

La datation des encres : Revue des méthodes basées sur l'analyse des solvants

Agnès Koenig et Céline Weyermann

Résumé

La datation des encres reste un domaine complexe en science forensique, malgré plusieurs décennies de recherche. Ainsi, il existe encore peu de méthodes pour résoudre ce type de question et aucune n'est acceptée unanimement par la communauté scientifique. Les plus prometteuses se basent sur la diminution de la quantité de solvants présents dans les traits d'encre de stylos à bille au cours du temps. Elles utilisent généralement la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse et sont précédées par différents moyens d'extraction allant de l'extraction liquide à la thermodésorption. La première partie de cet article décrit et évalue les méthodes proposées dans la littérature pour la résolution de cas pratiques. Les questions de validation des méthodes analytiques, de connaissances fondamentales sur les paramètres et processus de vieillissement, ainsi que les modèles d'interprétation proposés, sont tout particulièrement discutés dans cette partie. Il en résulte une revue critique de la littérature qui est à la base de l'approche transparente et cyclique proposée dans la deuxième partie de cet article pour le développement de méthodes fiables de datation des encres.

Mots-clés : Documents, Datation, Encres, Solvants, Vieillissement, Analyse, Chromatographie, Interprétation

Abstract

Ink dating remains a complex field in forensic science. While numerous studies have been carried out over the last decades, only a few methods are currently reported to solve practical cases and none is unanimously accepted by the scientific community. The most promising monitor the solvent loss from ballpoint pen ink entries over time. They mainly use gas chromatography coupled to mass spectrometry to analyse the volatile compounds and are generally preceded by different extraction techniques such as liquid extraction and thermodesorption. The first part of this article will focus on the description and evaluation of dating methods proposed in the literature. Method validation issues, fundamental knowledge of ageing parameters behaviour over time as well as proposed interpretation models will be more particularly discussed. This critical review will then be the basis for the proposition of a transparent and cyclic approach to develop reliable ink dating methods, as discussed in the second part of this article.

Keywords : Questioned Documents, Ink dating, Ageing, Solvent analysis, Chromatography, Interpretation

1. Introduction

Les documents ont une place prépondérante dans notre société. Contrats, papiers officiels, justificatifs de paiement ou factures font partie de tous les foyers et servent autant comme moyens de communication que comme pièces justificatives prouvant une transaction. En tant que tels, ils sont naturellement enclins à être falsifiés ou contrefaits. Le rôle de l'expertise forensique en documents vise alors à évaluer leur authenticité (1, 2). Actuellement, les examens les plus courants consistent à rechercher optiquement ou analytiquement des altérations volontaires dans le document (falsification) ou des indices indiquant une contrefaçon (3, 4). L'analyse de l'écriture ou des signatures est également appliquée afin d'inférer l'identité de l'auteur (5, 6). Dans certains cas, cependant, la question de l'authenticité ne peut se résoudre qu'au travers de la question de la datation des encres présentes sur le document (7-12).

On peut différencier trois approches principales pour dater un document et/ou l'encre apposée sur un document contesté (7, 8, 12, 13):

- 1) **L'approche des marqueurs temporels**, basée sur l'analyse de composés indicatifs de la période de production du document ou de l'encre permettant par exemple de détecter un anachronisme.
- 2) **L'approche de la mesure des taux de changements**, basée sur la notion de vieillissement des composés d'un document afin d'en déterminer l'âge.
- 3) **L'approche de la reconstruction chronologique**, visant à déterminer la séquence de production de plusieurs documents ou la séquence d'apposition de plusieurs traits sur un document.

La présente revue se concentre sur la seconde approche, basée sur les taux de changement de l'encre apposée sur un document. Le document traditionnel est constitué d'un support le plus souvent papier et d'un contenu constitué d'encre et/ou de toners. Ces deux composantes peuvent être ciblées afin de déterminer l'âge d'un document. Cependant, l'âge du papier correspond généralement à la fabrication du papier (transformation des fibres de cellulose en rame de papier). Cet âge est généralement différent de l'âge de création du document. L'âge d'une entrée d'encre, correspond à l'intervalle entre son apposition sur le papier pour la création du document et l'expertise. C'est âge, différent de celui de la production de l'encre, est généralement contemporain à la création d'un document et donc particulièrement intéressant à estimer.

La datation des encres basée sur cette approche du taux de changement est une problématique complexe qui a été largement abordée dans la littérature depuis le début des années 30 (7-9, 12, 14-16). Cependant, malgré le nombre important de recherches effectuées jusqu'à présent, encore peu de laboratoires forensiques appliquent ce type de méthode pour la résolution de cas réels (10).

Actuellement, les méthodes considérées comme étant les plus prometteuses, analysent la diminution des solvants qui composent les encres au cours du temps (15-41). Ces méthodes ont fait l'objet de plusieurs publications récentes qu'il semble utile de discuter ici au travers de trois types de méthodologie développées dans la littérature. Chacune des méthodes sera discutée en regard des informations quant à la validité analytique des méthodes, les données concernant les processus de vieillissement des spécimens d'encre et l'interprétation des résultats dans une perspective

légale. Ces informations seront ensuite utilisées afin de discuter des possibilités et limitations pratiques de telles méthodes en science forensique au travers de la proposition d'un processus cyclique permettant le développement de méthodes de datation fiables.

2. La datation des encres basées sur la mesure des taux de changement

Cette approche de datation est aussi nommée dans la littérature l'approche dynamique, car elle se focalise sur l'analyse de composés qui subissent des modifications en fonction du temps (8, 10, 12, 42). Pour mettre en place de telles méthodes, l'étude de la cinétique de vieillissement de ces composés, c'est-à-dire la manière dont ils évoluent dans le temps, est primordiale. Il faut, de plus, considérer que la cinétique de vieillissement d'un composé n'est pas uniquement influencée par le temps, mais également par de nombreux autres facteurs qui peuvent être classés en trois catégories principales : la composition initiale de l'encre lors du transfert, les propriétés du support sur lequel l'encre est placée et les conditions dans lesquelles elle est stockée (10). Pour cette approche, il est également indispensable que les composés cibles ne vieillissent qu'à partir du moment où le trait est déposé sur un support (23, 43).

Les premières méthodes se sont intéressées aux encres gallotaniques, très courantes à l'époque (44-48). Toutefois, les stylos à bille, apparus dans les années 50, se sont rapidement répandus pour devenir les instruments scripturants les plus utilisés et, de ce fait, la cible privilégiée des études dans ce domaine. Depuis quelques années cependant, les encres de stylo de type « gel pen », « roller ball » ou plume (36, 45, 49-53) ainsi que les encres utilisées dans les sceaux chinois ont également fait l'objet de recherches scientifiques (50, 54, 55).

L'encre en général et plus particulièrement celle des stylos à bille est constituée de quatre types de composés qui peuvent être utilisés comme cible pour la datation : (1) les colorants qui se dégradent dans le temps provoquant ainsi une diminution de l'intensité de la couleur de l'encre ; (2) les solvants qui tendent à disparaître dans le temps pour favoriser le séchage de l'encre ; (3) les résines qui polymérisent et se solidifient dans le temps ; et (4) les additifs, généralement présent en très faible quantité, qui jouent un rôle dans les propriétés des encres. Le vieillissement de ces derniers n'a pas encore été étudié car ils sont difficiles à analyser. Les résines sont des molécules complexes et également difficiles à analyser avec les moyens modernes. Elles ont fait l'objet de quelques études par spectrométrie de masse, mais les résultats actuels soulignent la difficulté d'identifier un composé ou un groupe de composés qui permettent de suivre le vieillissement de manière reproductible (39, 56, 57).

Par contre, les colorants ont été la cible de nombreuses études portant sur l'analyse de leur dégradation au cours du temps. Différents moyens d'analyses ont été développés dont la chromatographie sur couche mince (TLC) (58-61), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) (23, 62-65), l'électrophorèse capillaire (CE) (66) la microspectrophotométrie (MSP) (67) et la spectrométrie de masse (MS) (68-72). Toutefois, certaines études ont démontré que l'exposition à la lumière influençait la cinétique de dégradation de manière drastique (62, 71, 72). Cette information étant rarement connue dans les cas réels, l'utilisation de ces méthodes dans la pratique a donc été fortement déconseillée. D'autres méthodes ciblant également les colorants, mais basées sur un processus de vieillissement différent ont été développées. Au lieu de mesurer leur dégradation, elles mesuraient leur degré d'extractibilité. Il a en effet été observé qu'il était plus difficile d'extraire l'encre lorsqu'elle était âgée (73-75), potentiellement à cause de la

polymérisation des résines qui se solidifient avec le temps formant une couche solide qui empêcherait le solvant d'extraction d'atteindre les molécules de colorant piégées (16, 18, 20). Plusieurs méthodes basées sur ce phénomène ont été développées (32, 58-60, 76-81) et certaines ont été proposées dans la résolution de cas pratiques (58, 78). Cependant, une grande controverse concernant leur manque de reproductibilité et le besoin de mettre en place des tests inter-laboratoires a été soulevée dans les années 90 (82-87). Depuis, plusieurs nouvelles recherches ont été publiées sur le sujet, sans que des solutions pratiques ne soient réellement discutées (43, 51, 53, 62, 63, 70, 71, 88-96).

Plus récemment, les recherches se sont intéressées aux solvants de l'encre (15-37, 97-101). Cette approche semble particulièrement prometteuse et certaines méthodes ont été proposées pour la résolution de cas pratiques (15-17, 27, 31, 32, 39, 100-102). Les principes et méthodes liés au vieillissement des solvants sont détaillés dans le chapitre suivant.

3. Le taux de changement des solvants contenus dans l'encre

Les solvants contenus dans l'encre des stylos à bille sont principalement de type glycols, ce sont des molécules semi-volatiles. Le 2-phénoxyéthanol est détecté dans 80 à 94% des encres de stylos à billes selon les études (32, 37, 103, 104) et c'est la raison pour laquelle il est le solvant ciblé par la plupart des méthodes de datation proposées. D'autres solvants comme l'alcool benzylique (BA), l'éthoxyéthoxyéthanol (EEE), le dipropylène glycol (DPG) et le phénoxyéthoxyéthanol (PEE) ont également été identifiés dans les encres de stylos à bille (Figure 1), mais ils sont moins fréquents et se retrouvent dans moins de 60% des encres (37, 103). Ils ne sont généralement pas proposés comme cible du vieillissement dans la littérature forensique.

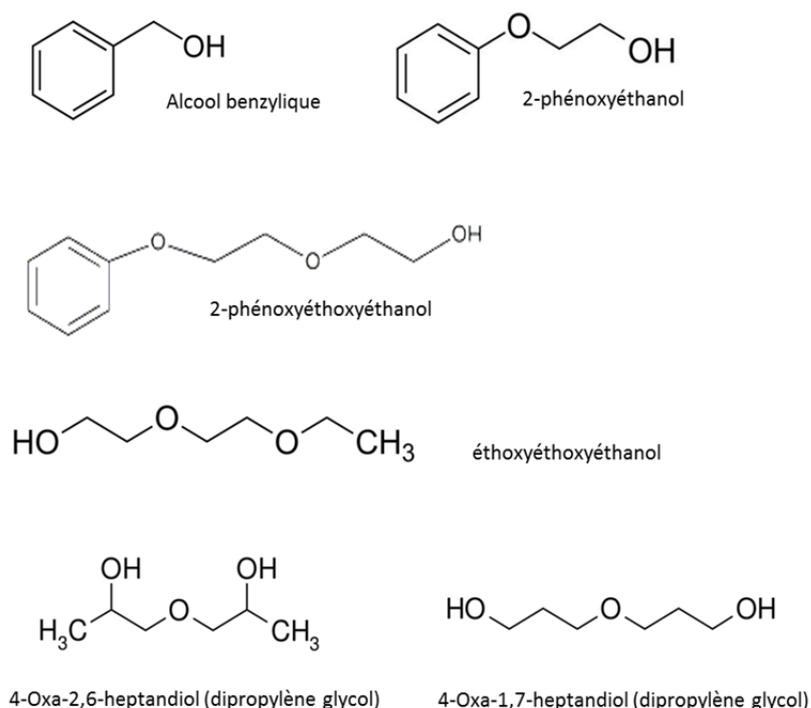


Figure 1 : Structure moléculaire de différents solvants présents dans l'encre de stylos à bille.

Les solvants sont utilisés pour fluidifier l'encre et ainsi favoriser son application sur le support, mais aussi pour leur faculté de s'évaporer rapidement afin d'accélérer le séchage une fois l'encre apposée (37). Les scientifiques ont longtemps présupposé que le séchage du solvant commençait à partir du moment où l'encre était transférée sur le support. Cela a été vérifié par Andrasko et al.(23) qui ont néanmoins observé que l'encre des stylos, qui n'ont pas été utilisés depuis longtemps, présente une raréfaction du solvant directement à proximité de la bille. Cela se traduit par une plus petite concentration de solvant dans les premiers centimètres de traits lors de la première réutilisation du stylo.

Ainsi, une fois que l'encre a été transférée sur le support, le processus de séchage s'amorce : les solvants vont simultanément s'évaporer dans l'air ambiant (33, 70) et diffuser/migrer dans le support (37, 70). Il n'existe que très peu d'études qui portent sur les cinétiques de vieillissement des encres de stylos à bille (10, 37, 70), mais des études sur les processus de séchage des encres industrielles indiquent qu'on distingue trois phases (105)-(37) :

- **Augmentation du taux de séchage** : la surface d'évaporation des solvants augmente dû à la diffusion. Dans le cas des traits d'encre de stylos à bille, cette étape est très rapide à cause de la faible quantité de solvant présent. Elle n'est pas visible sur les courbes mesurées dans la littérature.
- **Taux de séchage constant** : la surface d'évaporation et le degré d'évaporation atteignent un état d'équilibre et restent stables. Cette étape se traduit par un taux d'évaporation constant. Une étude a montré que cette étape était également très rapide et difficilement détectable pour de très petites quantités de solvants (70).
- **Diminution du taux de séchage** : la vitesse de migration des solvants présents dans le support jusqu'à la surface n'est plus assez rapide et la surface d'évaporation diminue. Le taux d'évaporation diminue ainsi de plus en plus jusqu'à s'interrompre lorsque la migration cesse. Une partie des solvants reste alors absorbée dans le support indéfiniment, ce qui explique que l'on retrouve toujours une petite quantité de phénoxyéthanol (18, 19). Selon certaines études, cette étape serait encore séparée en deux sous-phases représentant deux taux de diminution de séchage du solvant (10, 16, 70). Le premier taux de diminution correspondrait au moment où le solvant diffuse encore jusqu'à la surface, le deuxième à l'adsorption du solvant par le support.

Le séchage des solvants peut être mesuré dans le temps. La valeur d'un paramètre de vieillissement (axe y) est alors représentée en fonction de l'âge d'un trait (axe x). Ce paramètre peut être la quantité brute de phénoxyéthanol mesurée dans l'entrée d'encre ou un calcul utilisant la quantité de phénoxyéthanol généralement sous la forme d'un rapport de quantité utilisant un standard interne et/ou externe. Les graphiques qui sont ainsi construits se nomment « courbe de vieillissement » et la régression qui y est associée « cinétique de vieillissement » (Figure 2).

