



**UNIL** | Université de Lausanne

Unicentre

CH-1015 Lausanne

<http://serval.unil.ch>

---

*Year : 2017*

## Datation de l'encre par l'analyse des solvants: Vers le développement d'une méthode transparente

König Agnès

König Agnès, 2017, Datation de l'encre par l'analyse des solvants: Vers le développement d'une méthode transparente

Originally published at : Thesis, University of Lausanne

Posted at the University of Lausanne Open Archive <http://serval.unil.ch>

Document URN : urn:nbn:ch:serval-BIB\_7EFAEF365ABB7

### **Droits d'auteur**

L'Université de Lausanne attire expressément l'attention des utilisateurs sur le fait que tous les documents publiés dans l'Archive SERVAL sont protégés par le droit d'auteur, conformément à la loi fédérale sur le droit d'auteur et les droits voisins (LDA). A ce titre, il est indispensable d'obtenir le consentement préalable de l'auteur et/ou de l'éditeur avant toute utilisation d'une oeuvre ou d'une partie d'une oeuvre ne relevant pas d'une utilisation à des fins personnelles au sens de la LDA (art. 19, al. 1 lettre a). A défaut, tout contrevenant s'expose aux sanctions prévues par cette loi. Nous déclinons toute responsabilité en la matière.

### **Copyright**

The University of Lausanne expressly draws the attention of users to the fact that all documents published in the SERVAL Archive are protected by copyright in accordance with federal law on copyright and similar rights (LDA). Accordingly it is indispensable to obtain prior consent from the author and/or publisher before any use of a work or part of a work for purposes other than personal use within the meaning of LDA (art. 19, para. 1 letter a). Failure to do so will expose offenders to the sanctions laid down by this law. We accept no liability in this respect.



UNIL | Université de Lausanne

---

FACULTE DE DROIT, DES SCIENCES CRIMINELLES ET D'ADMINISTRATION  
PUBLIQUES

ECOLE DES SCIENCES CRIMINELLES

***Datation de l'encre par l'analyse des solvants:  
Vers le développement d'une méthode transparente***

THESE DE DOCTORAT

Présentée à la

Faculté de droit, des sciences criminelles et d'administration  
publique de l'Université de Lausanne

Par  
Agnès König

Directeur de thèse  
Céline Weyermann

LAUSANNE  
Mars 2017





UNIL | Université de Lausanne  
Ecole des sciences criminelles  
bâtiment Batochime  
CH-1015 Lausanne

## IMPRIMATUR

A l'issue de la soutenance de thèse, le Jury autorise l'impression de la thèse de  
Mme Agnès König, candidate au doctorat en science forensique, intitulée

« Datation de l'encre par l'analyse des solvants : Vers le développement d'une  
méthode transparente »

Le Président du Jury



Professeur Olivier Ribaux

Lausanne, le 28 mars 2017



« Ma mission est de tuer le temps et la sienne de me tuer à son tour.

On est tout à fait à l'aise entre assassins ».

**Écartèlement (1979), E. Cioran**

ISBN 2-940098-83-2

## RERMERCIEMENTS :

Cette thèse est une aventure qui a commencé en 2010. Jeune femme, très motivée mais naïve, je ne me rendais pas tellement compte, à l'époque, de l'effort qu'il faudrait fournir pour parvenir à la fin. Mais j'y suis parvenue, certes fatiguée mais heureuse et tout au long du parcours j'ai pu bénéficier de l'aide directe et parfois indirecte de plusieurs sages. Il est donc normal de remercier ces personnes qui ont contribué à la réussite de ce projet de recherche.

Je tiens donc à remercier la professeure Céline Weyermann, qui a initié le projet et qui m'a suivie durant sept ans, en me prodiguant conseils, support, encouragements et parfois remise en question. Elle m'a permis de grandir en tant que personne et chercheuse et a grandement contribué au succès de cette aventure.

Merci également au Professeur Olivier Ribaux, président du Jury et directeur de l'École des Sciences Criminelles, et aux membres du jury le professeur Olivier Delémont, le docteur Jürgen Bügler et le docteur Antony Cantu, pour leur enthousiasme, leur intérêt et leurs questions. J'ai beaucoup apprécié la défense de cette thèse et la discussion qui en a découlé. Cela a permis une conclusion à la hauteur de l'aventure qu'a représentée cette thèse

