3 %	5,9 %

G. VERGER a retenu 940 ppm comme teneur moyenne en potassium du lot 062 BR-1 dans la synthèse finale (p.119). Cette valeur diffère de 1,8 % de la moyenne des résultats bruts (957 ppm).

Lot n° 062 BR-5

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
126	663	640
127	662	639
130	610	589
131	644	622
150	616	637
151	616	636
154	599	618
155	620	640
166	674	655
167	646	628

On ignore pour quelle raison les valeurs retenues par G. VERGER diffèrent des valeurs brutes. L'écart entre les valeurs moyennes est, cependant, faible. On a :

	valeurs brutes	valeurs retenues par G. VERGER
valeurs moyennes	635m	630 ppm
écart-type :	26 ppm	18 ppm
coefficient de variation :	4,1 %	2,8 %

L'écart entre les valeurs moyennes n'est que de 0,8 %. Dans la synthèse finale (p.119), la valeur retenue est 630 ppm.

Lot n° 136 YR

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
168	494	480
169	485	471
Valeur moyenne	489,5	475,5

Ce lot n'a pas été repris dans la synthèse finale.

Lot n° 063 BR-1

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
97	630	613
134	621	600
135	713	713
Valeur moyenne	655	642
Ecart-type	51	62
Coefficient de variation	7,7 %	9,6 %

L'écart entre les valeurs moyennes est de 2 %. G. VERGER a retenu (p.119) la valeur 642 ppm.

Lot n° 111 YR-5

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
200	653	612
201	645	605
Valeur moyenne	649	608,5

La valeur moyenne retenue par G. VERGER (p.119) est 608,5 arrondie en 609 ppm.

Lot n° 137 YR-5

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
148	866	896
149	850	880
Valeur moyenne	858	888

La valeur moyenne retenue par G. VERGER (p.119) est 888 ppm.

Lot n° 167 XP-5

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
160	1 031	1 057
161	925	949
194	1 067	994
195	1 070	999
Valeur moyenne	1 023	1 000
Ecart-type	68	44
Coefficient de variation	6,6 %	4,4 %

Ce lot ne sera pas retenu dans la synthèse finale (p.119).

Lot n° 173 YR-1

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
95	829	807
189	874	799
189	945	846
196	936	829
197	930	834
Valeur moyenne	903	823
Ecart-type	50	19,5
Coefficient de variation	5,5 %	2,4 %

La valeur retenue dans la synthèse finale (p. 119) est 823 ppm.

Lot n° 221 XP-1

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
97	947	922
204	996	934
205	991	929
Valeur moyenne	978	928
Ecart-type	27	6
Coefficient de variation	2,8 %	0,65 %

La valeur retenue dans la synthèse finale (p. 119) est 928 ppm.

Lot n° 322 AP-1

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
95	599	637
120	654	653
121	640	639
140	612	656
141	612	627
146	618	624
147	680	689
158	617	631
159	613	628
162	663	644
163	705	685
164	680	660
165	676	657
Valeur moyenne	644	648,5
Ecart-type	34,5	21
Coefficient de variation	5,3 %	3,2 %

La valeur retenue dans la synthèse finale (p. 119) est 648 ppm.

Remarque : Dans le Tableau des valeurs brutes (p.87) le scellé n° 95 figure une deuxième fois avec une teneur en potassium de 678 ppm au lieu (p.84) de 599 ppm soit un écart de 12,4 %. Cette deuxième valeur n'a pas été retenue par l'Expert VERGER. D'un point de vue statistique la valeur 678 est comprise dans le domaine des valeurs de la teneur en potassium qui s'étend sur (valeurs brutes) :

$$644 \pm 2,22 \times 34,5$$

soit : $567 - 721 \text{ ppm}$

La raison de cette exclusion est inconnue. Cependant, cela ne change pas de façon importante la moyenne des teneurs en potassium (en la prenant en compte : 646 ppm au lieu de 644 ppm).

Lot n° 92307-5

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
152	65	62
153	68	66
Valeur moyenne	66,5	64

Ce lot n'a pas été repris dans la synthèse finale.

Lot n° 93028-1

Il n'y a qu'un seul échantillon (scellé n° 97) avec une teneur brute de 1 177 ppm retranscrite dans le Tableau de synthèse en 1 147 ppm et non reprise dans la synthèse finale p.119.

Lot n° 93050-1

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
97	914	890
122	941	942
123	954	955
124	955	957
125	965	966
128	986	955
129	983	953
138	941	941
139	917	912
156	901	933
157	934	957
170	1 066	997
171	1 131	1 057
174	1 079	1 009
175	1 061	991

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
176	1 107	1 035
177	992	1 015
178	1 074	1 004
179	513	524
180	1 085	992
181	1 090	997
182	1 081	988
183	513	525
184	1 105	1 010
185	1 108	1 013
186	1 045	980
187	1 076	983
190	1 070	958
191	1 051	942
192	1 063	908
193	1 105	944
198	1 058	1 083
199	1 050	1 074
202	1 016	953
203	1 012	valeur manquante

Pour quelques scellés provenant, en principe, du même échantillon on observe des écarts très importants :

	valeurs brutes	valeurs retenues par G. VERGER
178	1 074	1 004
179	513	524
182	1 081	988
183	513	525

De tels écarts ont également été observés pour les nitrates. L'Expert VERGER ne donne aucune explication à ces différences importantes qui sont limitées à certaines impuretés seulement (*e.g.* les teneurs en sulfates et en phosphates sont voisines).

En n'excluant, cependant, aucune valeur on a les valeurs moyennes suivantes :

	valeurs brutes	valeurs retenues par G. VERGER
valeur moyenne :	998 ppm	951 ppm
écart-type :	138 ppm	117 ppm
coefficient de variation :	13,8 %	12,3 %

La valeur retenue p.119 par G. VERGER est 951 ppm .

JANSSEN CHIMICA (lot n° 47458-1)

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
86 (Labo)	842	790
88 (Labo)	868	814
Valeur moyenne	855	802

La valeur 802 ppm a été retenue par G. VERGER p.119.

JANSSEN CHIMICA (lot n° 92301-1)

Ce lot ne figure pas dans les valeurs brutes. Toutefois, dans le Tableau de synthèse (p.119), on trouve la valeur 64 ppm (?).

MERCK (lot n° 1129352)

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
58	86	80
59	90	84
Valeur moyenne	88	82

La valeur moyenne 82 ppm a été retenue par G. VERGER p.119.

MERCK (lot n° 1460954)

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
60	305	286
61	315	296
Valeur moyenne	310	291

La valeur 291 ppm a été retenue par G. VERGER p.119.