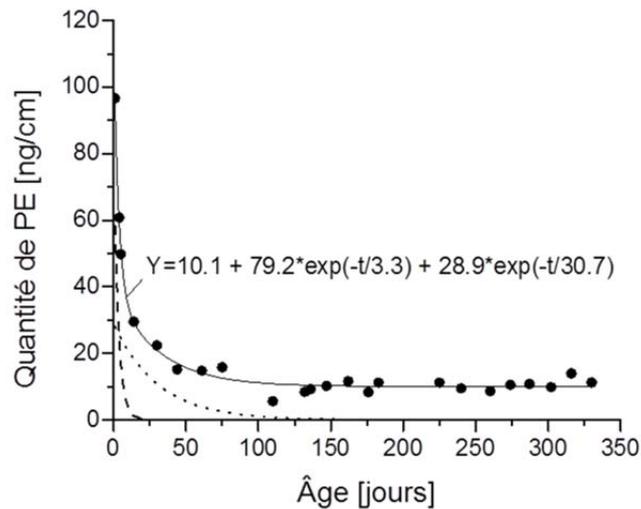


Figure 2: Exemple de courbe de vieillissement du phenoxyethanol contenu dans un trait d'encre sur du papier : la quantité de phenoxyethanol obtenue par analyse TDS - GC/MS (en nanogramme pour 1 cm de trait) diminue en fonction du temps (106).

Une proposition de schématisation des courbes par l'application d'une fonction de régression a été proposée par Lociciro et al. (33) :

$$RPA = p_1 + p_2 \times \exp(-t/p_3)^{0.5} + p_4 \times \exp(-t/p_5)^{0.5} \quad \text{Équation 1}$$

Ce modèle prend la forme d'une double fonction exponentielle qui représente les deux diminutions du taux de séchage.

Des études plus récentes (107, 108), ont démontré que l'équation 1 n'était pas tout à fait correcte et que la puissance 0.5 au niveau des exposants n'était pas explicable mathématiquement. Une correction a donc été effectuée et la formule suivante a été proposée(107):

$$RPA = p_1 + p_2 \times \exp(-t/p_3) + p_4 \times \exp(-t/p_5) \quad \text{Équation 1}$$

Cette formule est très proche de l'équation 1, mais elle permet de mieux modéliser le processus de vieillissement tel que décrit (Figure 2).

Le processus de vieillissement est dynamique, il dépend d'un grand nombre de facteurs qui vont influencer la migration/diffusion et l'évaporation, ou pour être plus précis, le transfert de masse et de chaleur que le processus implique (105). Jusqu'à présent pourtant, seule une partie de ces facteurs ont été étudiés soit dans le cadre du développement de méthodes de datation, soit dans le cadre d'études sur le vieillissement du phénoxyéthanol. Ces facteurs peuvent être classés en deux groupes principaux représentant la genèse et la persistance des traces (Figure 3) :

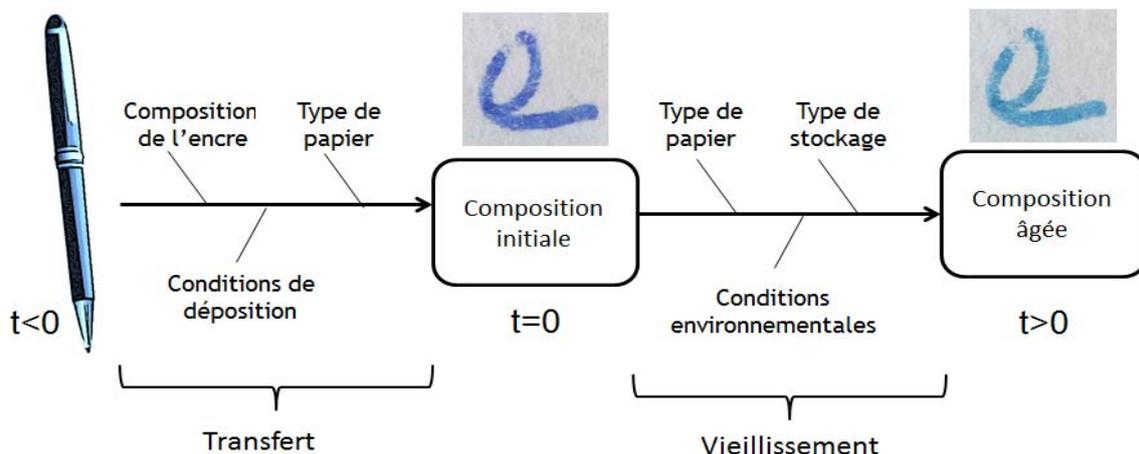


Figure 3 : La composition de l'encre analysée est influencé par de nombreux facteurs qui peuvent être classés en deux groupes qui se succèdent temporellement : 1) les facteurs influençant le transfert à temps $t=0$ et 2) ceux influençant le vieillissement à temps $t>0$ (10, 109).

1) Les facteurs qui influencent le transfert de l'encre :

Ces facteurs influencent la quantité de solvant transférée sur le papier au moment de l'inscription, cette dernière pouvant ensuite influencer le vieillissement (10, 70) : la composition transférée de l'encre (solvants, colorants, résines, additifs), les conditions de déposition, dont la pression que l'opérateur applique au moment du dépôt ou la largeur de la bille du stylo, et finalement, le type de papier qui sera plus ou moins poreux ou lisse, ce qui permettra de transférer plus ou moins d'encre.

L'influence de la composition initiale de l'encre sur le vieillissement a largement été étudiée autant pour la mise en place de méthodes de datation (16, 27) que pour les études de vieillissement du phénoxyéthanol (10, 30, 40, 110). Il est unanimement admis que la composition de l'encre a un grand impact sur les cinétiques de vieillissement puisque des taux de vieillissement différents ont été observés selon les encres et trois catégories ont été ainsi définies (27): (1) les encres dont le vieillissement n'est pas mesurable car elles ne possèdent pas ou peu de phénoxyéthanol, (2) les encres qui ne vieillissent plus après seulement quelques semaines (vieillessement rapide) et (3) les encres dont le vieillissement est encore mesurable après deux semaines (vieillessement lent). Les méthodes de datation ciblent en général la troisième catégorie uniquement.

La pression appliquée durant le transfert a également été étudiée. Ainsi, Bügler et al. reportent avoir observé une augmentation de la quantité de phénoxyéthanol jusqu'à 8x lorsque la pression appliquée sur l'instrument scripturant est augmentée au moment du traçage (pressions testées de 30 à 800g) (26). Une autre étude a testé trois pressions différentes (100, 250 et 350 g) ainsi que deux écrivaines qui présentaient des pressions divergentes. La première écrivait avec une pression inférieure à 100g, alors que la deuxième montrait une pression entre 100 et 250g (40). Les résultats indiquaient également une augmentation significative de la quantité de phénoxyethanol dans les traits d'encres entre 100g et 250g, surtout après le transfert. Les traits effectués à une pression de 350g contenaient légèrement plus de phenoxyethanol qu'à 250g. Ces différences diminuaient au fil du temps et n'étaient plus significatives après une centaine de

jours. Ces deux études montraient également que différentes normalisations dans le calcul de paramètre de vieillissement permettaient de diminuer considérablement la pression. Une autre solution visait à mesurer la surface de trait analysée (celle-ci étant notamment dépendante de la pression) afin de normaliser les résultats (40).

Finalement, une influence significative du support papier a été observée sur le paramètre mesuré juste après le dépôt ($t \sim 0$) (27). En comparaison à un papier standard d'imprimante (office paper 80 g/m²), des papiers traités ou recyclés de même grammage montraient des valeurs plus faibles. La même observation a été faite pour un papier dont le grammage était plus élevé (100 g/m²).

2) Les facteurs qui influencent le vieillissement de l'encre :

Ces facteurs influencent l'évaporation et la migration des solvants dans le support au cours du temps : les propriétés du support papier, les conditions environnementales dans lesquels le document est stocké et le type de stockage (par ex. fourre en plastique, enveloppe en papier ou classeur).

Les propriétés du papier ont été étudiées par Aginsky qui reporte avoir testé différents supports sans avoir observé de différences significatives sur les cinétiques de vieillissement. Cependant, ni la procédure mise en place, ni les différents types de support testés, ni les résultats obtenus ne sont détaillés dans les articles en question (17). Une autre étude a étudié l'influence de deux types de papiers standards achetés dans des pays différents (Xerox Business and Performer, 80 g/m²). Aucune différence n'a été mesurée entre les encres déposées sur ces deux papiers entre 0 et 190 jours. Une étude récente a testé trois grammages de papier différents (50, 80 et 120 g/m²) et observé une influence sur la quantité de phenoxyethanol surtout entre 30 et 70 jours. Les résultats semblent indiquer qu'un grammage élevé (120 g/m²) induit une quantité de phenoxyethanol plus faible, cependant le grammage ne semblait pas être l'unique facteur d'influence et la porosité des papiers pourrait peut-être mieux expliquer les différences observées(111). Au vu des résultats préliminaires obtenus sur l'influence du papier (17, 27, 41, 111), il serait bien de poursuivre les études pour déterminer les propriétés du papier qui influencent les quantités de solvants observées et l'impact que cela pourrait avoir dans des cas pratiques.

Les conditions de stockage comprennent un grand nombre de facteurs, notamment environnementaux, tels que la température ambiante, l'humidité, l'aération ou l'exposition à la lumière. Mais aussi des facteurs liés intrinsèquement au document de question, tels que le type de stockage (feuilles volantes, classeurs ou chemises plastiques) ou la densité du trait de question (10). Ces facteurs ont été très peu considérés jusqu'à présent. Aginsky (17) recommande cependant d'appliquer sa méthode uniquement dans les cas où les documents ont été conservés dans « des conditions de température et d'humidité normales » sans pour autant définir ce que cela signifie, il part donc du principe que ces facteurs peuvent avoir une influence. Bien que la température ait été étudiée en termes de vieillissement accéléré ou artificiel (19, 81, 112), l'influence de la température de stockage n'a été que très peu discutée (70). Dans tous les cas, il a été démontré que plus la température était élevée, plus le séchage était accéléré. Cependant, ces études n'ont étudié que des températures bien en-dessus des normes environnementales (60°C et plus). Le stockage dans une enceinte climatique (température 20°C,

humidité 55%, flux d'air continu) a également été comparé avec des conditions de stockage dans une pièce climatisée à 23°C (40, 41). Les résultats montrent une influence significative des conditions de stockage sur la quantité de phénoxyéthanol, ainsi que sur tous les paramètres étudiés. Le vieillissement des encres était plus rapide dans l'enceinte climatique, cela était probablement dû à un flux d'air continu qui accélère les processus de séchage de l'encre (i.e. comme le vent accélère le séchage du linge humide).

Le type de stockage a également été étudié dans le cadre d'études sur le vieillissement des encres. Il a ainsi pu être démontré que la proximité d'autres documents comportant des entrées d'encre fraîchement déposée (< 1 jour) pouvait entraîner une contamination croisée de phénoxyéthanol (37, 98). Il n'existe cependant aucune étude qui détermine combien de temps la contamination persiste, comment elle évolue dans le temps et l'espace, ni comment elle influence le vieillissement de l'encre ciblée. De manière générale, aucune contamination en phénoxyéthanol n'est détectée dans les blancs de papiers analysés et le risque semble donc faible. Le nombre de pages d'un document a également été considéré. En effet, si l'entrée d'encre se trouve à l'intérieur d'un document de plusieurs pages, les solvants ne vont plus s'évaporer dans l'air, mais ils s'évaporeront à travers le papier où ils y seront absorbés. Malgré les différences d'évaporation, les études n'ont montré aucune influence sur les cinétiques mesurées (37, 98). L'influence des flux d'airs a également été étudiée à travers le stockage d'un trait d'encre dans un milieu hermétique : un récipient scellé, qui a permis de stopper le vieillissement (70). L'utilisation d'une fourre plastique a également été étudiée. Certains auteurs reportent une augmentation du vieillissement (32). Cependant des études plus récentes effectuées dans le cadre de la Collaboration Internationale sur la Datation des Encres (InCID) semblent confirmer un ralentissement parfois drastique de l'encre¹. Une étude récente a également étudié l'influence du type d'échantillon étudié : les résultats d'analyses de traits d'encre tirés à la règle ont été comparés aux résultats obtenus sur des signatures manuscrites (111). Les résultats indiquent que les traits d'encres montraient de plus grandes quantités d'encre que les signatures. Cela pourrait s'expliquer par une pression plus variable et en moyenne plus faible lorsqu'une signature est effectuée (et pourrait donc aussi dépendre de l'auteur de la signature). Les différences ne sont plus significatives après 1 année.

Les examens effectués sur la pièce avant de prélever les échantillons pour les analyses en datation d'encre doivent également être considérés. Ainsi Aginsky (2014) (113) a testé l'influence de l'application de l'ESDA avant la datation. En effet l'ESDA aspire la feuille pour la maintenir la plus plate possible avant l'application du film plastique et de l'électricité statique. Les résultats présentés tendent à montrer que cela n'a pas d'influence sur les valeurs des paramètres de vieillissement mesurés. Ainsi un flux d'air fort appliqué sur un temps très court ne semble avoir que très peu d'effets.

De nombreuses études préliminaires ont été effectuées pour évaluer l'influence de certains facteurs sur le vieillissement de l'encre. Il reste bien sûr encore beaucoup à faire dans ce domaine, notamment dans l'étude des facteurs qui pourraient poser le plus de problème dans la

¹ Communication personnelle dans le cadre de la réunion du groupe InCID de l'European Document Examiners Working Group (ENFSI), Frankfort, Novembre 2016.

pratique. Cette question sera discutée plus en détail dans la partie deux de cet article. Il est à noter que dans l'état des connaissances actuelles, l'application fiable de méthodes de datation dans des cas judiciaires reste encore limitée à des cas très spécifiques et les limitations devraient être mentionnées explicitement.

4. Les méthodes analytiques et leurs critères de validation

La première approche de datation basée sur l'analyse des solvants de l'encre a été proposée par Stewart en 1985 (114). Celle-ci proposait une extraction liquide-liquide des solvants suivie d'une analyse par GC-FID. Il a fallu attendre l'apparition de controverses sur les approches de datation basées sur l'analyse des colorants pour que l'idée soit reprise et améliorée (18, 20, 83). Depuis, plusieurs types de méthodes de datation ont été proposées. Elles utilisent principalement la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (17, 22, 25, 30-35, 37, 40, 41, 98-101, 115, 116). Différentes extractions de l'encre ont été testées : l'extraction liquide, la thermodesorption (TD), la solid-phase microextraction (SPME). D'autres méthodes telles que la chromatographie en phase liquide (HPLC) couplée à un ou deux détecteurs (39, 57, 102, 115) ou le couplage de deux techniques telles que la GC/MS et la spectrométrie UV ont également été développées (34, 35, 100, 101). Plusieurs méthodes sont actuellement utilisées dans la pratique et relativement peu de détails sont fournis dans la littérature sur leurs critères de validité et la manière dont elles sont utilisées dans un cadre interprétatif légal. De nombreux auteurs s'entendent sur le fait que la quantité de phénoxyethanol ne peut pas être utilisée pour dater une entrée d'encre sans normalisation préalable. Le but étant de trouver un **paramètre de vieillissement qui est indépendant de la masse** d'encre totale prélevée pour l'analyse (et de tenir compte ainsi des variations de masse le long d'un trait d'encre). Trois approches principales ont été proposées dans la littérature pour diminuer l'influence de la masse :

1) Quantification relative entre plusieurs composés intrinsèques à l'encre

Pour diminuer l'effet de masse, l'utilisation de rapports entre les aires de pics de plusieurs composés inhérents à la composition de l'encre a été proposée (18, 33, 114). Les aires de pics relatifs (RPA) sont calculées selon la formule suivante:

$$RPA_{xy} = \frac{PA_x}{PA_y} \quad \text{Équation 1}$$

PA_x est l'air du pic du composé X, généralement le phénoxyethanol, alors que PA_y est l'air du pic d'un ou plusieurs autres composés présents dans l'encre et permettant de normaliser la quantité de X. La quantité de Y devrait idéalement être stable dans le temps afin de permettre une normalisation adéquate (Figure 5).