Cette aventure m'a également permis de voyager et de connaître d'autres experts, d'autres chercheurs et d'autres façons de faire. J'ai ainsi pu effectuer un séjour de huit mois au Bundeskriminalamt de Wiesbaden, dans le département du KT-12, sous la supervision du Dr. Dieter Kirsch. Ce stage représente une grande partie des résultats exposés dans cette thèse. Je tiens à remercier le Dr. Kirsch pour ses précieux conseils, son écoute et son accueil. Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du KT-12 et KT-41 pour leur précieux soutien et particulièrement à Vincent Guilloud et Peter Seiler pour leur support et leur aide bienvenue lorsque la technique refusait de fonctionner. La collaboration essentielle qui s'est installée entre le département des documents du Landeskriminalamt Munich et Lausanne a également contribué grandement à la qualité de ce travail. Je remercie donc le Dr. Jürgen Bügler et Mme Linder pour leur aide, leur partage d'information et leur disponibilité tout au long de ces années. Finalement, une participation régulière à l'InCID qui réunit, chaque année, les experts en datation d'encre du monde entier, m'a permis de pouvoir partager les résultats, problèmes et questions relatives aux méthodes de datation. Merci donc à tous les experts qui ont partagés leur expérience avec moi.

Une aventure de ce type ne peut être un succès sans amour, amitiés, rires, détente et bières. C'est pourquoi je dis un grand merci à tous mes collègues de l'institut de Police scientifique et plus



spécialement à tous mes colocataires de bureau, les motivés de la bière du vendredi et les joyeux drilles du café le matin qui ont contribué à instaurer une ambiance de travail calme, drôle et sympathique. Dans un tel univers, il est facile de trouver la motivation de travailler et de régler les problèmes qui apparaissent le long du parcours.

Finalement, je veux exprimer tout mon amour à ma famille et plus particulièrement à ma maman, mes deux sœurs et mon compagnon pour leur soutien inconditionnel dans les bons comme les moins bons moments de cette thèse. Vous m'avez rendue plus forte et fait de ma vie une aventure plus drôle, légère et colorée.

## RÉSUMÉ :

La datation de l'encre reste un domaine complexe en science forensique malgré plusieurs décennies de recherche. Ainsi, il existe peu de méthodes actuellement utilisées pour résoudre ce type de cas. Les plus prometteuses se basent sur les changements des solvants présents dans les 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 thermodesorption. Quelques méthodes ont été proposées et appliquées pour la résolution de cas réels, mais elles se heurtent encore à un certain nombre de préoccupations émises par la communauté scientifique. Elles concernent notamment le manque de transparence et de connaissances fondamentales sur les méthodes analytiques, les processus de vieillissement des encres et les modèles d'interprétation. Il existe en effet encore très peu de données publiées pour démontrer que ces méthodes sont suffisamment fiables pour une application pratique.

Cette recherche vise donc à augmenter considérablement les connaissances fondamentales sur les méthodes de datation et le vieillissement des encres au travers de trois objectifs principaux :

### **(1) L'évaluation et la validation de deux méthodes de datation des encres basées sur l'analyse des solvants.**

Ainsi, deux méthodes de datation ont été développées et différents critères de validation ont été déterminés, dont l'intervalle de travail, la précision et la robustesse. La méthode basée sur la thermodesorption (TD-GC/MS) présentait de nombreux avantages, notamment l'indépendance de la masse et une bonne répétabilité. Elle s'est par contre montrée moins robuste et moins sensible que la méthode basée sur l'extraction liquide (LL-GC/MS). Les résultats obtenus par cette dernière se sont montrés quant à eux moins répétables, particulièrement pour certains paramètres de vieillissement empiriquement dépendant de la masse.

### **(2) le développement de paramètres de vieillissement et leur étude en fonction du temps.**

Huit différents paramètres de vieillissement ont été développés et testés sur une population d'encres de référence : (1) *la quantité de phénoxyéthanol (PE)* dans les entrées d'encres ; (2) *le rapport d'aires relatives (RPA)* entre le PE et d'autres composés inhérents à l'encre, (3) *les « solvent loss ratios » (R %, R %\*, NR %)*, taux utilisant le vieillissement artificiel ou naturel comme normalisation, (4) *le taux d'extractibilité* calculé à partir des quantités de PE mesurées avec une

extraction séquentielle ( $V\%$ ), (5) la différence entre les quantités de PE entre deux échantillons dont l'un est vieilli artificiellement ou naturellement ( $R_{NORM}$  ;  $NR_{NORM}$  ).

Le potentiel de ces paramètres dans une perspective de datation a été déterminé selon différents critères, tels que la détection et la durée de leur vieillissement, leur répétabilité, leur universalité et leur sensibilité aux facteurs qui influencent le vieillissement. Si aucun d'entre eux n'a présenté de résultats optimaux, notamment parce qu'ils étaient tous influencés par certains facteurs environnementaux, plusieurs paramètres ont montré un bon potentiel pour la datation et les plus prometteurs ont été sélectionnés afin d'évaluer les modèles d'interprétation (la quantité de PE, le  $R\%$  et le  $R_{NORM}$ ).