BOLBEC

N° des scellés	K ⁺ (ppm) valeurs brutes	K ⁺ (ppm) valeurs retenues par G. VERGER
87 (Labo)	1 022	858
89 (Labo)	792	742
Valeur moyenne	907	850

La valeur 850 ppm a été retenue par G. VERGER p. 119. Les deux valeurs sont pourtant assez notablement différentes (écart de 25,4 % sur les valeurs brutes).

CONCLUSION

Les valeurs moyennes ont été classées par lots mères dans le Tableau ci-après.

Lots mères	Lots de vente	K ⁺ (ppm)
B 062	322 AP-1	648
	062 BR-5	630
	063 BR-1	642
	111 YR-5	609
A 349	062 BR-1	940
	221 XP-1	928
	93050-1	951
	137 YR-5	888
	93028-1	1 147
	173 YR-1	823
JANSSEN	47458-1	802
	92301-1	64
MERCK	1129352	82
	1460954	291
BOLBEC	BOLBEC	850
?	136 YR	475,5
?	167 XP-5	1 000
?	92307-5	64

La teneur en potassium varie de façon notable d'un lot de cyanure à l'autre, entre 64 et 1 147 ppm et constitue une impureté à considérer car la variabilité, à l'intérieur d'un même lot est modérée.

Là encore, on doit s'étonner que la teneur en potassium des scellés n° 1 (JOSACINE) et n° 8 (JOSACINE contaminée) n'ait fait l'objet que d'une seule détermination.

IV.6.- Le cation strontium Sr²⁺

Le strontium est présent dans la JOSACINE de référence (scellé 1) et dans la JOSACINE empoisonnée par le cyanure de sodium (scellé 8) aux teneurs suivantes exprimées en ppb (I.g.kg^{-1}) rapportées à la matière sèche :

JOSACINE de référence : 173,5 ppb

JOSACINE empoisonnée : 361 ppb

Monsieur VERGER en déduit la teneur du strontium apportée par le cyanure de sodium :

$$\frac{\text{Scellé 8} - 0,826 \times \text{Scellé 1}}{0,174}$$

soit 1 521 ppb. En fait, ayant arrondi 173,5 à 174 ppb, Monsieur VERGER retiendra la valeur 1 249 ppb.

L'apport en strontium est important et rend cette impureté intéressante pour rechercher l'origine du cyanure de sodium ayant contaminé la JOSACINE. Les résultats des analyses de strontium ont été rassemblés dans les Tableaux suivants :

Lot n° 062 BR-1

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
95	84	117
113	24	58
114	20	55
132	334	367
133	101	134
136	115	150
137	153	183
172	145	178
173	483	545

Il n'y a pas d'explication au fait que les valeurs retenues par l'Expert VERGER diffèrent des résultats des mesures brutes.

Par ailleurs, la variabilité des échantillons du même lot est très grande et il n'est pas fondé de faire la moyenne de valeurs aussi disparates. Pour un même échantillon on a, parfois, des écarts considérables *e.g.* :

scellés 132 et 133 : 334 et 101 ppb soit un écart d'un facteur 3,3 (valeurs brutes) ;

scellés 172 et 173 : 145 et 483 ppb soit un écart d'un facteur 3,33 (valeurs brutes).

Cependant, G. VERGER a calculé une valeur moyenne en considérant que toutes les valeurs appartenaient à une même population. On a alors, pour les deux séries de résultats :

	valeurs brutes	valeurs retenues par G. VERGER
valeur moyenne	162 ppb	199 ppb
écart-type	152 ppb	159 ppb
coefficient de variation	94 %	80 %

Les coefficients de variation sont très élevés. En appliquant à ces résultats les méthodes statistiques classiques (ce qui est discutable car on n'est pas certain que ces valeurs appartiennent à une même population) on calcule que les valeurs moyennes sont comprises dans les domaines suivants (probabilité de 95 %, 9 mesures, 8 degrés de liberté) :

valeurs brutes	valeurs retenues par G. VERGER
0 – 512 ppb	0 – 565 ppb

G. VERGER retient la valeur 184 ppb dans le Tableau récapitulatif de la page 119. En fait, compte tenu de la variabilité observée, on ne peut, pour ce lot, prendre en considération la teneur en strontium.

Lot n° 062 BR-5

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
126	833	867
127	921	954
130	1 072	1 108
131	1 063	1 098
150	642	671
151	641	673
154	716	752
155	704	736
166	906	1 120
167	610	1 100
Valeur moyenne	911	908
Ecart-type	174	191
Coefficient de variation	21,5 %	21 %

La variabilité des échantillons est moins grande que pour le lot 062 BR-1. L'Expert VERGER a retenu la valeur 908 ppb (p.119). On ignore pour quelles raisons les valeurs retenues par G. VERGER diffèrent des valeurs brutes d'un facteur variable.

Lot n° 136 YR

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
168	2 319	942
169	291	2 070
Valeur moyenne	1 305	1 506

Les écarts sont tels qu'on ne peut exploiter ces valeurs. Les analyses auraient dû être refaites. G. VERGER ne retiendra pas ce lot dans la synthèse finale.

Lot n° 063 BR-1

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
97	934	967
134	938	971
135	932	965
Valeur moyenne	935	968
Ecart-type	3	3
Coefficient de variation	0,3 %	0,3 %

La variabilité est très faible. G. VERGER a retenu la valeur 968 ppb (p.119).

Lot n° 111 YR-5

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
200	1 345	1 374
201	1 277	1 310
Valeur moyenne	1 311	1 342

La valeur moyenne retenue par G. VERGER est 1 342 ppb (p.119).

Lot n° 137 YR-5

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
148	901	934
149	885	919
Valeur moyenne	893	926,5 arrondie à 927

La valeur moyenne retenue par G. VERGER (p.119) est 927 ppb.

Lot n° 167 XP-5

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
160	181	217
161	217	247
194	273	306
195	329	363
Valeur moyenne	250	283
Ecart-type	65	65
Coefficient de variation	26 %	23 %

La variabilité est notable. Ce lot ne sera pas retenu dans la synthèse finale (p. 119) bien que sa teneur en strontium ne soit pas différente de celle d'autres lots pris en considération.

Lot n° 173 YR-1

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
95	- 23	90
188	82	115
189	61	89
196	168	197
197	150	179
Valeur moyenne	88	134
Ecart-type	76	51
Coefficient de variation	87 %	38 %

Les écarts entre valeurs brutes et valeurs retenues ne sont pas explicités. Le scellé 95 conduit à une valeur brute négative (?). Le coefficient de variation pour les valeurs retenues (38 %) est beaucoup plus faible que pour les valeurs brutes (87 %).