Aginsky a ainsi proposé d'utiliser les colorants (analysés par chromatographie sur couche mince(TLC)) pour normaliser la quantité de solvants (analysés par GC/MS)(18). Deux échantillons d'encre seraient alors nécessaires, ce qui ne garantit pas une indépendance complète de la masse bien que celle-ci puisse théoriquement être atteinte en choisissant soigneusement les échantillons (voir Figure 4). Il n'a pas développé son idée, mais celle-ci a été reprise par plusieurs auteurs. Notamment, deux études proposent d'utiliser une technique pour analyser les colorants de l'encre, respectivement la spectroscopie UV (34, 35) et la TLC (100, 101). Ils

analysent ensuite les solvants par GC/MS et propose le calcul d'un rapport pour normaliser leurs résultats. Ces études restent par contre encore très préliminaires et ne permettent pas encore une application pratique. Une autre étude récente propose l'analyse simultanée des colorants et des solvants par HPLC (102, 115, 117). Cela permet de n'utiliser qu'un seul échantillon. La quantité de phenoxyethanol est ensuite divisée par la somme des colorants détectés dans l'encre.

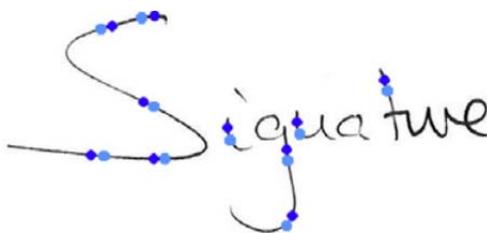


Figure 4 – Deux échantillons sont prélevés de manière à diminuer l'influence de la masse. Chaque échantillon est composé de 10 disques poinçonnés de 1mm (total équivalent à 1 cm²). Les deux échantillons seront analysés en parallèle et les résultats utilisés pour calculer un rapport permettant de normaliser le résultat pour le rendre quasi indépendant de la masse (31, 40).

D'autres études se basant uniquement sur une analyse par GC/MS ont suggéré de normaliser la quantité de phenoxyethanol par un autre composé volatil présent et stable dans une grande quantité d'encre. La première étude évalue la normalisation à l'aide du phtalic anhydride tel que suggéré par Aginsky (33, 58). Les résultats de leur étude ne permettent pas de suivre le vieillissement pour deux raisons principales : les encres sélectionnées vieillissent trop rapidement et ne contiennent pas tous le composé ciblé. La deuxième étude évalue si d'autres solvants présents dans l'encre peuvent être utilisés pour normaliser la quantité de phenoxyethanol (40) : benzyl alcohol (BA), phenoxyethoxyethanol (PEE) et dimethylcyclohexadienone (DMCH). Il a été observé que la quantité de PEE diminuait considérablement la première année et n'était donc pas idéal pour normaliser les quantités du phenoxyethanol, alors que les deux autres composés présentaient une rapide diminution initiale (premiers jours) qui se stabilisait ensuite. La normalisation des aires de pics relatifs (RPA) s'est avérée très prometteuse, mais doit encore être testée sur un plus grand nombre d'encres pour en évaluer le potentiel en situation pratique (notamment quand la composition initiale de l'encre utilisée n'est pas connue).

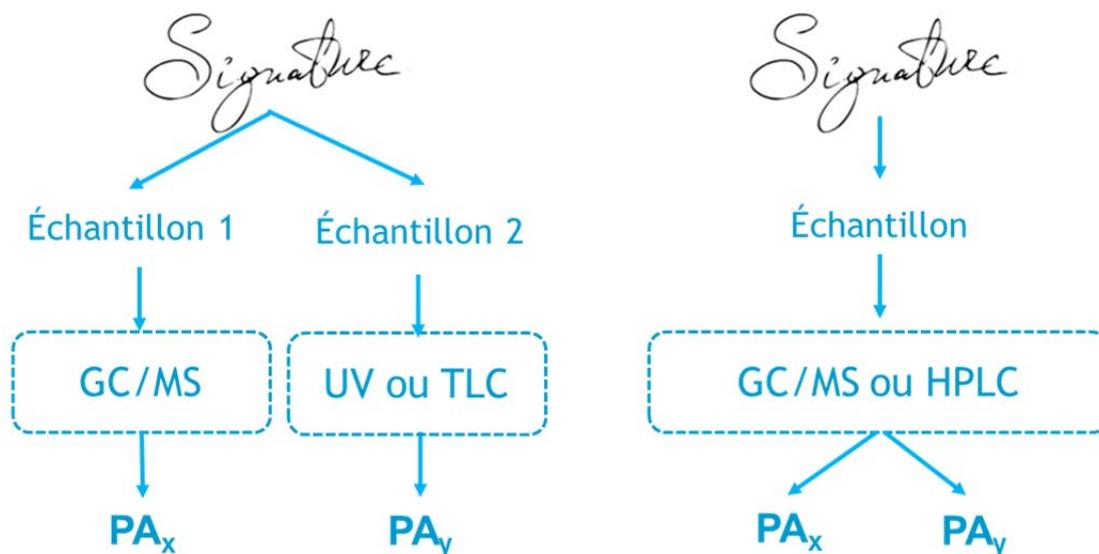


Figure 5 – L’aire relative du phenoxyethanol (PA_x) détectée par GC/MS est normalisée par l’aire relative d’un ou plusieurs autres composés (PA_y). Dans le cas où une technique non-destructive est utilisée pour déterminer PA_y , le même échantillon peut alors être utilisé pour les analyses consécutives. C’est par exemple le cas pour la spectroscopie UV.

2) Vieillessement relatif entre deux échantillons dont un vieilli artificiellement

Aginsky (17, 31) a développé une méthode mesurant le taux de diminution du solvant entre deux échantillons de l’encre de question dont l’un est vieilli artificiellement. Ce procédé proposé par Cantu pour l’analyse des colorants, a pour but de vieillir l’encre en laboratoire de manière accélérée, tout en étant le plus proche du vieillissement naturel (19, 81, 112). Celui-ci s’effectue, dans le cas des solvants, par l’utilisation de températures élevées. Les températures utilisées doivent permettre de diminuer la quantité de solvant jusqu’au minimum rencontré dans un échantillon naturel, mais si possible pas au-delà (19). Si la température est trop élevée, le vieillissement est altéré et il ne serait plus similaire au vieillissement naturel. C’est la raison pour laquelle il est conseillé de rester en dessous de 80°C (16, 19). La quantité de phenoxyéthanol est extraite de deux échantillons provenant du trait de question à l’aide d’un solvant (31) (Figure 4), l’un d’eux est vieilli artificiellement par chauffage dans un four pendant 1h à 70°C avant d’être extrait (échantillon vieilli artificiellement : PE_v), alors que l’autre est directement analysé (échantillon naturel: PE_n). Les quantités mesurées sont ensuite utilisées pour le calcul d’un paramètre de vieillissement, le paramètre R % (Figure 6 et équation 2).

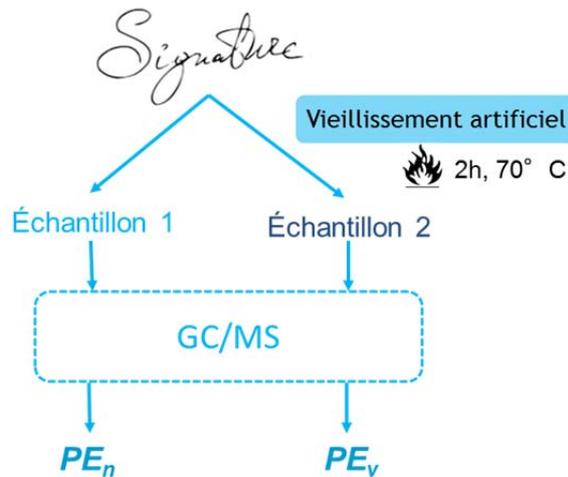


Figure 6 – Les quantités de phenoxyethanol (PE) extraite d’un échantillon non-traité (n) et d’un échantillon vieilli artificiellement (v) sont utilisés pour calculer un ratio R% appelé le « solvant loss ratio ».

$$R\% = \frac{PE_n - PE_v}{PE_n} \times 100$$

Équation 2

Cette méthode a été reproduite par le service des douanes canadiennes mais de manière légèrement modifiée, notamment en ce qui concerne le vieillissement artificiel (31, 32). Les échantillons ne sont ainsi chauffés qu’1h à 70°C dans un vial introduit sur une plaque chauffante (et non dans un étuve). Cette méthode a également été étudiée dans plusieurs articles publiés ultérieurement (30, 40, 98).

3) Extractions séquentielles des solvants dans un ou deux échantillons

Ce dernier groupe de méthodes se base sur l’extractibilité des solvants en fonction du temps ou des méthodes (18-20, 22, 26, 27, 29, 40, 103, 118). La première extraction a pour but de n’extraire qu’une fraction des solvants présents dans l’échantillon, théoriquement la quantité de solvant qui n’est pas retenu ou piégé par les résines (17, 20). La deuxième extraction permet de collecter l’entièreté des solvants restants (Figure 2).

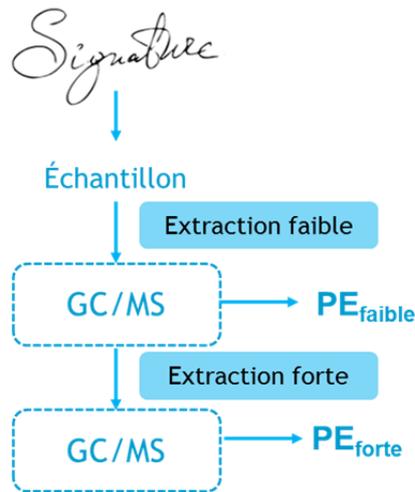


Figure 6 – Les quantités de phenoxyethanol (PE) extraite d'un échantillon non-traité (PE_n) et d'un échantillon vieilli artificiellement sont utilisés pour calculer un ratio R appelé le « solvant loss ratio ». L'extraction dite faible peut être effectuée par thermodesorption (température basse) ou extraction liquide (premier solvant). L'extraction dite forte peut être effectuée de la même manière (température plus élevée et deuxième solvant). Deux méthodes d'extraction différentes peuvent également être utilisées (par ex. une extraction SPME suivie d'une extraction liquide).

Jusqu'à présent plusieurs méthodes d'extractions séquentielles ont été proposées : l'extraction liquide séquentielle, impliquant deux solvants différents (17), la thermodesorption, impliquant deux (27) ou plusieurs (22) températures différentes, l'extraction SPME multiple (99) et l'extraction SPME combinée à une extraction liquide (21). En plus de l'extraction séquentielle, Aginsky effectue également une étape de vieillissement artificiel (79). Deux échantillons sont donc prélevés, l'un d'entre eux est vieilli artificiellement puis les deux échantillons sont extraits séquentiellement dans deux solvants différents, un « faible » et « un fort ». Ces termes font référence à leur capacité à extraire les solvants de l'encre et supposément à dissoudre les résines (17) (Figure 7).

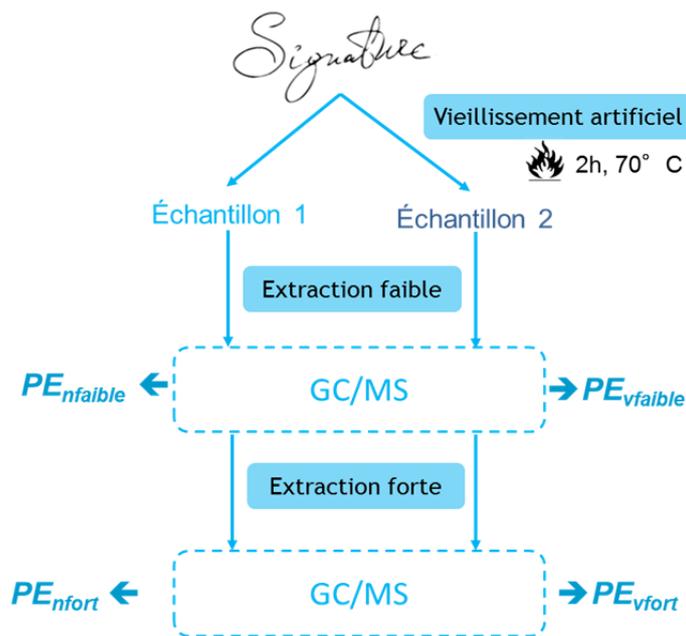


Figure 7 – Deux échantillons dont un vieillissement artificiel 2h à 70°C sont extraits dans un solvant dit « faible ». L'extrait est analysé par GC/MS pour obtenir les quantités $PE_{nfaible}$ et $PE_{vfaible}$. Les deux échantillons sont extraits une deuxième fois dans un solvant dit « fort » et analysé par GC/MS pour obtenir les quantités PE_{nfort} et PE_{vfort} [Aginsky, 1996].

Les paramètres de vieillissement proposés dans la littérature font appel à des rapports entre deux ou plusieurs extractions (17, 27) :

$$P\% = \frac{PE_1}{PE_1 + PE_2} \times 100 \quad \text{Équation 3}$$

Aginsky propose encore de combiner les deux pourcentages calculés pour les échantillons naturels ($P_n\%$) et ceux vieilli artificiellement ($P_v\%$) de la manière suivante (17):

$$D\% = P_n\% - P_v\% \quad \text{Équation 4}$$

En général, plus l'encre est jeune, plus la valeur du paramètre est élevée. C'est le cas pour les trois approches bien que les valeurs maximales observées varient considérablement d'un paramètre à un autre (équation 1 à 4). Les valeurs les plus élevées définies pour les seuils de décision atteignent 50% pour le R% (32), 15-20% pour le D% (16) et 25% pour le P% calculé en thermodesorption (appelé V% en allemand pour *Verhältnis*)(27).