### **(3) Le développement et la comparaison de modèles d'interprétation pour estimer l'âge d'une entrée d'encre.**

Trois modèles d'interprétation ont été développés (le modèle des seuils, les tests de tendance et le rapport de vraisemblance) et évalués en fonction des taux de faisabilité et de potentielles fausses réponses. Les modèles des seuils et du rapport de vraisemblance permettent d'interpréter les résultats de datation, bien que leur faisabilité soit relativement faible et limitée à certains cas bien spécifiques (notamment lorsque l'hypothèse de l'âge de la supposée contrefaçon ne dépasse pas quelques mois). Le modèle des tendances n'est pas applicable dans la version actuellement proposée dans la littérature et a dû être modifié afin d'augmenter sa fiabilité. Un modèle d'interprétation basé sur le calcul des pentes semble donc prometteur. Le calcul de rapports de vraisemblance représente un modèle certes plus complexe, mais très intéressant pour évaluer le potentiel des méthodes. Cela a notamment permis de déterminer que le paramètre  $R_{NORM}$  donnait les meilleurs résultats en termes de degré de confiance et de taux d'erreurs.

Finalement les résultats obtenus ont permis de définir une approche transparente et cyclique pour le développement de méthodes fiables de datation des encres. Une méthode qui pourrait être utilisée dans la pratique a été proposée et le cadre dans lequel elle pourrait être appliquée a été délimité.

## ABSTRACT :

Ink dating is 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 such cases. 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 from liquid extraction to thermodesorption. Concerns were raised among the scientific community about the operational use of such methods to solve practical case. The main issues relate more particularly to the lack of transparency and fundamental knowledge about the analytical methods, the ageing processes of inks ageing parameters and the interpretation models. In fact, more data should be acquired and shared with the community in order to demonstrate that these methods are reliable for practical use.

Thus, this research aims at substantially increasing the fundamental knowledge about ink dating and ink ageing processes through three main goals:

### **1) The evaluation and validation of two ink dating methods based on solvent analyses.**

Two different ink dating methods were developed and different validation criteria were studied such as their limits of reliable measurement, working range, repeatability and robustness. The method based on thermodesorption (TD-GC/MS) showed many advantages, including mass independency and good repeatability. However, the method was slightly less sensitive and robust than the method based on liquid extraction (LL-GC/MS). The latter also yielded repeatable results but only for parameters that were mass independent.

### **2) The development of ageing parameters and their study over time.**

Seven different ageing parameters were developed and tested on an ink reference population: (1) *the phenoxyethanol (PE) quantity* in the ink entries; (2) *The relative peak area (RPA)* between PE and other ink compounds; (3) *the solvent loss ratios ( $R\%$ ,  $NR\%$ ,  $R\%^*$ )*, rates using artificial or natural ageing as normalisation; (4) *the PE quantity difference* between two samples, one of them having been artificially or naturally aged ( $R_{NORM}$ ;  $NR_{NORM}$ ). The potential of all parameters was evaluated, in a dating perspective, through different criteria like their ageing detection and duration, their repeatability, their universality and their sensitivity to different factors that influence the ageing. While no parameter presented optimal results, especially because they were all influenced by some environmental conditions, several showed a good ink dating potential and the most promising were selected to evaluate the interpretation models (PE quantity,  $R\%$  and

$R_{\text{NORM}}$ ). Additionally, *the extractability rate (V%)* calculated with quantities of PE that were measured with sequential extractions was also tested in a preliminary study on 3 inks and compared to previously obtained results.

### **3) The development and comparison of interpretation models in order to estimate the age of an ink entry in a legal perspective**

Three different interpretation models were developed (threshold approach, trend tests and likelihood ratio calculation) and evaluated in relation to their rate of success and potential false response. The threshold and likelihood approaches were both suitable to interpret ink dating results, although their success rates were low and limited to specific cases (especially when the hypothesised counterfeit age is younger than a few months). The trend tests were not suitable to interpret ink dating results and had to be modified in order to increase their reliability. A cut-off value based on slope calculation seemed to be more a promising approach and could be further evaluated through likelihood ratio in a multivariate approach (ageing parameter value and calculated slope). The likelihood ratio calculation was more complex to implement, but clearly allowed to evaluate the potential of a dating methodology. It also indicated the  $R_{\text{NORM}}$  as the parameter showing the best results in terms of confidence and error rate.

Finally the obtained results allowed the definition of a transparent and cyclic approach for the development of reliable ink dating methods. A procedure that could be used to solve practical cases has also been discussed. The potential and limit of such an application framework have been delimited.