La valeur retenue dans la synthèse finale (p.119) est 134 ppb.

Lot n° 221 XP-1

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
97	24	58
204	161	194
205	73	104
Valeur moyenne	86	120
Ecart-type	69	69
Coefficient de variation	81 %	58 %

La variabilité est très grande et le calcul d'une valeur moyenne est contestable. La valeur retenue dans la synthèse finale (p.119) est 120 ppb.

Lot n° 322 AP-1

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
95	879	919
120	895	930
121	775	808
140	631	662
141	631	661
146	630	665
147	694	722
158	1 600	1 632
159	1 735	1 768
162	1 440	1 370
163	1 854	1 381
164	1 099	1 512
165	1 207	1 398

Il existe deux populations différentes à l'intérieur du lot 322 AP-1, celle représentée par les scellés 95 à 147 et celle représentée par les scellés 158 à 165 dont les teneurs en strontium sont beaucoup plus élevées.

On a, pour ces deux populations, les valeurs moyennes suivantes :

	Scellés 95 à 147		Scellés 158 à 165	
	valeurs brutes	valeurs retenues Par G. VERGER	valeurs brutes	valeurs retenues par G. VERGER
Valeur moyenne	734	767	1 489	1 510
Ecart-type	117	120	297	161
Coefficient de variation	16 %	16 %	20 %	11 %

Considérons seulement les valeurs retenues par G. VERGER dont la variabilité, à l'intérieur d'une même population est plus faible que pour les valeurs brutes. Le test t appliqué aux deux moyennes montre que les deux séries de scellés sont différentes.

On a en effet : $t = 9,54$ alors que pour 11 degrés de liberté ($7 + 6 - 2 = 11$) $t = 2,2$ au niveau de probabilité de 95 %.

Il est anormal que, dans le Tableau de synthèse de la page 119, Monsieur VERGER ait considéré le lot 322 AP-1 comme homogène avec une teneur moyenne en strontium de 1 110 ppb.

La variabilité est évidemment très grande en considérant l'ensemble des valeurs comme appartenant à une seule population ; on a :

Valeur moyenne	1 082	1 110
Ecart-type	444	408
Coefficient de variation	41 %	37 %

Lot n° 92307-5

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
152	68	101
153	33	66
Valeur moyenne	50,5	83,5

La variabilité, à l'intérieur d'un même échantillon, est très grande. Ce lot n'a pas été retenu dans la synthèse finale.

Lot n° 93028-1

Il n'y a qu'un seul échantillon (scellé n° 97) avec une teneur brute de 52 ppb retranscrite dans le Tableau de synthèse en 87 ppb (p. 119).

Lot n° 93050-1

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
97	55	Valeur manquante
122	297	331
123	64	99
124	50	82
125	59	94
128	96	128
129	84	116
138	294	325
139	917	950
156	118	151
157	150	184
170	244	281
171	332	366
174	231	266
175	164	198
176	234	268
177	564	626
178	145	180
179	229	259
180	242	274
181	159	192
182	211	244
183	151	181
184	209	241
185	114	147
186	266	300
187	140	172
190	458	493
191	309	342
192	209	242
193	263	295
198	876	935
199	653	714
202	259	291
203	188	valeur manquante
Valeur moyenne	258	302
Ecart-type	207	215
Coefficient de variation	80 %	71 %

Les coefficients de variation sont très grands. Il n'est pas fondé de calculer une moyenne avec des valeurs aussi disparates. Cependant, G. VERGER a retenu (p. 119) la valeur 302 ppb.

JANSSEN CHIMICA (lot n° 47458-1)

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
86 (Labo)	157	186
86 (Labo)	263	295
Valeur moyenne	210	240,5 arrondie en 241

La valeur 241 ppb a été retenue dans le Tableau de la page 119.

JANSSEN CHIMICA (lot n° 92301-1)

Ce lot ne figure pas dans le Tableau des valeurs brutes. Toutefois, il figure dans le Tableau de synthèse (p. 119) avec la valeur 84 ppb (?).

MERCK (lot n° 1129352)

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
58	192	212
59	49	83
Valeur moyenne	120,5	147,5

Pour un même lot les valeurs sont très différentes. L'analyse aurait dû être refaite. G. VERGER a, cependant, calculé une valeur moyenne arrondie en 148 ppb.

MERCK (lot n° 1460954)

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
60	valeur manquante	valeur manquante
61	316	555

La valeur 555 ppb a été retenue par G. VERGER (p. 119).

BOLBEC

N° des scellés	Sr ²⁺ (ppb) valeurs brutes	Sr ²⁺ (ppb) valeurs retenues par G. VERGER
87 (Labo) 89 (Labo)	valeurs manquantes	valeurs manquantes

Le Tableau de synthèse (p. 119) ne contient pas la teneur en strontium de cet échantillon(?).

CONCLUSION

Les valeurs moyennes ont été classées par lots mères dans le Tableau ci-après.

Lots mères	Lots de vente	Sr ²⁺ (ppb)
B 062	322 AP-1	1 110
	062 BR-5	908
	063 BR-1	968
	111 YR-5	1 342
A 349	062 BR-1	184
	221 XP-1	120
	93050-1	302
	137 YR-5	927
	93028-1	87
	173 YR-1	134
JANSSEN	47458-1	241
	92301-1	84
MERCK	1129352	148
	1460954	555
BOLBEC	BOLBEC	valeur manquante
?	136 YR	1 506
?	167 XP-5	283
?	92307-5	83,5

Dans le cyanure de sodium ajouté à la JOSACINE le strontium est à une teneur estimée par l'Expert VERGER à 1 249 ppb. Si la variabilité du strontium est modérée pour certains lots elle peut être très grande pour d'autres : lots n° 062 BR-1, 136 YR, 173 YR-1, 221 XP-1, 322 AP-1 pour lequel il existe deux populations différentes avec les valeurs moyennes 767 et 1 510 ppb, 93050-1, MERCK (lot n° 1129352).

On devrait retenir comme ayant une certaine similitude avec le cyanure de sodium de la JOSACINE contaminée les lots suivants : 062 BR-5, 063 BR-1, 111 YR-5, 137 YR-5, 136 YR.

G. VERGER a retenu seulement les lots 322 AP-1, 062 BR-5, 063 BR-1 et 111 YR-5. Les raisons de ce choix, en partie arbitraire (cas du lot 322 AP-1 retenu alors que deux populations distinctes sont manifestes) n'ont pas été explicitées.