Les méthodes utilisant la thermodesorption ont l'avantage de nécessiter une manipulation minimale des échantillons. Ceux-ci restent en effet dans les vials ou tubes entre la première et deuxième extraction (27, 99). Les méthodes basées sur une extraction liquide ont par contre l'avantage d'être plus sensibles et permettent donc l'analyse reproductible de plus petites quantités de solvants. Cela nous mène donc à la revue des critères de validation des méthodes

proposées dans la littérature. En effet, bien que certaines méthodes soient utilisées dans la résolution de cas pratiques, l'étape de validation analytique n'est souvent pas détaillée dans les articles cités. Nous discuterons dans la deuxième partie de cet article, l'importance de valider toutes les étapes de datation dans des conditions réelles et pas uniquement l'étape analytique qui est traitée dans ce chapitre.

La validation d'une méthode est complexe, il existe plusieurs critères de validation qui doivent être évalués selon la pertinence et l'utilité de la méthode mise en place. Différents critères sont discutés ci-dessous en regard de certaines méthodes ayant été reportées comme étant utilisées dans la pratique (119, 120)² :

- **La spécificité** : Détermine si la méthode est capable d'identifier les composés cibles. La grande majorité des méthodes proposées sont jugées comme étant spécifiques, elles ont, en effet, été appliquées sur un grand nombre d'échantillons de stylos à bille de différentes compositions et sont capables d'identifier les solvants de l'encre et notamment le phénoxyéthanol (molécule principalement ciblée).
- **La sensibilité et les limites d'applicabilité de la méthode**: Cela revient à déterminer dans quel intervalle de concentrations la méthode testée peut être appliquée de manière reproductible. Dans cette catégorie il existe différents critères qui peuvent être estimés tels que les limites de détection et quantification (sensibilité) déterminant la plus petite quantité que l'on peut détecter (LoD) et que l'on peut quantifier (LoQ). L'intervalle de mesure permet de déterminer la concentration minimale et maximale pour lesquelles la méthode permet de donner des résultats fiables et précis. La linéarité permet d'évaluer la capacité de la méthode à obtenir une réponse directement proportionnelle à la concentration de l'échantillon.

Plusieurs auteurs mentionnent le fait que leur méthode a été validée, mais n'indiquent pas les valeurs obtenues pour la LoD, la LoQ ou l'intervalle de linéarité. Pour l'approche 1 (quantification relative), Kirsch et al. reportent un intervalle de linéarité entre 0.5 et 23 ng pour le phénoxyéthanol (117). Pour l'approche 2 (vieillesse relative), l'intervalle de linéarité a été déterminée dans deux études utilisant la GC/MS. La première indique un intervalle de concentration entre 0.05ng/μl – 5.00ng/μl (32) alors que la deuxième indique un intervalle de quantité de PE entre 0.14 et 1500 ng par cm d'encre (40). L'étude indique également une LoQ de 0.05 ng/cm (ce qui correspond à 0.003 ng/μl). La valeur minimale de PE détectée dans un trait d'encre de 419 jours atteignait 5.49 ng/cm et la valeur maximale obtenue 2min après l'apposition du trait s'élevait à 1434 ng/cm. Ainsi, cette étude démontre que la méthode d'extraction liquide suivie d'une analyse GC/MS est suffisamment sensible et linéaire pour mesurer les concentrations actuellement mesurées dans les échantillons d'encre. Finalement, pour la 3^{ème} approche (extraction séquentielle), seules les valeurs pour la thermodesorption sont connues et reportées dans trois études (26, 27, 41): une LoD de 0.4 ng (1.45 ± 0.19 ng/cm) a été calculée, ainsi qu'un intervalle de linéarité de 1 à 25 ng (5.27 ± 0.80 to 46.67 ± 5.16).

² European Validation of analytical procedure
http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC500002662.pdf

- **La fiabilité de la méthode :** On différencie l'exactitude et la précision de la méthode. La première évalue l'adéquation entre la valeur mesurée et la valeur de référence. On minimise cette différence (ou erreur systématique) en calibrant régulièrement les appareillages utilisés. La précision représente l'erreur aléatoire des mesures (répétabilité, reproductibilité). Elle peut être minimisée en reproduisant de la manière la plus fidèle possible chaque étape de la procédure analytique. Il y a plusieurs niveaux de précision que l'on peut mesurer, telle que la répétabilité qui consiste à mesurer la variabilité sur les résultats d'une machine, manipulée par un seul opérateur dans un intervalle de temps relativement court (119-122). La reproductibilité revient à mesurer la variabilité lorsqu'on utilise plusieurs machines et/ou plusieurs opérateurs, sur un période de temps plus étendue.

Malgré l'importance de ce type de données, les courbes représentées dans la littérature sont souvent théoriques ou ne représentent le vieillissement que d'une seule encre, sans mention de l'erreur. Bügler indique une erreur de 13% pour la quantification du phenoxyethanol dans un échantillon liquide par TD-GC/MS (26, 27). Koenig et al. précise l'erreur aléatoire en indiquant les déviations relatives standards de la quantité de PE dans une encre analysée à plusieurs intervalles de temps (2, 44, 89 jours), ainsi que dans un échantillon de contrôle (41). L'erreur est calculée pour la quantité extraite à 90°C, à 200°C et pour le paramètre de vieillissement P% (aussi appelé V%). Cette étude obtient un RSD maximale de 12% pour la quantité de PE, et une valeur bien inférieure pour le paramètre de vieillissement (<5%). Kirsch et al. présentent des « control charts » d'intensité et de RPA qui permettent d'évaluer une erreur relative équivalente (RSD entre 10 et 15%)(117). Finalement, Koenig et al. étudie la répétabilité dans trois conditions différentes : solution de contrôle de PE sur 40 analyses (RSD=0.8%), sur 6 échantillons d'encres de 1cm prélevés sur la même ligne (RSD=5.1%) et sur 3 échantillons d'encres prélevés sur des lignes différentes de la même encre (RSD=21.1%)(40). Cette recherche évalue aussi l'erreur dans le temps pour les différents paramètres calculés (entre 5 et 200 jours). Ainsi, une RSD jusqu'à 21% est atteinte pour la quantité de PE (indépendamment du temps). Pour les RPAs (approche 1), une erreur maximale de 23% est obtenue (également indépendamment du temps) et finalement pour le R%, la valeur augmente à partir d'environ 100 jours de 15 à 38%. Ces données sont extrêmement importantes et doivent être prise en compte lors de cas pratiques dans lesquels parfois un seul échantillon est analysé dû à la faible quantité d'encre disponible.

Déterminer la reproductibilité des résultats obtenus entre plusieurs laboratoires (parfois avec des méthodes analytiques différentes) n'est pas forcément nécessaire, mais fortement conseillée surtout si la méthode a pour but d'être utilisée dans différents laboratoires. C'est notamment le travail du groupe InCID qui partage des échantillons qui sont analysés par plusieurs laboratoires européens notamment. Cette étape permet aussi de déterminer si une méthode est suffisamment robuste. Elle permet en effet de déterminer les étapes critiques de la méthode et sa sensibilité aux changements ou imprécisions dans son exécution. Il est en effet important de connaître les paramètres auxquels il faut faire particulièrement attention pour que les résultats soient répétables, spécialement pour les méthodes qui nécessitent une manipulation importante de l'échantillon (122).

Finalement, il est important que les méthodes soient régulièrement testées à l'aveugle, tant au niveau interne qu'externe, afin de s'assurer que les procédures et résultats obtenus soient correctes dans des conditions réalistes (84). Ceci se fait principalement dans deux buts, s'assurer

que lorsque la méthode est mise en place les résultats obtenus avec des échantillons contrôlés sont valables pour des échantillons réels et contrôler régulièrement que la méthode continue de délivrer des résultats valides. Ce type de tests devrait donc être répété régulièrement. Ce point est extrêmement important en science forensique, car l'historique des pièces analysées n'est pratiquement jamais connu et il est donc difficile de prendre en compte tous les facteurs ayant potentiellement influencé le vieillissement.

5. Les modèles d'interprétations

Parallèlement à la méthode analytique, des modèles d'interprétation ont été proposés pour permettre d'inférer l'âge d'une entrée d'encre de question par rapport à la valeur analytique mesurée. Ces modèles ne permettent généralement pas d'inférer un âge précis lorsque la composition de l'encre n'est pas connue (16, 19, 27, 30, 37, 70). Ils permettent uniquement de déterminer un âge maximal ou un intervalle probable, permettant d'estimer si l'encre est « fraîche », la définition étant donnée par le modèle d'interprétation utilisé (en général entre 6 et 24 mois).

5.1. Seuils de décision

Le premier modèle proposé est le modèle des *seuils de décision* basée sur la comparaison d'une valeur absolue calculée à partir d'une ou plusieurs mesures à un temps donné t pour le paramètre sélectionné. Les seuils définis permettent généralement d'estimer l'âge maximum que peut avoir l'entrée d'encre analysée (15-17, 27). Pour plusieurs méthodes exposées dans le chapitre précédent, des seuils décisionnels ont été proposés dans la littérature (Tableaux 1, 2 et 3). Le principe de ce modèle d'interprétation est le suivant : si la valeur obtenue pour le paramètre de vieillissement est supérieure à une valeur seuil, l'entrée d'encre est alors plus jeune que x jours. Il est intéressant de noter que la plupart des auteurs s'accordent sur le fait qu'il n'est pas possible de déterminer si une encre est vieille, car des valeurs faibles ont été également obtenues pour des paramètres de vieillissement calculés sur des encres jeunes. Ces valeurs sont en général corrélées aux quantités de solvants (dont le PE). Et bien qu'une quantité élevée ne se retrouve généralement que dans des encres « jeunes », des quantités faibles se retrouvent également dans des encres jeunes (soit car ces encres perdent très rapidement leur PE, soit car elles avaient de plus faibles quantités à l'origine). Pratiquement aucun détail sur la manière dont les valeurs seuils sont calculés n'est donné dans la littérature.

Seuls les calculs des seuils proposés par Aginsky sont détaillés dans la littérature (15, 16). Ainsi, 30 à 50 entrées d'encre d'un certain âge (8 et 24 mois dans la référence (16)) ont été analysées puis la moyenne a été calculée ainsi que l'écart-type. Le seuil a alors été fixé pour représenter la moyenne plus trois fois l'écart-type comme dans l'exemple ci-dessous :

Si la valeur du paramètre $D\%$ obtenue pour l'encre analysée (calculée selon les équations 3 et 4) est égale ou supérieure 12%, il est alors possible de conclure que l'encre a moins de 8 mois.

R %	Âge maximal possible	Références
>20 :	l'encre vieillit toujours, donc fraîche	Aginsky (17, 31)
>50 :	l'encre a moins de 150 jours	Brazeau et Gaudreau (31, 32)
>25 :	l'encre a moins de 300 jours	
>35 :	l'encre a moins de 18 mois	Aginsky & Gaudreau(31)

Tableau 1 : Valeurs des seuils décisionnels proposés dans la littérature pour le paramètre de vieillissement R%.

D %	Âge maximal possible	Références
>15 :	L'encre a moins de 8 mois	Aginsky 1996 (17)
<10 :	L'encre a plus de 8 mois (proficiency)	
>20 :	L'encre a moins de 5 mois	
<5 :	L'encre a plus de 6 mois	
10< x<15	Analyses supplémentaires nécessaires	
>18 :	L'encre a moins de 6 mois	Aginsky 2002 (16)
>12 :	L'encre a moins de 8 mois	
>8 :	L'encre a moins de 12 mois	
>6 :	L'encre a moins de 18 mois	
>4 :	L'encre a moins de 24 mois	

Tableau 2 : Valeurs des seuils décisionnels proposés dans la littérature pour le paramètre de vieillissement D%.

Cette technique a également été appliquée pour la détermination des seuils proposés pour le V % (27). Il est à noter cependant que ces derniers ont été déterminés sur des analyses n'utilisant pas de dérivatisation et utilisant une température de 70°C pour la première désorption, ils ne sont donc pas forcément valables pour la méthode appliquée actuellement (90°C et dérivatisation in situ (26)).

V%	Âge maximal possible	Références
>25	l'encre à moins de 2 mois	Seuils V % (27)
>10	l'encre à moins de 3-4 mois	
<10	Aucune conclusion possible	

Tableau 3 : Valeurs des seuils décisionnels proposés dans la littérature pour le paramètre de vieillissement V%.

Ce modèle présente l'avantage d'être très simple à utiliser, mais le calcul de valeurs présentées dans la littérature (Tableaux 1 à 3) manque de transparence. Ainsi il serait dangereux d'utiliser ces

seuils sans les avoir testé préalablement, car ceux-ci peuvent être influencé par des modifications même mineures dans les méthodes utilisées, ainsi que par les populations d'encre utilisées pour déterminer ces seuils. La question se pose donc si des seuils déterminés il y a bientôt 20 ans sur le continent américain sont réellement valide aujourd'hui sur le continent européen. D'où l'importance de répéter régulièrement les tests à l'aveugle. De plus amples connaissances sont donc nécessaires avant une implémentation généralisée de ce modèle d'interprétation. Des valeurs obtenues dans une étude récente montrent que les seuils définis peuvent en effet provoquer des faux positifs sur certaines encres vieillissement très lentement ou de manière très variable (40). Ainsi les résultats obtenus pour un trait d'encre de 255 jours ont provoqué un faux positif pour le seuil déterminé par Brazeau et Gaudreau à 150 jours (Tableau 1)(32). Suite à des problèmes dans l'utilisation des seuils déterminés (Tableau 3), il a aussi été conseillé de ne plus utiliser cette approche pour la méthode TD-GC/MS. Une alternative a été proposée sous forme de tests de tendance (10, 26, 41). Le modèle probabiliste discuté ci-dessous permet également d'introduire des notions d'incertitude et de taux d'erreurs qui n'existent pas dans les modèles utilisant des seuils de décisions. Ces derniers véhiculent en effet une croyance erronée de certitude dans les résultats transmis. Potentiellement, ces modèles risquent également de limiter la faisabilité des méthodes en augmentant continuellement les seuils afin de limiter le taux de faux positifs. Cette tendance peut s'observer pour le R% dans le tableau 1.

5.2. Test statistique de tendance

Le deuxième modèle a été proposé par Bügler (26) comme alternative aux seuils proposés pour le paramètre V%. Il s'agit d'un test statistique permettant de détecter une tendance ascendante ou descendante sur plusieurs mesures de l'encre de question effectuées à différents intervalles de temps (par exemple toutes les 2 semaines pendant deux mois) (10, 26). Pour ce faire, le test statistique de Neumann a été utilisé (123) :

$$PG = \frac{1}{(n-1) \cdot \sigma^2} \sum_{i=1}^{n-1} (x_i - x_{i+1})^2$$

Équation 5

, où n représente le nombre d'observations, x_i est la $i^{\text{ème}}$ observation ordonnée dans le temps et σ est la déviation standard sur l'ensemble des observations.

Afin de déterminer la présence d'une tendance, il convient de comparer la valeur de PG avec la valeur théorique tabulée $W(P, n)$ pour un intervalle de confiance choisi (P), $W(P, n)$. Si la valeur PG est plus petite que la valeur théorique $W(P, n)$, alors les observations montrent une tendance dans le temps et l'encre de question à moins de 6 mois selon la littérature (10). Ce modèle d'interprétation propose d'utiliser le vieillissement naturel plutôt qu'artificiel et présente également l'avantage de mesurer plusieurs valeurs pour une même encre (Figure 8). Ce qui permet potentiellement de détecter une valeur aberrante, mais a pour conséquence d'augmenter le temps d'expertise de quelques jours à 2-3 mois selon le nombre d'analyse et l'intervalle choisi. D'autre part, le test de Neumann est applicable uniquement sur des données normales. Hors, la normalité des données de datation n'a jamais été vérifiée. De plus, il n'existe aucune justification quant au nombre de mesures considérées dans le calcul et à l'intervalle de temps choisi. Le modèle pourrait donc être optimisé.