# TABLE DES MATIÈRES

1.	INTRODUCTION.....	1
2.	ETAT DE LA RECHERCHE DANS LE DOMAINE.....	3
2.1.	DATATION DE L'ENCRE.....	3
2.2.	DATATION DE L'ENCRE PAR L'ANALYSE DES SOLVANTS.....	5
3.	OBJECTIFS DE LA RECHERCHE.....	29
4.	DÉVELOPPEMENT ET ÉVALUATION DE LA MÉTHODE UTILISANT L'EXTRACTION SEQUENTIELLE PAR THERMODÉSORPTION.....	33
5.	DÉVELOPPEMENT ET ÉVALUATION DE LA MÉTHODE PAR EXTRACTION LIQUIDE ET UTILISATION DU VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL.....	41
6.	DÉVELOPPEMENT ET ÉVALUATION DE SEPT PARAMÈTRES DE VIEILLISSEMENT SUR LA BASE D'UNE POPULATION DE VINGT-CINQ ENCRES DE STYLO À BILLE.....	57
7.	DÉFINITIONS ET ÉVALUATION DES MODÈLES D'INTERPRÉTATION.....	67
8.	DISCUSSION GÉNÉRALE.....	79
8.1.	COMPOSÉS CIBLES.....	80
8.2.	MÉTHODES ANALYTIQUES.....	80
8.3.	PARAMÈTRES DE VIEILLISSEMENT.....	82
8.4.	FACTEURS INFLUENÇANT LE VIEILLISSEMENT.....	85
8.5.	INTERPRÉTATION.....	86
8.6.	VALIDATION.....	90
8.7.	APPLICATION PRATIQUE.....	91
9.	CONCLUSION.....	95
10.	RÉFÉRENCES.....	97
	ANNEXE 1:.....	107
	ANNEXE 2:.....	133
	ANNEXE 3:.....	169
	ANNEXE 4.....	203



## LISTES DES ABBRÉVIATIONS

BA	Alcool benzylique (composé)
BCV	Méthode de lissage, <i>biased cross validation</i>
DPA	Diphénylamine (composé)
EDEWG	European Document Examiner Working Group
EEE	Éthoxyéthoxyéthanol (composé)
ENFSI	European Network of Forensic Sciences Institute
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse
InCID	International Collaboration for Ink Dating
LCV	Leucocrystal violet (composé)
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
LR	Rapport de vraisemblance
MK	Cétone de Michler (composé)
N.A.	Données non disponible
n.l.	La courbe ne présente pas d'asymptote ( <i>no level-off</i> )
N.S.	Données non significatives
NR %	<i>Solvent loss ratio</i> , taux de diminution du phénoxyéthanol entre deux échantillons, dont l'un est vieilli naturellement (paramètre de vieillissement)
NR <sub>NORM</sub>	Différence de quantités de PE entre deux échantillons dont l'un est vieilli naturellement
PE	Phénoxyéthanol (composé)
PEE	Phénoxyéthoxyéthanol (composé)
PV	Paramètre de vieillissement
R %	<i>Solvent loss ratio</i> , taux de diminution du phénoxyéthanol entre deux échantillons, dont l'un est vieilli artificiellement (paramètre de vieillissement)
R %*	<i>Solvent loss ratio</i> , taux de diminution du RPA entre deux échantillons, dont l'un est vieilli artificiellement (paramètre de vieillissement)



R <sub>NORM</sub>	Différence de quantités de PE entre deux échantillons dont l'un est vieilli artificiellement (paramètre de vieillissement)
ROT	Méthode de lissage, <i>rule-of-thumb</i> (ROT)
RPA	Rapport d'aires relatives entre plusieurs composés, généralement le PE et un ou plusieurs autres composés inhérents à l'encre (paramètre de vieillissement)
RSD	Écart-type relatif
SJ	Méthode de lissage de <i>Sheather and Jones</i>
TD-GC/MS	Thermodésorption (TD) couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse
V %	Taux d'extractibilité, calculé avec les quantités de PE obtenues par extractions séquentielles d'un échantillon d'encre
$\sigma$	Écart-type
$\mu$	Moyenne

## 1. INTRODUCTION

Les documents ont une place prépondérante dans la 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 qui prouvent une transaction. En tant que tels, ils sont naturellement enclins à être falsifiés ou contrefaits. C'est dans ces cas-là, que l'expertise forensique entre en jeu afin de déterminer leur authenticité. Actuellement, les examens les plus courants consistent à rechercher des altérations volontaires dans le document (falsification) ou des indices indiquant une contrefaçon [20]. L'analyse de l'écriture ou des signatures est également appliquée afin d'inférer l'identité de l'auteur [20]. Dans certains cas, cependant, la question de l'authenticité ne peut se résoudre qu'au travers de la question

### **Le document a-t-il été créé à la date alléguée ?**

Il convient dès lors de prendre en compte la notion du « temps » et du vieillissement afin de déterminer l'âge du document [7, 21-25]. Si une inconsistance non-expliquée entre l'âge réel du document et l'âge allégué est observée, le document n'est alors plus considéré comme authentique.