IV.7.- Le cation calcium Ca²⁺

Seuls un petit nombre d'échantillons de cyanure de sodium ont été analysés : les échantillons saisis à l'usine PROLABO de BRIARE (Loiret*) et ceux saisis à l'usine ORIL de BOLBEC (origine JANSSEN CHIMICA) ?

Les teneurs en calcium y sont très faibles (moins de 10 ppm). En revanche, le flacon de JOSACINE de référence contient ≈ 81 ppm de calcium et celui de la JOSACINE contaminée par le cyanure de sodium en contient ≈ 203 ppm, teneur très importante.

L'apport de calcium dans la JOSACINE contaminée peut avoir deux origines :

- si le cyanure de sodium a été ajouté sous la forme d'une solution dans une eau de distribution, le calcium peut provenir de celle-ci ; en effet les eaux de distribution sont souvent riches en calcium. Mais, nous avons montré que cette hypothèse doit être écartée ;
- si le cyanure de sodium a été ajouté à l'état solide le calcium était simplement une impureté de ce cyanure de sodium et cela est un argument fort en faveur d'un cyanure de sodium ancien ; la dégradation volontaire, par l'assassin, d'un cyanure de sodium récent est improbable puisque ces cyanures de sodium sont très pauvres en calcium.

Il est regrettable que cet élément ait été écarté sans qu'aucune réflexion n'ait été faite à son sujet par les Experts MOLINARO et VERGER

Remarque .- *La phrase (p.114) « Les lots de cyanure de sodium présentent une variabilité intéressante du taux de calcium. Ce paramètre est retenu dans les exploitations ultérieures. » semble provenir d'un « copier-coller » de paragraphes précédents par le traitement de texte et ne s'applique pas au calcium. Cet élément n'a d'ailleurs pas été retenu dans la recherche de l'origine du cyanure de sodium.*

IV.8. – Le cation magnésium Mg²⁺

Il est similaire à celui du calcium. Il a été considéré que la teneur élevée en magnésium (≈ 165 ppm) de la JOSACINE contaminée ne pouvait venir du cyanure de sodium qui en contient moins de 50 ppm (pour les lots analysés).

L'apport de magnésium dans la JOSACINE contaminée ne peut s'expliquer que par la mise en œuvre, par l'assassin, d'un cyanure de sodium ancien ayant une concentration notable en magnésium. En effet, l'apport par l'eau ne peut être retenu car les eaux de distribution de la région ne contiennent que très peu de magnésium (Cf. [1297]).

Cela est, à nouveau, en faveur d'un cyanure de sodium ancien et dégradé, ajouté à l'état solide (la dégradation volontaire d'un cyanure de sodium récent est improbable puisqu'ils ne contiennent que très peu de magnésium).

Remarque.- *La phrase (p. 115) « Les lots de cyanure de sodium présentent une variabilité intéressante du taux de magnésium. Ce paramètre est retenu dans les exploitations ultérieures. » semble provenir d'un « copier-coller » de paragraphes précédents par le traitement de texte et ne s'applique pas au magnésium. Cet élément n'a d'ailleurs pas été retenu dans la recherche de l'origine du cyanure de sodium.*

* et non pas BRIARD

IV.9.- Le cation cuivre Cu^{2+}

Le cuivre est présent dans les quelques cyanures de sodium analysés (les lots PROBABO saisis à l'usine de BRIARE, un lot de JANSSEN CHIMICA, un fût de 50 kg de l'usine ORIL de BOLBEC) à des teneurs voisines de 3 ppm (valeur moyenne : 3,3 ppm ; écart-type : 0,2 ppm ; coefficient de variation : 6 % ; intervalle pour une probabilité de 95 % : 2,8 – 3,8 ppm). La teneur en cuivre varie peu d'un échantillon à l'autre.

La JOSACINE témoin a une faible teneur en cuivre ($\approx 2,5$ ppm), la JOSACINE contaminée a une teneur en cuivre de 6 ppm et la teneur calculée en soustrayant l'apport par la JOSACINE et rapportée à la matière sèche est de 23 ppm ce qui est une valeur très élevée ; elle ne peut provenir d'un cyanure de sodium récent mais pourrait provenir d'un cyanure ancien plus impur que les cyanures récents.

Remarque.- La phrase (p. 115) « Les lots de cyanure de sodium présentent une variabilité intéressante du taux de cuivre. Ce paramètre est retenu dans les exploitations ultérieures » semble provenir d'un « copier-coller » de paragraphes précédents par le traitement de texte et ne s'applique pas au cuivre. Cet élément n'a d'ailleurs pas été retenu dans la recherche de l'origine du cyanure de sodium.

IV.10.- Le cation plomb Pb^{2+}

Il y a une erreur d'un facteur 1 000 sur les teneurs en plomb. La description du mode opératoire montre que le plomb n'est présent (comme il est normal) dans le cyanure de sodium qu'à des teneurs très faibles de l'ordre de quelques $[\text{g.kg}^{-1}]$ (quelques ppb). Dans les Tableaux cette teneur a été exprimée en ppm c'est-à-dire en mg.kg^{-1} .

Comme cette erreur a été faite de manière systématique cela n'a pas de conséquence quant aux conclusions qu'en tire l'Expert VERGER.

En revanche, nous ne pensons pas que la teneur en plomb puisse être utilisée pour identifier la provenance du cyanure de sodium présent dans la JOSACINE contaminée. En effet, cette teneur varie peu d'un lot de cyanure de sodium à un autre. C'est ce que montre le calcul statistique appliqué :

a) aux résultats bruts sur le plomb (p. 88 à 93)

Il y a eu 138 déterminations de plomb dont la valeur moyenne est :

	3,27 ppb
écart-type :	0,56 ppb
coefficient de variation :	17,2 %

Au niveau de probabilité de 95 % toutes les teneurs en plomb sont comprises dans le domaine :

$$3,27 \pm 1,96 \times 0,56$$

soit :

$$2,17 - 4,37 \text{ ppb}$$

La teneur en plomb du cyanure ajouté à la JOSACINE soit 3,77 ppb est comprise dans cet intervalle.

Il n'y a qu'un seul échantillon (scellé 203) correspondant au lot 93050-1 dont la teneur en plomb (1,82 ppb) soit extérieure à ce domaine.

b) aux teneurs moyennes en plomb des lots retenus par l'Expert VERGER (p. 119)

Quinze lots ont été retenus sur dix-huit. La moyenne de leur teneur en plomb est :

	3,20 ppb
écart-type :	0,37 ppb
coefficient de variation :	11,6 %

Au niveau de probabilité de 95 % toutes les teneurs en plomb sont comprises dans le domaine :

$$3,2 \pm 2,15 \times 0,37$$

soit :

$$2,4 - 4,0 \text{ ppb}$$

Aucun échantillon n'a une teneur en plomb extérieure à ce domaine.