D'un point de vue général ce modèle s'apparente également à un seuil de décision déterminant un âge maximal. Les critiques formulées ci-dessus pour les seuils de décision restent donc valables. Ce modèle a été testé sur les données provenant de 3 encres différentes (41). Les résultats ont montré que ce test n'était pas fiable dû à la variabilité des données. Ainsi, des tendances étaient détectées alors que le vieillissement n'était plus mesurable et inversement des tendances n'étaient pas détectées alors que le vieillissement était encore mesurable. De plus une tendance ascendante a également été détectée démontrant la très grande variabilité des données et l'inefficacité de ce test à détecter des tendances.

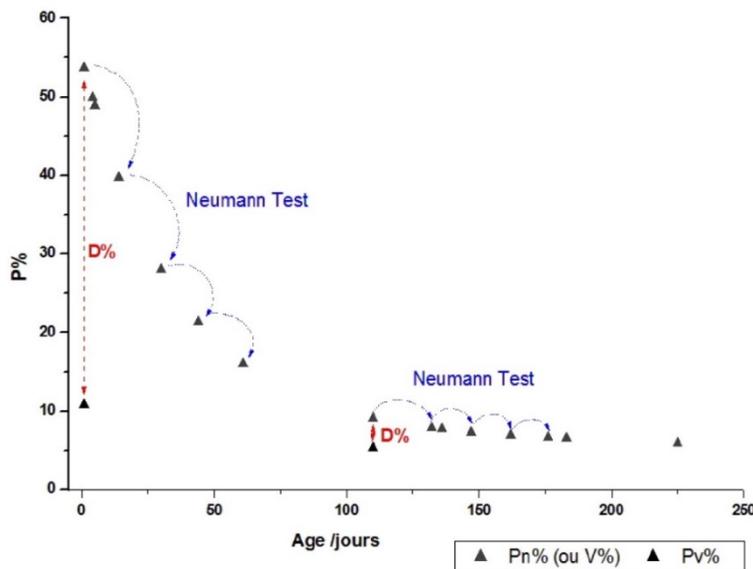


Figure 8: Courbes de vieillissement théorique permettant de visualiser l'utilisation du test de Neumann en comparaison aux valeurs obtenues pour le paramètre D %.

Deux alternatives ont également été proposées pour calculer des tendances : le calcul des demi-temps de vie (70, 115, 117) et le calcul des pentes (41).

Le modèle des demi-temps de vie utilisé pour comparer le vieillissement des colorants de plusieurs encres de stylos à bille (70) a ensuite été proposée pour estimer l'âge d'une encre sur la base de l'analyse des solvants normalisé par la somme des colorants par HPLC (115). Ce modèle nécessite, comme le test de Neumann, la mesure de l'encre de question à différents jours d'intervalle. La mesure de ces différents échantillons permet l'estimation du paramètre λ par l'application d'une régression exponentielle au paramètre de vieillissement (P_v) :

$$P_v = A_0 \times e^{-\lambda t} \quad \text{Équation 6}$$

Par le calcul :

$$\lambda = - \frac{n \sum_{i=1}^n \ln(P_{v_i}) - n \sum_{i=1}^n t_i \sum_{i=1}^n \ln(P_{v_i})}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2} \quad \text{Équation 7}$$

Ce paramètre est ensuite utilisé pour obtenir le temps de demi-vie :

$$T_{1/2} = \frac{\text{Ln}(2)}{\lambda} \quad \text{Équation 8}$$

Il a été observé que plus l'entrée d'encre est fraîche, plus le temps de demi-vie est court (102). À partir d'environ 120 jours, le temps de demi-vie calculé augmente de manière drastique pour la plupart des encres, mais peut devenir négatif quand les mesures sont très variables. Ce phénomène correspond au moment où le vieillissement ralentit considérablement et la courbe se stabilise.

Cette méthode se base sur le principe que la phase de **diminution du taux de séchage** des solvants s'explique au travers de deux processus qui agissent de manière exponentielle. Le calcul du demi-temps de vie permettrait de déterminer à quel moment le premier processus prend fin en se basant sur le calcul de cinétique du premier ordre. Ce modèle est encore au stade expérimental, aucun seuil n'a été communiqué officiellement pour définir à quel moment le « premier processus de séchage » prend fin et peu de détails ont été publiés pour l'instant (39, 102). Il n'est donc pas possible d'évaluer à ce stade la fiabilité du modèle.

La troisième approche proposée se base sur les calculs de pentes, partant du principe que si une pente (descendante) est détectée, l'encre vieillit encore. La pente a été calculée de la manière suivante (41):

$$-m = -\frac{n \sum_{i=1}^n (PA_i) - n \sum_{i=1}^n t_i \sum_{i=1}^n (PA_i)}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2} \quad \text{Équation 9}$$

PA est la valeur obtenue pour le paramètre de vieillissement (par exemple V%) et t est le temps auquel la mesure a été effectuée. Ensuite un t-test a été utilisé pour déterminer si la pente était significative (c.-à-d. différente de 0) :

$$t - test = \frac{m}{S_m} \quad \text{Équation 10}$$

, où m est la pente et S_m est la déviation standard calculée pour la pente. La valeur obtenue est confrontée à une valeur critique t pour un degré de confiance de 0.05 (ou 0.01). Si la valeur est plus petite que la valeur tabulée (degré de liberté n-2), alors la pente n'est pas considérée comme étant significative. Les résultats obtenus étaient plus fiables que ceux obtenus avec le test de Neumann(41). En utilisant 7 points de mesures, aucun faux positifs n'a été détecté, mais plusieurs faux négatifs. Cela indique une faisabilité très limitée pour ce type de test. Il pourrait être intéressant d'utiliser les valeurs absolues obtenues pour les pentes pour évaluer les tendances au cours du temps et affiner ce type de modèle. Tous ces modèles basées sur des tendances doivent encore être testés sur un plus grand nombre de données (provenant d'encres différentes) afin d'évaluer leur potentiel pour une implémentation pratique.

5.2. Rapport de vraisemblance

Un modèle basé sur le calcul du rapport de vraisemblance (likelihood ratio, LR) a également été proposé (124). Ce type de modèle a été largement étudiée et accepté dans la communauté forensique et notamment pour la datation d'autres types de traces (125-127). L'avantage de ce modèle probabiliste est qu'il peut à la fois s'appliquer sur des valeurs absolues de paramètres de vieillissement (PE, R%, D% ou V%), mais aussi sur des valeurs calculées dans le cadre d'autres approches interprétatives (demi-temps de vie ou pentes).

Ce modèle permet de calculer la probabilité du résultat analytique (E) sous deux hypothèses alternatives. La première hypothèse, généralement, celle de l'accusation (H_a) et la deuxième hypothèse, celle de la défense (H_d) peuvent être formulées comme suit :

H_a : Le document est antidaté, il a été créé à un temps t_1 , généralement postérieur à la date sur le document (par exemple 1 mois). Il n'est parfois pas possible de donner un âge exact, mais un intervalle possible entre l'apparition du document (premières mentions) et le moment de l'analyse.

H_d : Le document a été créé à un temps t_2 comme indiqué par la date sur le document (par exemple 450 jours).

Le LR vise à calculer la probabilité d'observer les résultats obtenus (E) pour un paramètre de vieillissement donné sachant que H_a est vraie par rapport à la probabilité les mêmes résultats (E) si H_d est vraie en tenant compte du contexte du cas (I):

$$LR = \frac{P(E|H_a, I)}{P(E|H_d, I)}$$

Ce modèle est une approche probabiliste qui permet de considérer l'incertitude liée au résultat et à sa signification dans le contexte du cas (128, 129). Le rapport obtenu permet d'estimer la force de la preuve et le degré de confiance qui peut être exprimé dans la conclusion. Si le LR obtenu est supérieur à 1, les résultats soutiennent alors l'hypothèse de l'accusation. Si le résultat est inférieur à 1, c'est l'hypothèse alternative qui est soutenue (H_d). Si le résultat est proche de 1, le LR ne donne aucune information utile.

Ce modèle ait été testé sur des données estimées subjectivement (quantité de PE) pour illustrer son utilisation (124). Une version améliorée a également été appliquée à des valeurs publiées pour le D% (selon un modèle fonctionnant sur des données normales) (10). Ainsi, théoriquement des valeurs relativement élevée de LR pourraient être obtenue. Dans l'exemple cité, il était 188 fois plus probable d'observer une valeur D%=5 (E) si l'encre avait 8 mois (H_a) plutôt que 24 mois (H_d). Ce modèle est particulièrement intéressant car il donne une indication quantitative : plus le LR est grand (ou petit), plus les résultats soutiennent une hypothèse par rapport à une autre. L'effet de seuil n'est pas aussi marqué, puisqu'un LR proche de 1 (seuil théorique) ne signifie pas grand-chose. De plus, il permet aussi d'évaluer le potentiel d'une méthode (valeurs maximales pouvant être obtenues), le risque d'erreur (taux de faux positif et négatifs) et le nombre de données de référence nécessaire pour établir un modèle statistiquement correct. Un tel modèle peut également prendre en compte les différents facteurs influençant le transfert et le vieillissement de l'encre. L'approche du rapport de vraisemblance représente ainsi un modèle d'interprétation

prometteur pour la datation des encres. Mais son potentiel pour interpréter les données de datation de l'encre doit encore être évalué, et un modèle plus précis doit être développé et testé sur des données représentatives.

6. Discussion

Les chapitres précédents permettent d'évaluer le potentiel des méthodes de datation d'encre au travers d'un modèle général proposé pour le développement de méthodes fiables pour la datation des encres (Figure 9).

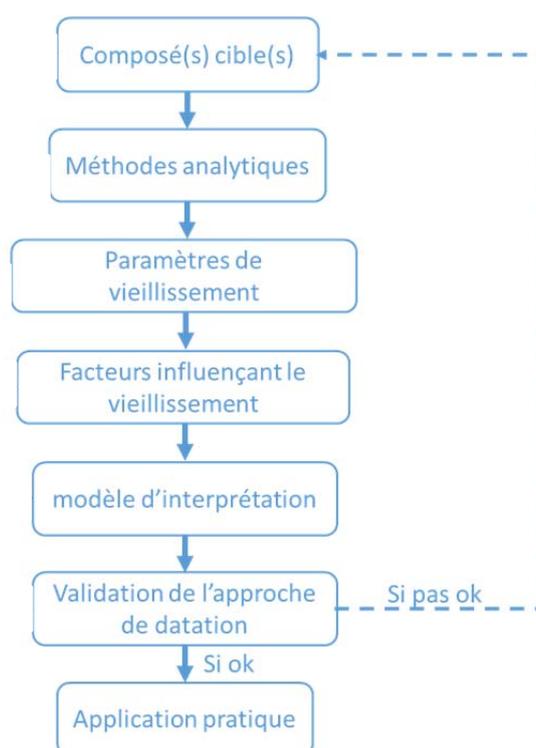


Figure 9 - Schéma du processus de mise en place d'une méthode de datation des encres

- Le choix d'un composé cible est l'étape de base pour la mise en place d'une méthode de datation puisque cela influencera toutes les étapes suivantes. Si plusieurs possibilités ont déjà été investiguées pour l'encre (colorants, solvants et résines) (9, 12, 130, 131), l'incapacité des chercheurs à mettre en place une méthode de datation fiable en utilisant les colorants (70, 71, 95, 132) et la difficulté d'analyse des résines (39, 56, 57) a rendu le choix de la classe de composés cibles évident: les solvants. Sur la base de la littérature et des méthodes proposées, ces dernières années pour un usage pratique, les solvants représentent, en effet, la voie la plus prometteuse. Parmi eux, le phénoxyéthanol est généralement le solvant ciblé puisqu'il est présent dans une grande majorité des encres de stylos bille (entre 80 et 90 % des encres (32, 37, 103, 104)), bien que l'introduction d'autres solvants tels que le phénoxyéthoxyéthanol puisse être envisageable dans la datation de certaines encres, en complément ou potentiellement dans une approche multivariée. D'autres composés ont montrés un vieillissement en fonction du

temps, tels que la diphénylamine et l'éthoxyéthoxyéthanol, mais ils ne sont présents que dans très peu d'encre et souvent en quantité insuffisante.

- Bien que peu de détails soient communiqués sur les méthodes analytiques détaillées ci-dessus, elles permettent toutes d'analyser les solvants des encres de stylos à bille (dont le phenoxyethanol). Il est essentiel de valider analytiquement ces méthodes avant leur implémentation pratique et il serait souhaitable de communiquer le détail de cette étape afin que ces méthodes puissent être rapidement et correctement reproduites et comparées dans d'autres laboratoires. La sensibilité et la reproductibilité sont des critères importants en science forensique afin de s'assurer que les quantités analysées puissent l'être de manière reproductible, non seulement juste après l'apposition des traits d'encre, mais également sur l'entièreté de l'intervalle de temps étudié. D'un point de vue technique, la *méthode TD-GC/MS* demande une préparation d'échantillon courte et simple, consistant simplement au prélèvement de l'encre du papier à l'aide d'un scalpel (1x10 mm). Les échantillons sont ensuite directement introduits dans l'appareil, réduisant le risque d'erreur de préparation. Les méthodes utilisant l'extraction liquide suivie de l'analyse GC/MS ou HPLC demande une préparation plus conséquente des échantillons, notamment lorsque qu'un vieillissement artificiel ou une extraction séquentielle est effectué. L'avantage de la méthode HPLC réside dans le fait qu'elle permet de n'effectuer qu'une seule analyse pour calculer le paramètre de vieillissement (c.-à-d. analyse simultanée des solvants et colorants de l'encre). Au contraire, les analyses par extraction liquide sont plus sensibles et reproductible que la TD pour laquelle il est parfois difficile d'atteindre l'équilibre pour des quantités très faibles de solvants. De nouvelles approches *headspace* pourraient palier ces désavantages. Il peut être discuté ici du fait que la sensibilité et reproductibilité des méthodes proposées posent probablement moins de problème que la nature des échantillons analysées. Ceux-ci proviennent en effet de spécimens d'encre effectués dans des conditions peu contrôlées (transfert et vieillissement). Ainsi, la variabilité due à l'inhomogénéité des traits d'encre ne pourra pas complètement être éliminée. Ceci nous amène à la discussion sur les paramètres de vieillissement.
- Plusieurs paramètres de vieillissement ont été évoqués dans la littérature (notamment les plus courants : la quantité de PE, R%, D% et V%). Les paramètres de vieillissement devraient idéalement remplir les conditions suivantes :
 - Les paramètres devraient être universels, c.-à-d. calculables pour l'ensemble des encres rencontrées sur le marché. Dans la pratique, la diversité des encres rencontrées ne permet pas la définition d'un paramètre universel. En ce qui concerne les stylos à bille, les paramètres se basant sur le phenoxyethanol remplissent partiellement ce critère, puisque ce solvant se retrouve dans une majorité d'encres.
 - Les paramètres devraient varier dans le temps de manière reproductible et être le moins influencé possible par les facteurs influençant le transfert et le vieillissement de l'encre. Cette revue de la littérature a montré que tous les paramètres diminuaient en fonction du temps (sur une à deux année environ). Par contre, il a également été montré que la plupart

des paramètres étaient influencés significativement par certains facteurs d'influence tels que le papier, la pression d'apposition ou les conditions de stockage.