Le document traditionnel est constitué d'un support le plus souvent papier et d'un contenu constitué d'encre. Ces deux composantes pourraient être l'objet de l'examen en datation. Cependant, l'âge du papier correspond à l'intervalle de temps qui sépare l'analyse en datation de sa fabrication du papier (transformation des fibres de cellulose en rame de papier). Cet âge peut être différent de l'âge de création du document. L'âge de l'encre, qui correspond à l'intervalle entre son apposition sur le papier pour la création du document et l'expertise, est généralement plus proche de l'âge recherché. Ainsi quand on parle de datation de document, on parle généralement de datation de l'encre.

La datation des encres est une problématique complexe qui a été largement abordée dans la littérature depuis le début des années 30 [5, 6, 21, 22, 26-28]. Les recherches menées se sont principalement consacrées à dater l'encre présente sur les documents de manière absolue, par la détermination d'un âge approximatif ou de manière relative pour déterminer la chronologie d'apposition entre plusieurs entrées d'encre présentes sur le document [7, 22, 24, 25, 27]. Cependant, malgré le nombre important de recherches effectuées jusqu'à présent, seules quelques méthodes sont utilisées pour la résolution de ce type de problème dans les cas réels [2-4, 7, 12, 29].

Actuellement, les méthodes considérées comme étant les plus prometteuses, analysent les changements quantitatifs des solvants qui composent les encres au cours du temps [1-6, 12, 16, 19,

## Introduction

28-45]. Ces méthodes, moins controversées par la communauté scientifique, semblent plus reproductibles que d'autres approches. Néanmoins, leur utilisation se heurte encore à un certain nombre de limitations dues à un manque de connaissances fondamentales sur les processus de vieillissement des encres [7, 46, 47]. En effet, très peu de données ont été publiées, que ce soit au niveau de leur validation, des données récoltées sur les populations d'encres étudiées ou de l'interprétation des résultats. Ainsi rien ne prouve aujourd'hui que ces méthodes puissent être appliquées dans la pratique de manière fiable et qu'elles aient un degré de fiabilité suffisant pour amener du renseignement.

Ce projet de recherche vise ainsi à acquérir des données fondamentales sur les méthodes de datation et le vieillissement des encres afin d'évaluer le potentiel et les limitations des méthodes proposées en pratique

Ce manuscrit de thèse est séparé en plusieurs parties, la première expose l'état de la recherche dans le domaine de la datation de l'encre en général puis dans la datation par l'analyse des solvants. Dans ce chapitre, les lacunes qui devraient être comblées dans ce domaine sont mises en évidence. La seconde présente les objectifs pour combler les lacunes identifiées. Puis les résultats sont exposés dans quatre chapitres résumant chacun un article publié ou soumis dont la version complète est jointe en annexe. Finalement une discussion générale expose les perspectives et conseils afin de développer de manière fiable une méthode de datation basée sur l'analyse des encres.

## 2. ETAT DE LA RECHERCHE DANS LE DOMAINE

### 2.1. DATATION DE L'ENCRE

Il existe deux approches dans la littérature pour déterminer l'âge absolu d'une encre de question. La première se nomme l'approche statique [7, 21, 27] ou l'approche des marqueurs [25]. Elle consiste à identifier la composition de l'encre et à rechercher dans des bases de données la date de sa première apparition sur le marché. Ainsi les composés analysés doivent être stables dans le temps et les bases de données utilisées doivent idéalement contenir l'entièreté des encres introduites sur le marché sur une période de temps et d'espace la plus étendue possible. Selon la littérature, il existe actuellement deux bases de données d'encres : celle des services secrets américains (United States Secret Service ou USSS) et celle du Landeskriminalamt (LKA) de Munich [48, 49].

La deuxième approche est nommée dans la littérature *l'approche dynamique* [7, 22, 27, 50] car elle se focalise sur l'analyse de composés qui subissent des modifications en fonction du temps. 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 sont généralement 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 [7]. 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 [33, 51].

Les premières méthodes dynamiques de datations se sont intéressées aux encres gallotaniques, très courantes à l'époque [52-56]. 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 [43, 53, 57-61] ainsi que les encres utilisées dans les sceaux chinois ont également fait l'objet de recherche [58, 62, 63].