La teneur en plomb du cyanure ajouté à la JOSACINE soit 3,77 ppb est comprise dans cet intervalle.

Là encore, on peut s'étonner que la teneur en plomb dans les scellés n° 1 et 8 n'ait fait l'objet que d'une seule détermination.

V.- SYNTHÈSE

Le Tableau ci-après rassemble les teneurs des impuretés trouvés dans la JOSACINE empoisonnée et dans les différents lots de vente des cyanures de sodium saisis dans des Sociétés et organismes variés.

Comme nous l'avons expliqué dans ce qui précède, le plomb n'a pas été retenu comme une impureté significative.

L'oxalate pose un problème spécifique : présent à une teneur importante dans la JOSACINE empoisonnée il n'a été trouvé que très rarement dans les lots de cyanure de sodium saisis et, lorsque c'était le cas, à des teneurs beaucoup trop faibles pour expliquer la concentration de l'anion oxalate dans le scellé n° 8. Mais, sa présence dans la JOSACINE empoisonnée s'explique très bien par la mise en œuvre d'un cyanure ancien dégradé, l'oxalate étant un produit de dégradation bien connu des cyanures.

Les cations calcium, magnésium et cuivre n'ont pas été retenus ; leur présence dans la JOSACINE empoisonnée s'explique, là encore, très bien en admettant la mise en œuvre d'un cyanure ancien d'une pureté moins bonne que les cyanures de sodium récents.

Nous examinons maintenant le raisonnement de l'Expert VERGER qui, n'ayant retenu que quelques impuretés, tente de démontrer que le cyanure utilisé pour empoisonner la JOSACINE provenait d'un lot déterminé de cyanure de sodium commercial.

Contrairement au choix de l'Expert VERGER nous avons retenu les anions nitrate et sulfate. Ils sont à des teneurs trop importantes dans les lots considérés comme pouvant être à l'origine du cyanure de sodium ayant empoisonné la JOSACINE mais cela n'est pas, selon nous, une raison pour ne pas prendre ces impuretés en considération.

Lots mères	Lots de vente	NO ₃ ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Sr ²⁺ (ppb)
B 062	322 AP-1	72	34	204	648	1 110
	062 BR-5	86	22 ; 52	194	630	908
	063 BR-1	16,7 ; 84	33	202	642	968
	111 YR-1	144	35	195	609	1 342
A 349	062 BR-1	96	51	320	940	184
	221 XP-1	inexploitable	68	329	928	120
	93050-1	95	47	337	951	302
	137 YR-1	35,1 ; 105,1	50	245	888	927
	93028-1	7	116	552	1 147	87
	173 YR-1	inexploitable	54	204	823	134
JANSSEN	47458-1	136	290	0	802	241
	92301-1	non analysé	non analysé	non analysé	64	84
MERCK	1129352	inexploitable	25	0	82	148
	1460954	inexploitable	112	0	291	555
BOLBEC	BOLBEC	141	35 ; 89	116	850	valeur manquante
?	136 YR	63	147	100	475,5	1 506
?	167 XP-5	inexploitable	53	317	1 000	283
?	92307-5	46	89	0	64	83,5
Cyanure de sodium du Scellé n°8 (JOSACINE empoisonnée)		néant	Néant	201	522	1 250

L'examen du Tableau qui précède, en se limitant, dans un premier temps, aux trois impuretés phosphates, potassium, strontium conduit à retenir les lots de vente suivants comme pouvant avoir été à l'origine du cyanure de sodium ayant contaminé la JOSACINE.

322 AP-1 }
 062 BR-5 } provenant du lot mère B 062
 063 BR-1 }
 111 YR-1 }

137 YR-5 provenant du lot mère A 349 bien que sa teneur en potassium soit un peu trop élevée (voir plus loin).

Pour poursuivre cette recherche il est nécessaire de tenir compte des domaines de variation des teneurs en impuretés que l'on détermine en appliquant les méthodes du calcul statistique aux résultats (souvent très dispersés) d'analyse.

On a ainsi le Tableau suivant :

Lots mères	Lots de vente	PO ³⁻ ₄ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Sr ²⁺ (ppb)
B 062	322 AP-1	164 – 244	602 – 694	467 – 1 067 et 1 091 – 1 929
	062 BR-5	145 – 243	589 – 671	469 – 1 347
	063 BR-1	202	375 – 909	955 – 981
	111 YR-5	195	609	1 342
A 349	137 YR-5	245	888	927
Cyanure de sodium du Scellé n° 8		201	522	1 250

Le lot de vente 063 BR-1 est considéré par l'Expert VERGER comme le plus proche du cyanure de sodium ajouté à la JOSACINE. En fait, on voit que cette conclusion est hasardeuse. Ce lot est proche du cyanure de sodium contaminant pour les phosphates et le potassium mais s'en éloigne pour le strontium.

Le lot 062 BR-5 est proche pour les phosphates et le strontium mais s'en éloigne pour le potassium.

Le lot 322 AP-1 est un peu trop fort en potassium ; pour le strontium cela dépend de la population de scellés considérée.

A notre avis on peut dire que le cyanure de sodium du scellé n° 8 est proche du lot mère B 062 mais pas d'un lot de vente de ce lot mère particulier.

On ne peut pas non plus exclure qu'il soit proche du lot de ventre 137 YR-5 du lot mère A 349.

Remarque.- On peut reprendre le Tableau de la page 122 du Rapport VERGER dans lequel l'Expert a calculé les rapports en teneur en impuretés des quatre lots de vente du lot mère B 062 aux teneurs du scellé n° 8 et appliquer à ces rapports les méthodes du calcul statistique.

Lots mères	Lots de vente	PO ³⁻ ₄	K ⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺	Valeur moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation (%)
B 062	322 AP-1	1,02	1,24	0,89	0,95	1,025	0,153	14,9
	062 BR-5	0,97	1,21	0,73	0,86	0,942 ₅	0,203	21,6
	063 BR-1	1,00	1,23	0,78	0,91	0,98	0,190	19,3
	111 YR-5	0,97	1,17	1,07	0,69	0,975	0,207	21,2

La moyenne des moyennes vaut 0,98 avec un écart-type de 0,172 et un coefficient de variation de 17,5 %. Le domaine de variation de la moyenne des moyennes est :

$$0,98 \pm 2,15 \times 0,172$$

soit :

$$0,61 - 1,35$$

Ces résultats indiquent qu'en raison de la dispersion des résultats analytiques on ne peut pas considérer que les quatre lots de vente sont différents.