- En effet, tous les paramètres proposés dans la littérature sont sensibles aux facteurs influençant le vieillissement. Cette influence n'est cependant pas forcément similaire pour tous les paramètres et pour tous les types d'encres. Ainsi, la composition de l'encre et les conditions de stockages influencent les résultats de tous les paramètres de vieillissement. L'influence de la composition a déjà été largement discutée dans la littérature (16, 27, 37, 70), et cette revue semble indiquer que son influence est beaucoup plus importante que celles d'autres facteurs sur le vieillissement tels que la pression et les conditions de stockage (voir notamment résultats reportés par (40)). Les conditions de stockage influencent plus drastiquement les paramètres V % et R % que les quantités de PE(40). Les encres qui vieillissent le plus lentement sont également plus touchées, ce qui peut poser problème car ce sont elles qui sont généralement « ciblées » par les méthodes de datation et qui provoquent également des faux positifs. La pression appliquée lors du traçage du trait influence tout paramètre n'étant pas indépendant de la masse, tels que la quantité de PE et le R%. Cette différence peut être atténuée lorsque la surface du trait prélevée est considérée. Cependant, si cela est facilement mesurable sur les lignes créées en laboratoire, la surface de trait prélevée sera beaucoup plus difficile à estimer sur un trait d'encre dynamique tel qu'une signature. En effet, la pression varie généralement le long du tracé. Finalement, bien que les valeurs des paramètres de vieillissement mesurées soient influencées par la pression pour les encres jeunes (0-60 jours), après 3 mois, la différence entre les 3 pressions s'atténue significativement (40). Les propriétés du support n'ont pas été étudiées de manière systématique sur tous les paramètres, mais semblent influencer les résultats du paramètre V % et R% (27, 111).
- L'estimation de l'âge d'une encre à partir des résultats analytiques obtenus représente une étape essentielle pour de la mise en place d'une méthode de datation. Cette étape est souvent négligée dans le processus de développement et d'optimisation, et c'est pourtant la seule solution pour promouvoir une méthode qui analyse le vieillissement des encres au rang de méthode permettant de dater une entrée d'encre. Cette étape d'interprétation des données dans un contexte forensique est donc cruciale. La création et l'évaluation d'un modèle d'interprétation nécessite l'acquisition d'une importante quantité de données à partir d'une population de référence représentative et si possible mise à jour régulièrement pour suivre les tendances du marché. Pour obtenir un modèle transparent et fiable, les calculs, algorithmes et processus utilisés doivent être publiés afin de pouvoir être reproduits et testés par d'autres laboratoires. Leur efficacité et limitations doivent être également discutées afin de déterminer le taux de faisabilité de la méthode et du modèle, ainsi que le taux de fausses réponses qui vont potentiellement amener à une erreur judiciaire. Ce sont des données importantes qui permettront au final de déterminer si le modèle créé est utilisable dans la pratique et quelles en sont ses limites. Les trois modèles proposés dans la littérature (appelés seuils de décision, tests de tendance et rapport de vraisemblance) présentent un potentiel théorique intéressant, mais leur faisabilité n'a pas encore été démontrée de façon satisfaisante et certaines études mettent en évidence des problèmes dans leur utilisation. De plus, les modèles proposés se basent généralement sur des données de laboratoire, tant au niveau de la préparation du document

que des conditions de stockages. Hors dans un cas pratique, l'histoire de la création du document indiciaire et de son stockage ne sont pas contrôlés et sont rarement connus. Même si les conditions de laboratoire semblent proches des conditions de bureau souvent rencontrées dans les cas pratique (111), les facteurs liés au transfert de l'encre, aux propriétés du support ou aux conditions environnementales vont influencer le vieillissement et donc les résultats de l'interprétation. Ils devraient donc être pris en compte dans le développement des modèles d'interprétation. Bien que l'état de la recherche reste encore lacunaire sur l'influence de certains paramètres sur le vieillissement, cette revue de la littérature permet de mettre en évidence des priorités. Ainsi, il faut mettre l'accent sur les facteurs pouvant ralentir significativement le vieillissement, tels que les températures basses et le stockage dans un environnement empêchant l'évaporation (fourre plastique). Ce type d'étude doit se faire principalement sur les encres vieillissant lentement car ce sont elles qui déterminent le taux de faisabilité, ainsi que les risques de faux positifs. En attendant d'avoir plus de données, il est conseillé d'éviter d'effectuer une analyse quand le document a été stocké à l'extérieur ou dans un endroit froid, et/ou lorsqu'il se trouve dans une fourre plastique.

- La validation d'une méthode de datation est la dernière étape qu'il est nécessaire de mettre en place dans le cadre de la création/implémentation d'une méthode de datation afin que celle-ci puisse être utilisée en pratique. En effet, une fois toutes les étapes précédentes accomplies de manière satisfaisantes pour envisager une application pratique, il s'agit alors de tester la méthode dans des conditions réalistes et si possible à l'aveugle. On choisira ainsi, un composé cible (par exemple le PE), une méthode analytique (par ex. l'extraction liquide suivi d'une analyse GC/MS), un ou plusieurs paramètres de vieillissement compatibles (par ex. le R et le D%). Une fois ces éléments sélectionnés, il s'agira d'étudier une population de référence représentative dans diverses conditions de transfert et stockage. Les résultats obtenus seront alors utilisés pour affiner et ensuite tester le modèle d'interprétation choisi. Finalement, des tests à l'aveugle permettront de s'assurer que la méthode développée sur des données standardisées est applicable sur des données non-standardisées. De tels tests sont souvent effectués de manière contrôlée entre plusieurs laboratoires et l'INICID en a effectué un en 2014, un second étant prévu en 2017. Il est également possible de le faire de manière locale en analysant des inscriptions qui nous sont fournies par une tierce personne dans des conditions non contrôlées. Des échantillons tels que des enveloppes manuscrites reçues ou des notes manuscrites de type note de cours ou procès-verbaux pourraient constituer de bons échantillons pour les tests à l'aveugle puisqu'ils sont généralement datés, manuscrits et sont effectués de manière non contrôlée. Aginsky reporte avoir effectué de tels tests, notamment un test préparé par la Division d'Identification et de Science Forensique de la Police Israélienne pour le D% (10, 17). Ce type de test devrait idéalement être répété régulièrement afin de contrôler le fonctionnement de la méthode, et notamment à chaque fois que certains paramètres sont modifiés que cela soit au niveau de la préparation des échantillons, de la méthode analytique ou de l'interprétation des données.

Considérations pratiques

À la question « peut-on dater l'encre de stylo à bille sur un document ? », la réponse est oui, mais pas dans tous les cas (Figure 10). Les études mentionnées dans cette revue indiquent que plusieurs méthodes et paramètres de vieillissement montrent un potentiel intéressant et c'est le manque de

détail sur les données acquises sur des références de population et l'interprétation des données qui poussent encore à la réserve. Les données disponibles indiquent tout de même que la chance de détecter une encre antidatée est fortement corrélée au temps écoulé entre la supposée contrefaçon et l'analyse (âge maximal de la contrefaçon) ainsi qu'à la différence des âges avancés par les deux hypothèses envisagées dans le cas traité. En effet, plus le document est analysé rapidement après la contrefaçon, plus grande est la chance de la détecter, car la quantité de PE (et les paramètres de vieillissement associés) diminue en effet très rapidement dans les premiers jours après l'apposition de l'encre. Le document indiciaire doit donc être analysé très rapidement après sa remise en question. Cela implique une certaine diligence du mandant ou du partenaire, qu'il soit policier, procureur ou civil. Ainsi dans la séquence d'examen d'un document, bien que l'expertise de datation d'un document soit destructive, elle doit intervenir rapidement en début de processus pour optimiser les chances de détecter une contrefaçon. En cas de doute sur l'utilité d'effectuer une expertise en datation, il peut être envisagé de prélever les échantillons d'encres nécessaires et de les congeler dans un contenant hermétique pour stopper le vieillissement afin de les analyser plus tard si nécessaire (70). Il est important de noter que si un document a plus de six mois (c.-à-d. que la contrefaçon s'est au maximum effectuée six mois plus tôt), l'expertise en datation n'aura que très peu de chance d'aboutir, de même que si l'âge indiqué sur le document est trop jeune. En effet l'âge supposé de la contrefaçon et l'âge indiqué sur le document doivent être suffisamment éloignés pour permettre à l'analyse de discriminer entre les deux. Une différence d'au moins 5-6 mois semble nécessaire, et plus elle est grande, meilleures sont les chances d'aboutir à une conclusion.

Il y a donc plusieurs conditions qui doivent être remplies avant de faire une expertise et la pré-évaluation du cas doit permettre à l'expert de déterminer si le cas remplit ces conditions (faisabilité, risque d'erreur) (Figure 10). Cela doit s'effectuer quel que soit le modèle d'interprétation utilisé. Une fois le cas accepté, la première étape consiste à documenter la pièce de question par au minimum une photographie ou un scan haute résolution avant et après le prélèvement de l'encre nécessaire pour l'expertise en datation. Ceci permet d'assurer le suivi de la preuve pour d'éventuelles expertises ultérieures ou contre-expertises. Ensuite, l'encre est prélevée et analysée en fonction de la méthode proposée précédemment. Un échantillon de papier doit impérativement être prélevé pour s'assurer qu'il n'y a pas de contaminations extérieures de phénoxyéthanol (104). Selon la méthode utilisée, la quantité prélevée variera (par ex. 1 cm pour la quantité de PE ou 2cm pour le R% ; 5cm pour effectuer un test de Neumann à partir du V%). En cas de faible quantité d'encre, il peut être envisagé de ne prélever qu'un seul échantillon et de déterminer uniquement la quantité de PE. Ce paramètre présente un taux de succès généralement plus faible, mais c'est le paramètre le moins gourmand en encre. Si la quantité d'encre le permet, des répliques devraient être effectués, et il serait également utile d'envisager les possibilités d'un contre-expertise afin de conserver une quantité d'encre suffisante pour cette éventualité.

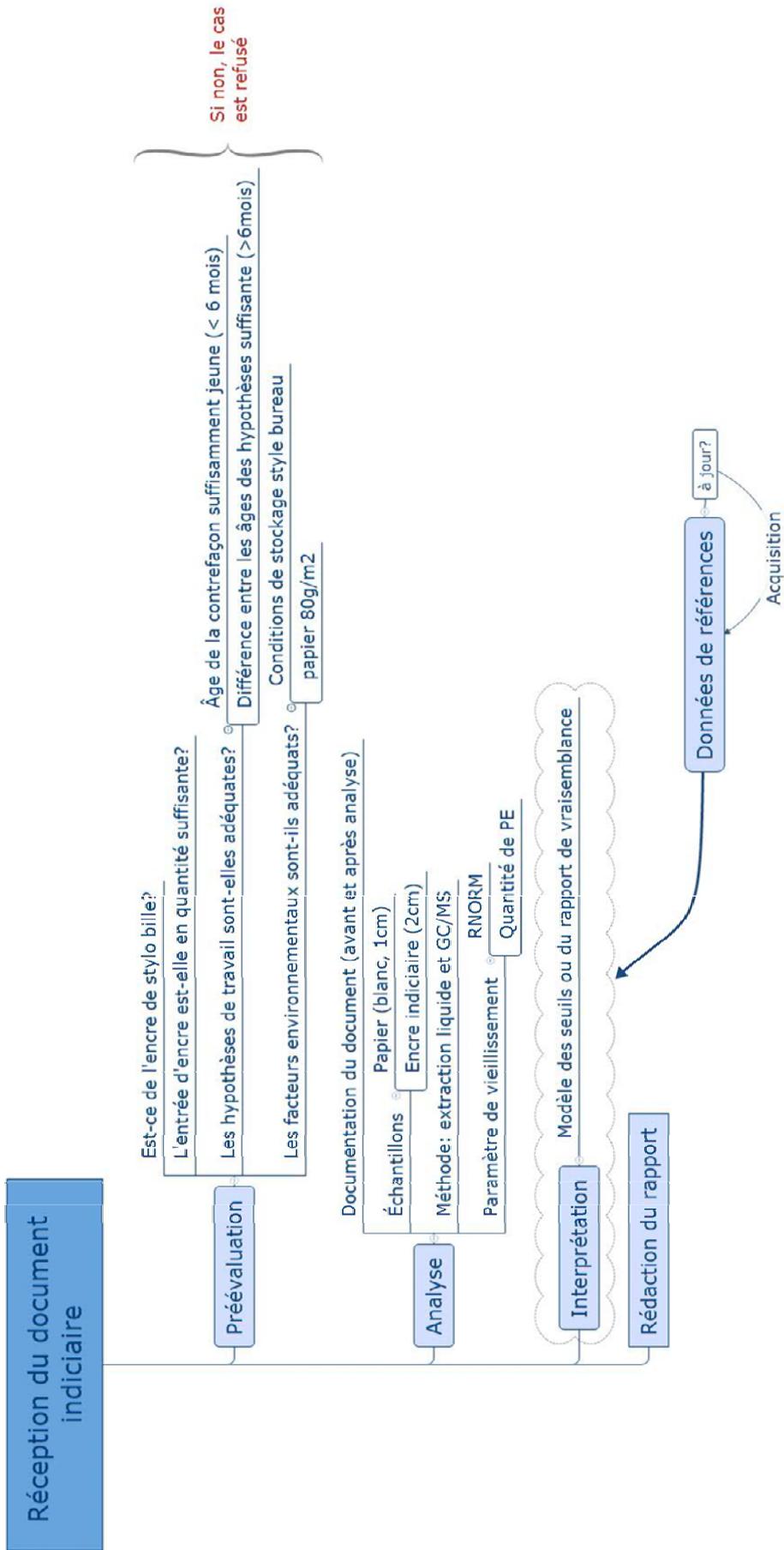


Figure 10 : Schéma des étapes à considérer et des questions à se poser lors de l'expertise en datation d'encre.

La valeur analytique peut ensuite être interprétée au moyen des modèles d'interprétation précédemment discutés, bien que le rapport de vraisemblance soit le seul modèle qui permette une évaluation de la force de l'observation. Pour cela, il est nécessaire de posséder des données de références qui sont à jour. Cela signifie que le laboratoire ne doit pas seulement se contenter d'utiliser les données acquises pour la mise en place des modèles d'interprétation mais devrait continuellement acquérir des données sur les nouvelles encres introduites sur le marché. En effet, plus la base de données de référence est fournie, meilleure sera l'interprétation. Des contrôles internes et des tests à l'aveugle devraient également être effectués de manière régulière pour s'assurer que la méthode donne des résultats corrects (84).