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**

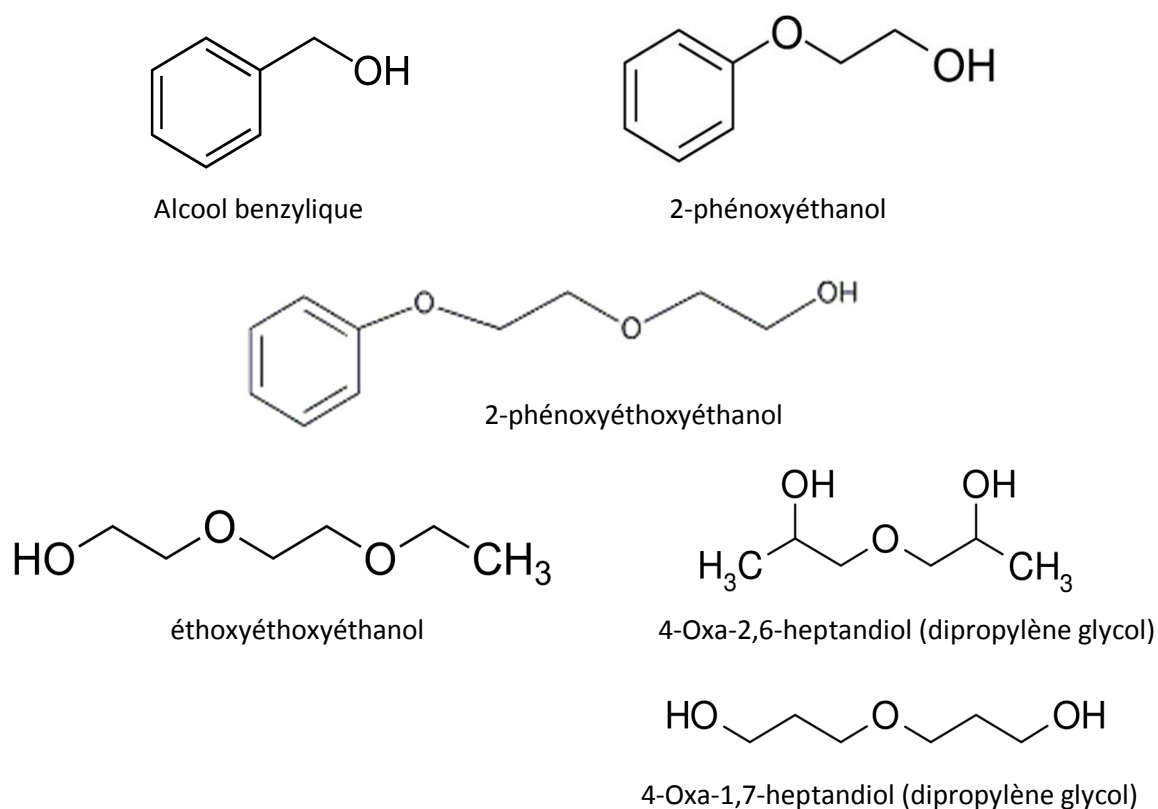
qui polymérisent et se solidifient dans le temps ; et (4) les **additifs**, généralement présent en traces, qui jouent un rôle dans les propriétés des encres. Le vieillissement de ces derniers n'a pas encore été étudié car leur très faible quantité les rend difficiles à analyser. **Les résines** sont des molécules complexes et 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 [45, 64, 65].

Par contre, les **colorants** ont été la cible de plusieurs 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) [66-69], la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) [33, 70-73], l'électrophorèse capillaire (CE) [74] la microspectrophotométrie (MSP) [75] et la spectrométrie de masse (MS) [76-80]. Toutefois, certaines études ont démontré que l'exposition à la lumière influençait la cinétique de dégradation de manière drastique [70, 79, 80]. 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 compliqué d'extraire l'encre lorsqu'elle était âgée [81-83] à cause des résines. Celles-ci polymérisent et se solidifient avec le temps formant une couche solide qui empêche le solvant d'extraction d'atteindre les molécules de colorant piégées [6, 29, 30]. Plusieurs méthodes, basées sur ce phénomène, ont été développées [3, 66-68, 84-89] et certaines ont été utilisées dans la résolution de cas pratiques [66, 86]. 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 [46, 90-94]. Depuis, plusieurs nouvelles recherches ont été publiées sur le sujet, sans que des solutions pratiques ne soient amenées [51, 59, 61, 70, 71, 78, 79, 95-103]. Ces méthodes ne devraient donc plus être appliquées dans des cas pratiques actuellement.

Plus récemment, les recherches se sont intéressées aux solvants de l'encre [1-6, 12, 16, 19, 29-43, 104-107]. Cette approche semble plus prometteuse et plus reproductible que celle basée sur les colorants [29]. Parmi les méthodes proposées, certaines sont utilisées dans la résolution de cas pratiques [2-6, 10, 12, 45, 106, 107]. Les principes et méthodes liés au vieillissement des solvants sont détaillés dans le chapitre suivant.