Ceci est confirmé en appliquant à ces rapports :

- le test F, le rapport du carré des écarts-types est toujours très inférieur à 9,3 : on ne peut pas affirmer que les quatre écarts-types sont différents ;*
- le test t : par ce test on montre que les quatre lots de vente doivent être considérés comme identiques.*

VI.- CONCLUSION

Le cyanure de sodium ajouté à la JOSACINE peut provenir du lot mère B 062 mais il n'est pas possible d'être plus précis. On ne peut retenir, dans ce lot mère, un lot de vente qui serait plus proche que les autres du cyanure de sodium ajouté à la JOSACINE.

On ne peut pas, non plus, exclure le lot de vente 137 YR du lot mère A 349.

Par ailleurs, cette conclusion ne peut être tirée qu'en faisant abstraction des teneurs en nitrates, en sulfates, en calcium, en magnésium, en cuivre et en oxalates qui sont trop élevées par rapport à celles trouvées dans la JOSACINE contaminée.

Ces exclusions, qui ne reçoivent de la part de l'Expert VERGER, aucune explication sérieuse, retirent toute crédibilité au Rapport considéré.

En revanche, en n'excluant aucun des résultats trouvés on est conduit à admettre que le cyanure de sodium qui a empoisonné la JOSACINE n'était pas un cyanure récent mais, très certainement, un cyanure ancien moins pur que les produits aujourd'hui commercialisés (la pureté des produits chimiques s'est fortement améliorée depuis quelques décennies) mais dégradé ainsi que le montre la teneur en oxalates du sirop ayant causé la mort d'Emilie TANAY.

Les considérations sur le calcium, le magnésium et le cuivre excluent que le cyanure dégradé utilisé par l'assassin ait été préparé en dégradant volontairement un cyanure de sodium récent.

Professeur R. ROSSET

ANNEXE**La mission confiée à Monsieur G. VERGER**

- 1) *réceptionner le scellé constitué d'un flacon (bouchon vert) contenant 25,61 gr tare comprise de cyanure de sodium marque JANSSEN CHIMICA LOT 47458/1 prélevé dans un fût scellé de 30 kg à l'usine ORIL de BOLBEC, le scellé constitué d'un flacon (bouchon blanc) contenant 6,84 gr de cyanure de sodium marque JANSSEN CHIMIC LOT 47458/1 prélevé dans un flacon d'un kg au laboratoire industriel de l'usine ORIL de BOLBEC, le scellé constitué d'un flacon (bouchon vert) contenant 25,12 gr tare comprise de cyanure de sodium prélevé dans le magasin R20 dans un fût de cyanure de 50 kg dans l'usine ORIL de BOLBEC, le scellé constitué d'un flacon (bouchon blanc) contenant 7,5 gr de cyanure de sodium marque JANSSEN CHIMICA LOT 47458/1 prélevé dans un flacon d'un kg au laboratoire industriel de l'usine ORIL de BOLBEC, les scellés n° 58, 59, 60, 61 (scellés faits à l'usine RHONE POULENC RORER à MONTS), les scellés n° 95 et 97 (scellés faits chez PROLABO à BRIARE), les scellés n° 113, 114, 120 à 205 (soit 84 scellés faits selon le tableau joint).*
- 2) *réceptionner le scellé n° 8 (PV N° 534/94 BT BOLBEC).*
- 3) *faire une analyse comparative des impuretés contenues dans chacun des types de cyanure de sodium en vue d'en déterminer si l'origine est commune.*
- 4) *en cas de bris de scellé en faire mention dans votre rapport et reconstituer les scellés.*
- 5) *faire toute observation utile à la manifestation de la vérité.*

L'empoisonnement de capsules de Tylenol par du cyanure de potassium (Chicago, 1982) et ses enseignements

I.- INTRODUCTION

En octobre 1982, sept personnes * de la banlieue de Chicago décédèrent après avoir ingéré des capsules de Tylenol qui avaient été criminellement vidées de leur contenu et remplies de cyanure de potassium.

Le Tylenol est un médicament très populaire aux Etats-Unis que l'on trouve en vente libre dans de nombreux magasins : drugstores, supermarchés, etc.

Le principe actif du Tylenol est l'acétaminophémol, plus connu, en France, sous le nom de paracétamol. C'est un analgésique et un antipyrétique.

Cet acte criminel souleva aux Etats-Unis, comme on l'imagine, une émotion considérable et des moyens scientifiques très importants furent mis en œuvre pour aider les forces de police locales et fédérales dans leurs investigations.

Nous décrivons, dans ce qui suit, les études effectuées, les méthodes utilisées et les résultats obtenus.

Ces travaux ont été confiés à la U.S. Food and Drug Administration (FDA) et les résultats publiés dans deux articles de la revue internationale *Analytical Chemistry* [1,2].

II.- L'ANALYSE DE DEUX MILLIONS DE CAPSULES DE TYLENOL

Dans un premier temps les autorités américaines demandèrent aux habitants de Chicago de cesser de prendre du Tylenol et de rapporter les flacons en leur possession. La Société qui commercialise le Tylenol (Mc Neil Consumer Products Company, une filiale de Johnson & Johnson) procéda à une vaste campagne de retrait des flacons de Tylenol vendus dans la région de Chicago. La FDA procéda à l'analyse d'environ 2 millions de capsules de Tylenol dans ses deux présentations « regular » et « extra-strength » en mettant en œuvre un examen visuel et des analyses chimiques.

Il n'était pas difficile de mettre en évidence la substitution du paracétamol par du cyanure de potassium KCN. Le Tylenol est une poudre qui s'écoule facilement (« free-flowing powder ») tandis que le KCN est un solide cristallisé avec une structure granulaire. Par ailleurs, KCN a une odeur caractéristique qui permet de le distinguer du Tylenol.

Un examen visuel fut donc mis en œuvre pour une première sélection des capsules de Tylenol susceptibles de contenir du cyanure. Lorsque du cyanure était détecté visuellement, les capsules étaient analysées individuellement pour déterminer la concentration

* dont trois membres d'une même famille et une fillette de 12 ans, etc. Le Tylenol mortel provenait de cinq flacons différents.

du poison. La connaissance de ces concentrations était importante pour comprendre comment les capsules avaient été altérées.

Mais, même lorsque du cyanure de potassium n'avait pas été découvert par l'examen visuel, les capsules étaient systématiquement analysées* en regroupant la poudre contenue dans 5 à 10 capsules. Ainsi, on peut dire que la FDA a procédé à l'analyse de chacune des 2 millions de capsules qui ont été retournées par les consommateurs ou retirées du commerce par le producteur.