Finalement le rapport doit être rédigé de manière claire et transparente autant sur la méthode appliquée analytiquement, que sur les données utilisées pour interpréter les résultats. Les limites de la méthode devraient également être mentionnées (taux d'erreur, répétabilité,...)(10). Ces données devraient aussi être publiées dans la littérature afin d'augmenter les connaissances fondamentales sur le sujet et de regrouper et de guider les efforts.

7. Conclusions

La datation de l'encre en science forensique est un domaine complexe qui demande la mise en place d'un processus long et exigeant afin de développer une méthode qui puisse être utilisée dans la résolution de cas pratiques de manière fiable. Les méthodes jugées les plus prometteuses se basent actuellement sur l'analyse des solvants (phénoxyéthanol) pour la datation de stylos à bille. Certaines sont d'ailleurs déjà utilisées dans la pratique. Cependant, leur application se heurte encore à des controverses dues au manque de transparence entourant leur utilisation, ainsi qu'à un manque de connaissances fondamentales concernant les processus de vieillissement des encres, les paramètres de vieillissement et les modèles d'interprétation utilisés. Cette revue de la littérature visait donc à établir un état-des-lieux des connaissances actuelles à la matière afin de mettre en évidence les possibilités et limites des méthodes de datation actuellement proposées dans la littérature.

Cette revue a notamment mis en évidence que le choix du composé ciblé (phénoxyéthanol) semblait en effet pertinent car il s'agit du seul composé volatil présent dans un très grand pourcentage d'encres (80 à 90%). Diverses méthodes d'extraction et d'analyse ont été proposées pour détecter et quantifier ce composé : la thermodesorption ou l'extraction liquide généralement suivie d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse ou liquide. Bien que peu de détails sur le développement et l'optimisation de ces méthodes ne soient fournis, elles semblent en majorité suffisamment sélectives, sensibles et reproductibles pour une implémentation pratique. C'est en effet, plutôt dans les spécimens d'encre étudiés que la variabilité semble augmenter significativement à cause de nombreux facteurs tels que la composition initiale, le transfert sur le support papier et les conditions de stockage. Certaines études ont examiné l'un ou l'autre facteur, mais des données statistiques et quantitatives manquent encore, plus particulièrement sur certains facteurs problématiques qui ralentissent le vieillissement des encres et peuvent induire des faux positifs lors de l'interprétation des données.

En effet, il manque également des détails sur la manière dont les modèles d'interprétation ont été développés et testés, notamment sur la représentativité des données de références. On retrouve très souvent dans la littérature des courbes théoriques représentant le vieillissement d'une encre (ou éventuellement un vieillissement moyen), mais très peu de détails sont fournis sur les données obtenues, les populations d'encres étudiées, l'interprétation des résultats ou la validation complète du processus de datation. Ainsi rien ne prouve aujourd'hui que ces méthodes puissent être appliquées dans la pratique de manière fiable.

Les prochaines étapes de la recherche devraient donc se focaliser d'une part sur l'acquisition de données fondamentales sur certains facteurs d'influence spécifiques. Ainsi, des études systématiques des conditions de stockages proches de celles rencontrées dans les cas pratiques devraient être effectuées, de même que les situations à risque tels que les paramètres qui vont significativement diminuer le vieillissement. D'autre part, la validation de la méthodologie, méthode d'interprétation incluse, devrait être effectuée et finalisée au travers de tests à l'aveugle. Finalement, d'un point de vue plus global, le domaine de la datation de l'encre est un domaine en constante évolution et plusieurs nouvelles méthodes et paramètres de vieillissement, qu'ils ciblent les solvants ou une autre classe de composés, pourraient être développés. L'approche cyclique proposée dans cet article pour le développement de méthodes de datation des encres est un outil qui reste valable pour tous nouveaux développements, quels que soient les composés ciblés.

8. Remerciements

Les auteures remercient infiniment toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à ce projet d'étude au travers de présentations ou de discussions sur le sujet de la datation des encres, notamment au travers des membres du groupe européen de collaboration internationale sur la datation des encres (InCID). Le Fonds National de la Recherche Scientifique Suisse est également remercié pour le financement du projet qui a permis de rédiger cette revue (no PP00P1_150742).

9. Références

1. Bicknell, D. E.; Laporte, G. M., Forged and Counterfeit Documents. In *Wiley Encyclopedia of Forensic Science*, John Wiley & Sons, Ltd: 2009.
2. Hammond, D. L., Overview of Forensic Document Examination A2 - Siegel, Jay A. In *Encyclopedia of Forensic Sciences*, Saukko, P. J.; Houck, M. M., Eds. Academic Press: Waltham, 2013; pp 391-394.
3. Kelly, J. S.; Lindblom, B. S., *Scientific Examination of Questioned Documents, Second Edition*. CRC Press: 2006.
4. Calcerrada, M.; García-Ruiz, C., Analysis of questioned documents: A review. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *853*, 143-166.
5. Found, B., Handwriting and Signatures, Comparison of. In *Wiley Encyclopedia of Forensic Science*, John Wiley & Sons, Ltd: 2009.
6. Huber, R. A.; Headrick, A. M., *Handwriting Identification: Facts and Fundamentals*. CRC Press 1999.
7. Cantu, A. A., A sketch of analytical methods for document dating Part I. The static approach: determining age independent analytical profiles. *International Journal of Forensic Document examiners* **1995**, *1*, 40-51.

8. Cantu, A. A., A sketch of analytical methods for document dating part II. The dynamic approach: determining age dependent analytical profiles. *International Journal of Forensic Document examiners* **1996**, *2*, 192-208.
9. Ezcurra, M.; Góngora, J. M. G.; Maguregui, I.; Alonso, R., Analytical methods for dating modern writing instrument ink on paper. *Forensic Science International* **2010**, *197*, 1-20.
10. Weyermann, C.; Almog, J.; Bügler, J.; Cantu, A. A., Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International* **2011**, *210*, 52-62.
11. Weyermann, C., Revue des méthodes de datation de l'encre : Est-il possible de déterminer l'âge d'un document en analysant l'encre ? *Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique* **2008**, *3 (LXI)*, 359-376.
12. Weyermann, C., Dating a Document. In *Encyclopedia of forensic sciences*, A., M. A. e. J., Ed. Wiley & sons: chichester, 2009; Vol. 3, pp 684-692.
13. Weyermann, C.; Ribaux, O., Situating forensic traces in time. *Science & Justice* **2012**, *52*, 68-75.
14. Brunelle, R. L., Ink Dating - the State-of-the-Art. *Journal of Forensic Sciences* **1992**, *37*, 113-124.
15. Aginsky, V. N. In *Current Methods for Dating Ink on Documents*, 65th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners, Boulder, Colorado, 2007; Boulder, Colorado, 2007.
16. Aginsky, V. N., Current Methods for Dating Ink On Document. In *60th annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiner*, San Diego, 2002.
17. Aginsky, V., Dating and characterizing writing, stamp, pad, and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Forensic Document examiners* **1996**, *2*, 103-116.
18. Aginsky, V. N., Some new ideas for dating ballpoint inks-a feasibility study *Journal of Forensic Sciences* **1993**, *38*, 1134-1150.
19. Aginsky, V. N., Accelerated Aging- Its Use in Methods for Dating Ink. *International Journal of Forensic Document examiners* **1996**, *2*, 179-181.
20. Aginsky, V. N., Measuring ink extractability as a function of age - why the relative aging approach is unreliable and why it is more correct to measure ink volatile components than dyes. *International Journal of Forensic Document examiners* **1998**, *4*, 214-230.
21. Andrasko, J. In *Ink Dating Using SPME and Methanol Extraction*, 3rd meeting of the European Network of Forensic Science Institutes, Istanbul, 2003; Istanbul, 2003.
22. Andrasko, J., Some Examples of Applications of a Microthermal Desorption Device in the Forensic Laboratory. *Journal of Forensic Sciences* **2009**, *54*, 1055-1058.
23. Andrasko, J.; Kunicki, M., Inhomogeneity and aging of ballpoint pen inks inside of pen cartridges. *Journal of Forensic Sciences* **2005**, *50*, 542-547.
24. Berger-Karin, C.; Hendriks, U.; Geyer-Lippmann, J., Comparison of natural and artificial aging of ballpoint inks. *Journal of Forensic Sciences* **2008**, *53*, 989-992.
25. Brazeau, L.; Gaudreau, M., Ballpoint pen inks: The quantitative analysis of ink solvents on paper by solid-phase microextraction. *Journal of Forensic Sciences* **2007**, *52*, 209-215.
26. Bügler, J. H. In *Method validation for age determination of ballpoint inks*, 5th Annual Conference of the European Document Experts Working Group (EDEWG), Bunratty, Ireland, 2008; ENFSI, i., Ed. Bunratty, Ireland, 2008.
27. Bugler, J. H.; Buchner, H.; Dallmayer, A., Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences* **2008**, *53*, 982-988.
28. Bügler, J. H.; Buchner, H.; Dallmayer, A. In *Age Determination of Ballpoint Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, 63 rd Annual Conference of the American Society for Questioned Document Examination (ASQDE), Montréal, Canada, August 2005, 2005; ASQDE, Ed. Montréal, Canada, 2005.

29. Bügler, J. H.; Buchner, H.; Dallmayer, A. In *Age Determination of Ballpoint Pen Inks*, 4th Conference of the European Document Examiners Working Group (EDEWG), The Hague, Netherlands, September 2006, 2006; ENFSI, I., Ed. The Hague, Netherlands, 2006.
30. Ezcurra, M.; Velasco, I.; Góngora, J. M. G.; Maguregui, I.; Alonso, R., Analysis of bic crystal medium ball point pen inks. *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners* **2009**, *12*, 57-68.
31. Gaudreau, M.; Aginsky, V., Essentials of the solvent loss ratio method. In *68th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE)*, Victoria, USA, 2010.
32. Gaudreau, M.; Brazeau, L., Ink dating, a solvent loss ratio method. In *6th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners*, San Diego, California, 2002.
33. Locicero, S.; Dujourdy, L.; Mazzella, W.; Margot, P.; Lock, E., Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS. *Science & Justice* **2004**, *44*, 165-171.
34. Wang, Y.; Yao, L.; Zhao, P.; Wang, J.; Wang, Y., Determination of the Writing Age of Blue Ballpoint Ink by Gas Chromatography. *Chinese Journal of Chromatography* **2005**, *23*, 202-204.
35. Wang, Y.; Yao, L.; Zhao, P.; Wang, J.; Wang, Y., Determining the relative age of blue ballpoint ink by gas chromatography. *Frontiers of Chemistry in China* **2006**, *1*, 223-226.
36. Xu, Y.; Wang, J.; Yao, L., Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV-vis spectrophotometer. *Forensic Science International* **2006**, *162*, 140-143.
37. Weyermann, C.; Kirsch, D.; Costa-Vera, C.; Spengler, B., A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. *Forensic Science International* **2007**, *168*, 119-127.
38. Andrasko, J., A simple microthermal desorption device. *Journal of Forensic Sciences* **2006**, *51*, 925-928.
39. Hahn, A.; Seiler, P.; Koehler, F.; Kirsch, D., Ink Dating by Solvents, Resins and Binders. In *The 72nd Annual General Meeting of the American Society of Questioned Document Examiners*, 2014.
40. Koenig, A.; Magnolon, S.; Weyermann, C., A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. *Forensic Science International* **2015**, *252*, 93-106.
41. Koenig, A.; Bügler, J.; Kirsch, D.; Köhler, F.; Weyermann, C., Ink Dating Using Thermal Desorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Comparison of Results Obtained in Two Laboratories. *Journal of Forensic Sciences* **2015**, *60*, S152-S161.
42. Brunelle, R. L.; Cantu, A. A., A Critical-Evaluation of Current Ink Dating Techniques. *Journal of Forensic Sciences* **1987**, *32*, 1522-1536.
43. Grim, D. M.; Siegel, J.; Allison, J., Does ink age inside of a pen cartridge? *Journal of Forensic Sciences* **2002**, *47*, 1294-1297.
44. Sen, N. K.; Gosh, P. C., Dating Iron-Based Ink Writings on Documents. *Journal of Forensic Sciences* **1971**, *16*, 511-520.
45. Li, B.; Xie, P., Dating of iron gall ink using the dissolution-Diffusion method. *Journal of Forensic Sciences* **2015**, *60*, 476-481.
46. Mitchell, A. C., Estimation of the age of ink in writing. *The Analyst* **1920**, *XLV*, 246-258 (Reprinted in the *Journal of Forensic Document Examiners* (1995), Vol. 1 (1): 56-62).
47. Metzger, O.; Rall, M.; Heess, W., New methods for examining inks. *Zeitschrift für angewandte Chemie* **1931**, *44*, 645-651.
48. Heess, W., Sulphate Pictures as a Means of identifying inks and Estimating the relative age of writing. *Archiv für kriminologie* **1935**, *96*, 13-17.
49. Li, B.; Xie, P.; Guo, Y.-m.; Fei, Q., GC Analysis of Black Gel Pen Ink Stored under Different Conditions. *Journal of Forensic Sciences* **2014**, *59*, 543-549.
50. Li, B., Dating of inkpad seals using the oil diffusion (migration) method. *Australian Journal of Forensic Sciences* **2015**, *47*, 95-103.