## 2.2. DATATION DE L'ENCRE PAR L'ANALYSE DES SOLVANTS.

Les solvants contenus dans l'encre des stylos à bille sont principalement de type glycols, ce sont des molécules semi-volatiles. Parmi les solvants les plus connus se trouvent le 2-phénoxyéthanol, le 2-phénoxyéthoxyéthanol, et d'autres molécules telles que l'alcool benzylique [17, 19, 108]. Le premier est retrouvé dans la composition de 80% à 94% des stylos à bille selon les études [3, 17-19], c'est la raison pour laquelle il est le solvant que cible 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 l'encre, mais ils sont moins fréquents (moins de 60% des encres contiennent du BA [17, 19]). Ils ne sont pas proposés comme cible du vieillissement (Figure 2-1).



**Figure 2-1:** Structure moléculaire de différents solvants présents dans l'encre

### 2.2.1. PROCESSUS DE VIEILLISSEMENT

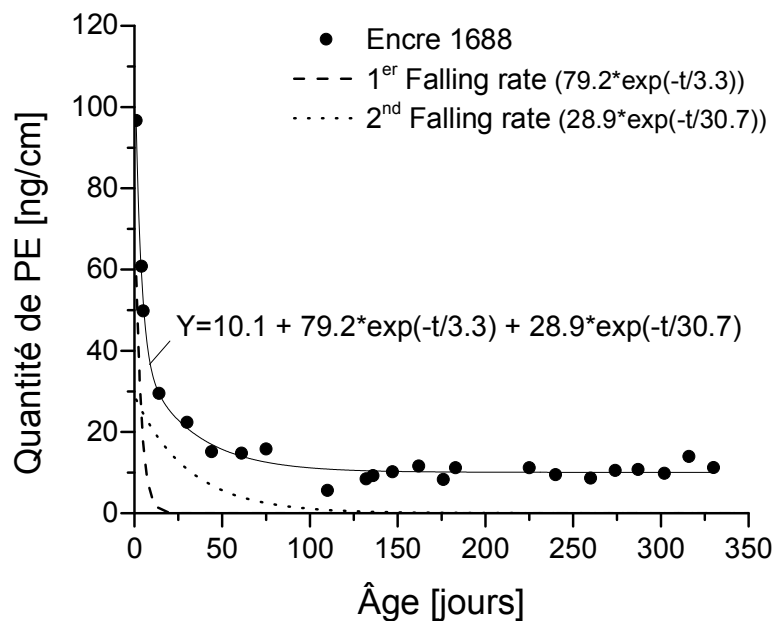
Le vieillissement observé sur les solvants est directement lié à leur rôle dans l'encre. En effet, ils sont utilisés pour fluidifier l'encre et ainsi favoriser son application sur le support, mais aussi pour

leur faculté de s'évaporer rapidement afin d'accélérer le séchage une fois l'encre sur le support [19]. 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.[33]. Ils 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 [33].

Une fois l'encre transférée sur le support, le processus de séchage s'amorce, les solvants vont simultanément s'évaporer [40, 78] dans l'air ambiant et diffuser/migrer [19, 78] dans le support. Il n'existe que très peu d'études qui portent sur les cinétiques de vieillissement des encres de stylos à bille [7, 19, 78]. Mais des études existent sur les processus de séchage des encres industrielles [109]. Le processus de séchage des solvants peut être séparé en trois phases [19] :

1. **Augmentation du taux de séchage** : la surface d'évaporation des solvants augmente dû à la diffusion. Dans le cas des traits d'encre, cette étape est très rapide à cause de la faible quantité de solvant présent. Elle n'est pas visible sur les courbes.
2. **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 lorsque de si petites quantités de solvant sont impliquées [78]
3. **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 de plus en plus jusqu'à s'interrompre lorsque la migration cesse. Une partie des solvants reste alors adsorbée dans le support indéfiniment, ce qui explique que l'on retrouve toujours une petite quantité de phénoxyéthanol [1, 30]. Selon certaines études, cette étape serait encore séparée en deux sous-phases représentant deux taux de diminution du séchage du solvant [6, 7, 78]. 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.

D'un point de vue graphique, le séchage des solvants est représenté par la valeur d'un paramètre de vieillissement en fonction de l'âge d'un trait. 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 2-2).



**Figure 2-2:** 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.

Une proposition de schématisation des courbes par l'application d'une fonction de régression a été proposée par Lociciro et al. [40] :

$$RPA = p_1 + p_2 \times \exp(-t/p_3)^{0.5} + p_4 \times \exp(-t/p_5)^{0.5} \quad \text{Équation 2-1}$$

où  $t$  est le temps,  $p_n$ , des constantes

Ce modèle prend la forme d'une double fonction exponentielle qui représente les deux diminutions du taux de séchage. Cela a été défini pour expliquer le séchage du solvant (courbe de tendance dans la figure 2-2).