Cette vaste campagne d'analyses démontra que la substitution du Tylenol par du cyanure de potassium était circonscrite à la région de Chicago. Un autre flacon intact de Tylenol contenant 14 capsules remplies de quantités létales de cyanure de potassium fut trouvé dans un drugstore de la banlieue de Chicago. Cet échantillon fut désigné par le terme « sixième flacon ». Et, parmi les flacons retournés par les consommateurs, deux flacons supplémentaires de Tylenol contenant des capsules empoisonnées furent découverts. On peut dire que la réaction, extrêmement rapide, des autorités permit d'éviter d'autres décès.

III.- LA RECHERCHE DE L'ORIGINE DU CYANURE

Les enquêteurs désiraient évidemment connaître l'origine du cyanure de potassium introduit dans les capsules de Tylenol et cela, de deux points de vues distincts :

- de quel distributeur local ou de quel site provenait le cyanure de potassium ?
- de quelle Société fabricant industriellement du cyanure de potassium venait le poison ? En effet, il n'y a, dans le monde, que trois producteurs de cyanure de potassium : DEGUSSA en Allemagne**, Imperial Chemical Industries (I.C.I.) en Angleterre et Du Pont de Nemours (Du Pont) aux Etats-Unis, chaque producteur pouvant avoir une ou plusieurs usines chimiques *** où est fabriqué le KCN.

Une hypothèse envisagée par les enquêteurs était que l'empoisonnement des capsules de Tylenol avait été perpétré sur le site de fabrication ou pendant sa distribution.

L'enquête avait, en effet, montré que du cyanure de potassium était utilisé, comme réactif****, par les Laboratoires de contrôle du fabricant. Mais, le fait que les capsules empoisonnées provenaient de deux sites de fabrication différents, l'un en Pennsylvanie et l'autre au Texas conduisit les enquêteurs à penser que l'empoisonnement des capsules était intervenu après que les flacons de Tylenol soient arrivés dans les magasins de détail. Par ailleurs, on découvrit qu'un entrepôt de la région de Chicago où étaient stockés les flacons de Tylenol impliqués dans les empoisonnements stockait, également, du cyanure de potassium.

* la méthode retenue a été une polarographie différentielle à impulsions (les anions CN^- donnent un pic en réduction à, environ, - 0,3 V / électrode au calomel, KCl saturé), méthode rapide dont l'appareillage est courant dans les laboratoires d'analyse.

** à l'époque (1982), en Allemagne de l'Ouest.

*** ainsi, nous avons visité, dans le passé, une Usine de DEGUSSA située en Belgique, dans la banlieue d'ANVERS.

**** le cyanure de potassium est un réactif d'usage très courant dans les Laboratoires d'analyse et de contrôle. En l'occurrence, il s'agissait du Laboratoire du Service de contrôle de la qualité (Quality Control, QC) et du Laboratoire du Service de contrôle des produits finis (Consumer Products Control, CPC).

Dans ce type d'enquête il est habituel de procéder à l'analyse élémentaire du cyanure de potassium de manière à identifier la provenance. En effet, le cyanure de potassium, comme tous les produits chimiques, contient des impuretés de nature et à des concentrations diverses qui constituent une sorte d'empreinte digitale du produit et qui permettent des comparaisons, par exemple, avec le cyanure de potassium des Laboratoires de contrôle, avec celui de l'entrepôt de Chicago, avec ceux des trois fabricants mondiaux de ce produit chimique, etc.

Nous étudierons d'abord la comparaison du cyanure du sixième flacon avec des échantillons représentatifs de cyanure de potassium des trois sociétés qui le fabriquent dans le monde.

Le cyanure du Tylenol :

- ne peut pas être d'origine DEGUSSA car il ne contient pas de baryum alors que le KCN DEGUSSA en contient ; sa teneur en sodium est, par ailleurs, trop faible ;
- ne peut pas être d'origine I.C.I car il a une teneur en sodium trop faible ;
- ne peut être que d'origine Du Pont car sa teneur en sodium est proche de celle du cyanure de potassium de cette Société.

Remarques.- 1. *Les comparaisons des teneurs en éléments des traces ne sont pas évidentes et l'on doit procéder par éliminations successives ; ainsi, l'absence de baryum dans le cyanure de Tylenol permet d'éliminer la provenance DEGUSSA ; de même la présence de magnésium dans cyanure de Tylenol n'est pas compatible avec le cyanure DEGUSSA. Enfin, la teneur en sodium du cyanure DEGUSSA (4 600 ppm) est beaucoup trop élevée (d'un facteur 4,9) pour que l'hypothèse d'un cyanure DEGUSSA puisse être retenue. En revanche, la teneur en fer du cyanure de Tylenol est très proche de celle du cyanure DEGUSSA.*

De même, la teneur en sodium du cyanure de Tylenol (940 ppm en moyenne) ne correspond pas à celle du cyanure I.C.I. (8 000 ppm) qui est 8,5 fois plus forte.

La teneur en sodium du cyanure de Tylenol ne correspond qu'au cyanure de Du Pont. En revanche, on remarque que les teneurs en calcium, fer et magnésium sont plus élevées pour le cyanure de Tylenol que pour le cyanure de Du Pont. Autrement dit, la correspondance pour le sodium apparaît comme une condition à la fois nécessaire et suffisante à l'identité des deux cyanures ; la correspondance pour les autres impuretés n'est pas, pour autant, vérifiée.

2. *Le cyanure de potassium est un produit industriel majeur. Plus de 900 tonnes de KCN ont été fabriquées par Du Pont de 1979 à 1984 et, aux Etats-Unis, le cyanure de potassium commercialisé provient, essentiellement, de cette Société. Le cyanure de potassium vendu en tant que réactif de laboratoire est reconditionné par 6 ou 8 distributeurs à partir du produit de Du Pont. Dans la seule région de Chicago, les enquêteurs, à leur surprise *, ont constaté que du cyanure de potassium était détenu, légitimement, par plus de 65 institutions : Laboratoires d'analyse d'hôpitaux, Laboratoires universitaires ; aciéries, etc.*

Une fois convaincus de la puissance de la méthode d'analyse ** mise en œuvre par la FDA, les enquêteurs lui confièrent les flacons de Tylenol trouvés chez deux des sept victimes. Les teneurs en impuretés de ces deux flacons furent comparées à celles du sixième flacon. Dans ce cas, on voit que, pour quatre impuretés et sans aucune ambiguïté, on peut affirmer que les trois échantillons de cyanure considérés sont identiques.

* parce que ce n'était pas des chimistes.