51. Wang, X.-F.; Yu, J.; Xie, M.-X.; Yao, Y.-T.; Han, J., Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography. *Forensic Science International* **2008**, *180*, 43-49.
52. Li, B., Dating of black gel pen ink using the dissolution-diffusion method. *Forensic Science International* **2014**, *234*, 126-131.
53. Wu, Y.; Zhou, C. X.; Yu, J.; Liu, H. L.; Xie, M. X., Differentiation and dating of gel pen ink entries on paper by laser desorption ionization- and quadruple-time of flight mass spectrometry. *Dyes and Pigments* **2012**, *94*, 525-532.
54. Yao, Y.-T.; Song, J.; Yu, J.; Wang, X.-F.; Hou, F.; Zhang, A.-L.; Liu, Y.; Han, J.; Xie, M.-X., Differentiation and dating of red ink entries seals on document by HPLC and GC/MS. *Journal of Separation Science* **2009**, *32*, 2919-2927.
55. Li, B., Dating of seals produced with stamp-pad ink using gas chromatography method. *Journal of Forensic Sciences* **2014**, *59*, 1403-1409.
56. Kirsch, D.; Köhler, F.; Spengler, B., Mass spectrometric investigation of resins in ballpoint ink. In *European Academy of Forensic Science*, ENFSI, I., Ed. Helsinki, 2006.
57. Hahn, A.; Seiler, P.; Anheier, B.; Koehler, F.; Kirsch, D. In *Dating of Questioned Documents by Resins and Binders in Ballpoint Ink Entries*, 8th European Document Examiners Working Group (EDEWG) conference, Ankara, Turkey, 2014; Ankara, Turkey, 2014.
58. Aginsky, V., Determination of the age of ballpoint pen ink by gas and densitometric thin-layer chromatography. *Journal of chromatography A* **1994**, *678*, 119-125.
59. Brunelle, R. L.; Breedlove, C. H.; Midkiff, C. R., Determining the relative age of ballpoint inks using a single-solvent extraction technique. *Journal of Forensic Sciences* **1987**, *32*, 1511-1521.
60. Brunelle, R. L.; Lee, H., Determining the relative age of ballpoint ink using a single-solvent extraction, mass-independent approach. *Journal of Forensic Sciences* **1989**, *34*, 1166-1182.
61. Weyermann, C.; Marquis, R.; Mazzella, W.; Spengler, B., Differentiation of blue ballpoint pen inks by laser desorption ionization mass spectrometry and high-performance thin-layer chromatography. *Journal of Forensic Sciences* **2007**, *52*, 216-220.
62. Andrasko, J., HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different light conditions. *Journal of Forensic Sciences* **2001**, *46*, 21-30.
63. Andrasko, J., Changes in composition of ballpoint pen inks on aging in darkness. *Journal of Forensic Sciences* **2002**, *47*, 324-327.
64. Samanidou, V. F.; Nikolaidou, K. I.; Papadoyannis, I. N., Development and validation of a gradient-HPLC-PDAD method for the identification of ballpoint pen ink components: Study of their decomposition on aging for forensic science applications. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2004**, *27*, 215-235.
65. Lyter, A. H., Examination of ball pen ink by high pressure liquid chromatography. *Journal of Forensic Science* **1982**, *27*, 154-160.
66. Vogt, C.; Becker, A.; Vogt, J., Investigation of Ball Point Pen Inks by Capillary Electrophoresis (CE) with UV/VIS Absorbance and Laser Induced Fluorescence Detection and Particulate Induced X-Ray Emission (PIXE). *J Forensic Sci* **1999**, *44*, 819-831.
67. Aginsky, V. N., A Microspectrophotometric Method for Dating Ballpoint Inks - A Feasibility Study. *Journal of Forensic Sciences* **1995**, *40*, 475-478.
68. Grim, D. M.; Siegel, J.; Allison, J., Evaluation of desorption/ionization mass spectrometric methods in the forensic applications of the analysis of inks on paper. *J Forensic Sci* **2001**, *46*, 1411-1420.
69. Ng, L. K.; Lafontaine, P.; Brazeau, L., Ballpoint pen inks: Characterization by positive and negative ion-electrospray ionization mass spectrometry for the forensic examination of writing inks. *Journal of Forensic Sciences* **2002**, *47*, 1238-1247.
70. Weyermann, C. Mass spectrometric investigation of aging processes of ballpoint ink for the examination of questioned documents. Justus-Liebig-University, Giessen, 2005.

71. Weyermann, C.; Kirsch, D.; Costa-Vera, C.; Spengler, B., Photofading of Ballpoint Dyes Studied on Paper by LDI and MALDI MS. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2006**, *17*, 297-306.
72. Weyermann, C.; Kirsch, D.; Costa-Vera, C.; Spengler, B., Evaluation of the Photodegradation of Crystals Violet upon Light Exposure by Mass Spectrometric and Spectroscopic Methods. *Journal of Forensic Sciences* **2009**, *54*, 339-345.
73. Kikuchi, Y., Estimation of the Age of the Writing in Blue Black Ink (I). *Japanese Police Science Laboratory Report* **1959**, *12*, 379-386.
74. Kikuchi, Y., Studies on the Age of Iron-Gallotannate Ink Writing (II) the Chromatic Study of Ink Stain. *Journal of Criminology* **1960**, *26*, 39-59.
75. Kikuchi, Y., Estimation of Age of Blue Black Ink Writing (III). *Japanese Police Science Report* **1963**, *16*, 83-86.
76. Aginsky, V. In *A new Approach to determining the age of ballpoint ink using densitometric thin-layer chromatography*, 1993; 1993.
77. Brunelle, R. L., A sequential multiple approach to determining the relative age of writing inks. *International Journal of Forensic Document Examiners* **1995**, *1*, 94-98.
78. Brunelle, R. L.; Speckin, E. J., Technical report with case studies on the accelerated aging of ball-point inks. *International Journal of Forensic Document Examiners* **1998**, *4*, 240-254.
79. Cantu, A. A.; Prough, R. S., On the Relative Aging of Ink - the Solvent-Extraction Technique. *Journal of Forensic Sciences* **1987**, *32*, 1151-1174.
80. Stewart, L. F.; Guertin, S. L. In *Current status of ink age determination*, 9th International Forensic Science Symposium, 1989; Interpol, Ed. International Criminal Police Review: 1989.
81. Cantu, A. A., Comments on the Accelerated Aging of Ink. *Journal of Forensic Sciences* **1988**, *33*, 744-750.
82. Hicks Champod, T., Détermination de l'âge des encres - possibilités de standardisation. *4th year research, Institut de Police Scientifique, Lausanne. Presented at a 13th Meeting of the International Association of Forensic Sciences, Düsseldorf. 1993.*
83. Hicks Champod, T.; Khanmy, A.; Margot, P. In *Ink aging: perspectives on standardization*, 13th Meeting of the International Association of Forensic Sciences, Duesseldorf, 1993, *Advances in Forensic Sciences 3, Forensic Criminalistics 1*, Duesseldorf, 1995; B. Jacob, W. B., W. Huckenbeck & P. Pieper (eds), Ed. Verlag Dr. Koester, Berlin: Duesseldorf, 1995; pp 304-309.
84. Margot, P.; Hicks Champod, T.; Khanmy, A., Ink Dating Up-Dated and Up-Ended – Correspondance of Prof. Starrs. . *International Journal of Forensic Document Examiners* **1995**, *1*, 2-5.
85. Midkiff, C. R.; Starrs, J. E., Ink dating - in footsteps of cold fusion. *Scientific Sleuthing Review* **1994**, *18*, 1-6.
86. Starrs, J. E., Ink Dating Up-Dated and Up-Ended. *International Journal of Forensic Document Examiners* **1995**, *1*, 3 - 5.
87. Andermann, T., Solvent extraction techniques-possibilities for dating ball point pen inks. *International Journal of Forensic Document Examiners* **1998**, *4*, 231-239.
88. Favaro, G.; Confortin, D.; Pastore, P.; Brustolon, M., Application of LC-MS and LC-MS-MS to the analysis of photo-decomposed crystal violet in the investigation of cultural heritage materials aging. *Journal of Mass Spectrometry* **2012**, *47*, 1660-1670.
89. Freidenfelds, V.; Mekss, P. In *Determination of the relative age of ballpoint pen ink by HPLC*, ENFSI, 6th European Document Examiners Working Group conference, Dubrovnik, Croatia, 2010; Dubrovnik, Croatia, 2010.
90. Grim, D. M.; Siegel, J.; Allison, J., Evaluation of laser desorption mass spectrometry and UV accelerated aging of dyes on paper as tools for the evaluation of a questioned document. *Journal of Forensic Sciences* **2002**, *47*, 1265-1273.
91. Hofer, R., Dating of ballpoint pen ink. *Journal of Forensic Sciences* **2004**, *49*, 1353-1357.

92. Senior, S.; Hamed, E.; Masoud, M.; Shehata, E., Characterization and Dating of Blue Ballpoint Pen Inks Using Principal Component Analysis of UV-Vis Absorption Spectra, IR Spectroscopy, and HPTLC. *Journal of Forensic Sciences* **2012**, *57*, 1087-1093.
93. Wang, J.; Luo, G.; Sun, S.; Wang, Z.; Wang, Y., Systematic analysis of bulk blue ballpoint pen ink by FTIR spectrometry. *Journal of Forensic Sciences* **2001**, *46*, 1093-1097.
94. Weyermann, C.; Bucher, L.; Majcherczyk, P.; Mazzella, W.; Roux, C.; Esseiva, P., Statistical discrimination of black gel pen inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry. *Forensic Science International* **2012**, *217*, 127-133.
95. Weyermann, C.; Kirsch, D.; Andermann, T., Dating of ink entries by MALDI/LDI-MS and GC-MS analysis: Reality or utopia? *Forensic Science International* **2003**, *136*, 73-74.
96. Weyermann, C.; Kirsch, D.; Vera, C. C.; Spengler, B., Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods. *Journal of Forensic Sciences* **2009**, *54*, 339-345.
97. Ezcurra, M., Analytical Methods for Dating Modern Writing Instrument Inks on Paper. *Forensic Science International* **2010**, *197*, 1-20.
98. Ezcurra, M.; Góngora, J. M. G.; Maguregui, I.; Alonso, R., Evaluation of loss of phenoxyethanol from a ballpoint pen ink over time by GC/MS depending on the location of the signature on the document. *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners* **2010**, *13*, 9-14.
99. San Román, I.; Bartolomé, L.; Alonso, M. L.; Alonso, R. M.; Ezcurra, M., DATINK pilot study: An effective methodology for ballpoint pen ink dating in questioned documents. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *892*, 105-114.
100. Kretschmer, K., Beitrag zur forensischen Untersuchung von Alterungsvorgängen in Kugelschreiberpasten auf Papier mittels Thermodesorptions-GC/MS. In *Ausgewählte Beiträge zur forensischen Urkundenuntersuchung*, Hg.: Hecker&Hecker: Wiesbaden, 2011; pp 167-183.
101. Kretschmer, K., Möglichkeiten und Grenzen forensisch-chemischer Untersuchungen von Alterungsvorgängen in schwarzen Kugelschreiberschriften auf Papier mittels TD-GC/MS in Kombination mit UV/VIS-Remissionspektrometrie. *Mannheimer Hefte für Schriftvergleichung* **2011**, *4*, 143-165.
102. Kirsch, D.; Seiler, P.; Anheier, B.; Koehler, F., A new approach for dating of ballpoint ink entries. In *69th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE)*, Philadelphia, USA, 2011.
103. Bugler, J. H.; Buchner, H.; Dallmayer, A., Characterization of ballpoint pen inks by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences* **2005**, *50*, 1209-1214.
104. LaPorte, G. M.; Wilson, J. D.; Cantu, A. A.; Mancke, S. A.; Fortunato, S. L., The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry-relevance to ink dating. *Journal of Forensic Sciences* **2004**, *49*, 155-159.
105. Avci, A.; Can, M.; Etemoglu, A. B., A theoretical approach to the draing process of thin film layer. *applied thermal Engineering* **2001**, *21*, 465-479.
106. Koenig, A.; Bügler, J.; Kirsch, D.; Köhler, F.; Weyermann, C., Ink dating using thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories. *Journal of Forensic Sciences* **2015**, *60*, S152-S161.
107. Cantu, A. A., A study of evaporation of a solvent from a solution-Application to writing ink aging. *Forensic Science International* **2012**, *219*, 119-128.
108. Cantú, A. A., Evaporation of a non-ideal solution and its application to writing ink aging. *Forensic Science International* **2015**, *247*, 69-78.
109. Girod, A.; Ramotowski, R.; Weyermann, C., Composition of fingerprint residue: A qualitative and quantitative review. *Forensic Science International* **2012**, *223*, 10-24.
110. Koenig, A.; Kirsch, D.; Köhler, F.; Weyermann, C., Reproduction and Evaluation of the TDS-GC/MS for ink dating purpose in Bundeskriminalamt, Wiesbaden In *11th EDEWG buisness meeting*, Krakow, Poland, 2011.

111. Côte, C. Evaluation de l'influence de l'échantillonnage, du support (papier) et des conditions de stockage sur le vieillissement d'une encre de stylo à bille par analyse GC/MS. Master thesis, Université de Lausanne, Lausanne, 2015.
112. Weyermann, C.; Spengler, B., The potential of artificial aging for modelling of natural aging processes of ballpoint ink. *Forensic Science International* **2008**, *180*, 23-31.
113. Aginsky, V. N., Ink aging testing-Do preceding indentation examinations affect ink aging parameters. *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners* **2014**, *17*, 49-63.
114. Stewart, L. F., Ballpoint ink age determination by volatile component comparison - a preliminary study. *Journal of Forensic Sciences* **1985**, *30*, 405-411.
115. Kirsch, D.; Guillou, V.; Anheier, B.; Seiler, P.; Köhler, F. In *Different analytical methods of dating ball point ink entries*, in: ENFSI, 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) conference, Dubrovnik, Croatia, 2010; Dubrovnik, Croatia, 2010.
116. Andrasko, J., A simple method for distinguishing between fresh and old ballpoint pen ink entries. *Forensic Science International* **2003**, *136*, 80-81.
117. Kirsch, D.; Seiler, P.; Anheier, B.; Köhler, F. In *Approaches for Dating of Ballpoint Ink Entries*, 7^e Congreso Internacional de Peritos en Documentoscopia, LasPalmas, Espagne, 2012; LasPalmas, Espagne, 2012.
118. Bügler, J. H. In *Analytische Untersuchung von Lösungs- und Bindemitteln in Schreibmitteln*, Urkunden-Konferenz, Mai 2004, 2004; Landeskriminalämte, B. u., Ed. 2004.
119. Horwitz, W., Evaluation of analytical methods for regulation of foods and drugs. *Analytical Chemistry* **1982**, *52*, 67-76.
120. Peters, F. T.; Drummer, O. H.; Musshoff, F., Validation of new methods. *Forensic Science International* **2007**, *165*, 216-224.
121. E.M., A., ICH topic Q2 (R1). In *Validation of analytical procedure: text and methodology*, EMEA: London, 2006.
122. Koenig, A. Datation de l'encre par l'analyse des solvants: Vers le développement d'une méthode transparente. Université de Lausanne, Lausanne, 2017.
123. Neumann, J.; Kent, R.; Bellison, B.; Hart, B., The mean square successive difference. *Annals of mathematical Statistics* **1941**, *12*, 153-162.
124. Weyermann, C.; Schiffer, B.; Margot, P., A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. *Science & Justice* **2008**, *48*, 118-125.
125. Gallidabino, M.; Weyermann, C.; Romolo, F. S.; Taroni, F., Estimating the time since discharge of spent cartridges: A logical approach for interpreting the evidence. *Science and Justice* **2013**, *53*, 41-48.
126. Girod, A.; Spyratou, A.; Holmes, D.; Weyermann, C., Aging of target lipid parameters in fingermark residue using GC/MS: Effects of influence factors and perspectives for dating purposes. *Science & Justice* **2016**, *56*, 165-180.
127. Sironi, E.; Gallidabino, M.; Weyermann, C.; Taroni, F., Probabilistic graphical models to deal with age estimation of living persons. *International Journal of Legal Medicine* **2016**, *130*, 475-488.
128. Aitken, C. G. G.; Taroni, F., Uncertainty in Forensic Science. In *Statistics and the Evaluation of Evidence for Forensic Scientists*, John Wiley & Sons, Ltd: 2005; pp 1-34.
129. Evett, I. W., Expert evidence and forensic misconceptions of the nature of exact science. *Science and Justice* **1996**, *36*, 118-122.
130. Brunelle, R. L.; Crawford, K. R., Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink. *Charles C. Thomas Publisher, Ltd.* **2003**, *Springfield*,.
131. Weyermann, C., Revue des méthodes de datation de l'encre: Est-il possible de déterminer l'âge d'un document en analysant l'encre? *Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique* **2008**, *3*, 359-376.
132. Hicks, T. *Détermination de l'âge des encres-Possibilité de standardisation*; UNIL: 1993.