** Spectroscopie d'émission atomique dans un plasma à couplage inductif (ICP – AES en anglais).

Remarque.- La « publicité » faite autour du Tylenol de Chicago développa, aux Etats-Unis, une vague d'actions criminelles sur des produits grands publics de parapharmacie sans, toutefois, que le cyanure de potassium soit impliqué : acide chlorhydrique dans des collyres, hydroxyde de sodium (soude) dans des capsules, chlorure mercurique dans des capsules, fluorure de sodium dans un édulcorant artificiel, etc.

IV.- CONCLUSION

L'étude de cet empoisonnement collectif fait apparaître deux points significatifs :

- l'importance des moyens et leur rapidité de mise en œuvre ;
- le fait que les enquêteurs et les laboratoires de la FDA n'ont éliminé, *a priori*, aucune hypothèse ; ils ont analysé les cyanures de potassium des trois Sociétés mondiales qui fabriquent ce produit bien que la piste américaine (Du Pont) apparaisse comme la plus probable ; ils ont analysé tous les cyanures disponibles qui pouvaient être impliqués dans l'Affaire, dont ceux qui étaient présents dans les Laboratoires de contrôle des deux Usines de production du Tylenol et celui qui était stocké dans le même entrepôt que le Tylenol. La recherche de l'origine du cyanure présent dans les capsules de Tylenol a été effectuée selon une logique rigoureuse associée à des moyens analytiques importants mais sans idée préconçue. Ce n'est que lorsque tous les aspects scientifiques de l'affaire du Tylenol ont été connus que les travaux expérimentaux ont été interrompus. Avoir, pour ce faire, à rechercher la présence éventuelle de cyanure dans 2 millions de capsules n'a pas rebuté les scientifiques de la FDA.

Lorsque l'examen des expertises pénales de l'Affaire DEPERROIS sera terminée nous comparerons les méthodologies mises en œuvre tant du point de vue des techniques analytiques que de la logique scientifique qui préside aux analyses effectuées.

Professeur R. ROSSET

RÉFÉRENCES

- [1] S. A. BORMAN, Tylenol analysis, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1474 A;
- [2] K. A. WOLNIK, F.L. FRICKE, E. BONNIN, C.M.GASTON, R.D. SATZGER, The Tylenol tampering incident – Tracing the source, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 466 A – 471 A.

La contamination de lots de cyanure

I. - INTRODUCTION

En octobre 1982, sept personnes de la banlieue de Chicago décédèrent après avoir ingéré des capsules de Tylenol qui avaient été criminellement vidées de leur contenu et remplies de cyanure de potassium.

On se reportera à ma Note intitulée « **L'empoisonnement de capsules de Tylenol par du cyanure de potassium (Chicago, 1982) et ses enseignements** ».

II.- LES IMPURETÉS DES CYANURES

Deux questions importantes furent étudiées, à l'époque, par les chimistes-analystes de la Food and Drug Administration (FDA) :

1. A partir du cyanure de potassium produit industriellement par un fabricant unique (Du Pont) comment varient les teneurs en impuretés lorsque le cyanure est conditionné par des distributeurs différents ?
2. Lorsque l'on dispose d'un même lot de cyanure de potassium, conditionné par le même distributeur dans des flacons différents, la manipulation de ces flacons par plusieurs chimistes fait-elle varier leurs teneurs en impuretés ?

On a porté les teneurs en quatre impuretés (calcium, fer, magnésium, sodium) de flacons de cyanure de potassium provenant de la même source primaire (Du Pont, ainsi qu'en atteste la teneur en sodium comprise en 1 000 et 1 570 ppm) mais conditionnés par trois distributeurs différents référencés X, Y et Z et appartenant à des lots différents référencés B, C, D et E (les références des lots sont celles des distributeurs, pas de Du Pont).

On constate que le conditionnement par des distributeurs différents affecte peu la teneur en sodium (à une exception, le lot B du distributeur X qui a subi une contamination importante en sodium).

En revanche, on peut observer des variations très importantes des teneurs en certaines impuretés, selon le distributeur.

Ainsi, on observe :

- une contamination en magnésium pour les distributeurs X (lot A) et Y (lot C) ;
- une contamination en fer pour tous les distributeurs, sauf le distributeur Y, lot D ;
- une contamination très importante en calcium pour les distributeurs X (lot A) et Y (lot C).

Autrement dit, une fois conditionné, le cyanure de potassium peut perdre son empreinte en les impuretés à l'état de traces (calcium, fer, magnésium) mais conserve, à une exception près, sa teneur en l'impureté majoritaire, le sodium.

Un examen spécifique a concerné le lot A du distributeur X. En effet, deux flacons de ce lot existaient dans l'usine où avait été fabriqué le Tylenol de Chicago ; l'un des ces flacons était utilisé par le Laboratoire du Service de Contrôle de la qualité (Quality Control, QC) et l'autre par le Laboratoire du Service de Contrôle des produits finis (Consumer Products Control, CPC).

On constate que :

- a) bien que manipulés par des personnels différents, ces deux flacons d'un même lot et d'un même distributeur (lot A, distributeur X) ont la même empreinte en les quatre impuretés considérées.
- b) Ce lot a subi une forte contamination en calcium, en fer et en magnésium.
- c) Ce lot apparaît comme très semblable à un autre lot (C) d'un autre distributeur (Y).

Remarque.- *La différence de teneurs en impuretés des cyanures de l'usine fabriquant le Tylenol et du cyanure trouvé dans les capsules empoisonnées conduisit les enquêteurs à la conclusion que le Tylenol n'avait pas été empoisonné dans l'usine où il avait été produit mais, ultérieurement, à partir des lieux où il était proposé à la vente du public.*

III.- CONCLUSION

Le conditionnement du cyanure de potassium entraîne des variations qui peuvent être très importantes de la teneur en les impuretés mineures que sont le calcium, le fer et le magnésium. En revanche, la teneur de l'impureté majoritaire, le sodium, est peu modifiée, à une exception près, par le conditionnement.

La contamination lors du conditionnement apparaît comme aléatoire pour les impuretés à l'état de traces : un même distributeur peut contaminer de manière très différente le cyanure de potassium (lot C et D du distributeur Y*) qu'il conditionne.

Les conclusions de l'on envisage de tirer d'une analyse des impuretés d'un produit chimique tel que le cyanure de potassium doivent donc être examinées de manière critique, avec beaucoup de soins.

Professeur R. ROSSET

* on fait l'hypothèse, vraisemblable, que la matière première, le cyanure de potassium de Du Pont, a une composition constante ce qui est généralement vrai pour un produit industriel sur une période de temps limitée.