Des études plus récentes [110, 111], ont démontré que l'équation 2-1 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:

$$RPA = p_1 + p_2 \times \exp(-t/p_3) + p_4 \times \exp(-t/p_5) \quad \text{Équation 2-2}$$

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



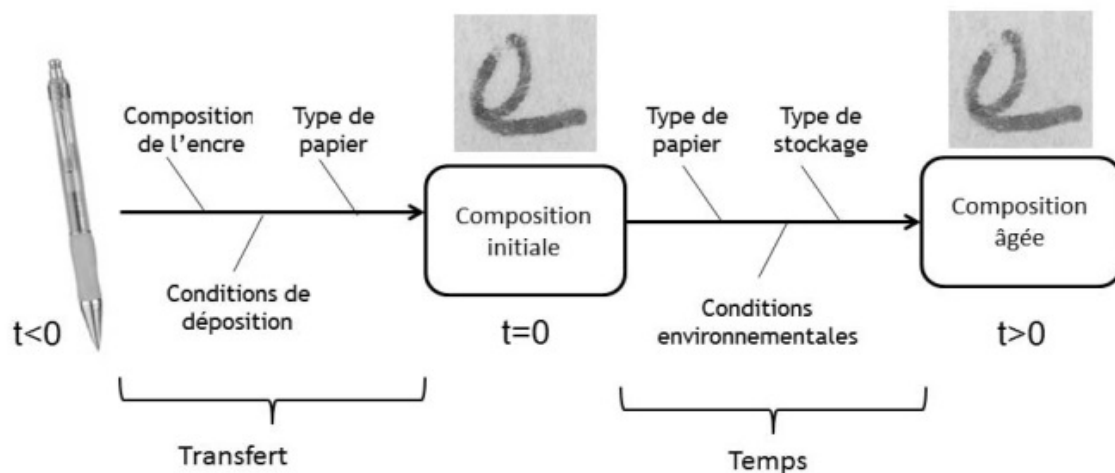


Figure 2-3 : Schéma du vieillissement de l'encre inspiré de Girod et al (2012) [13]

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 [109] (Figure 2-3). Jusqu'à présent pourtant, seule une partie de ces facteurs ont été étudiés soit dans le cadre du développement de méthodes de datation [3, 4, 12], soit dans le cadre d'études sur le vieillissement du phénoxyéthanol. Les observations effectuées sont classées par catégorie de facteurs [7]:

### 1. Les facteurs qui influencent le transfert :

Cette catégorie représente les facteurs qui vont influencer la quantité de solvant transférée sur le papier au moment de l'inscription, cette dernière pouvant influencer le vieillissement [7, 78]. Cette catégorie comprend la *composition du trait d'encre* (solvants, colorants, résines, additifs), mais aussi les *conditions de dépôt*, dont la pression que l'opérateur applique au moment du dépôt et la largeur de la bille du stylo et finalement *le type de papier* qui sera plus ou moins rugueux et permettra de transférer plus ou moins d'encre (Figure 2-3).

L'influence de la *composition initiale* de l'encre sur le vieillissement a largement été étudiée autant pour la mise en place des méthodes de datations [4, 6] que pour les études de vieillissement du phénoxyéthanol [7, 39]. Il est unanimement admis que la composition de l'encre a un grand impact sur la cinétique puisque différents profils de vieillissement ont été observés. Ces différents comportements ont été classés par Bügler et al. [4] dans trois catégories : (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 (*fast ageing*) et (3) les encres dont le vieillissement est encore mesurable après deux semaines (*slow ageing*)[4]. Outre la composition,

Bügler et al. reportent avoir observé une augmentation de la quantité de phénoxyéthanol de huit fois lorsque la *pression* appliquée sur l'instrument scripturant est augmentée au moment du traçage [16]. Finalement, cette même étude [4] a étudié l'influence du support sur le transfert d'encre et ils ont observé une influence significative du papier sur le paramètre de vieillissement mesuré au moment du dépôt ( $t=0$ ), ils n'ont cependant pas qualifié ou quantifié l'impact.

## 2. Les facteurs qui influencent le vieillissement de l'encre au cours du temps :

Cette catégorie de facteurs va influencer le processus de vieillissement des solvants c'est-à-dire l'évaporation et la migration des solvants dans le support. Plusieurs facteurs vont appartenir à cette catégorie, *les propriétés du support* qui vont influencer la migration, *les conditions environnementales* dans lesquels le document sera stocké et *le type de stockage*.

*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 l'article en question [12]. Une étude récente a testé trois grammages de papier différents et observé une influence sur les courbes de vieillissement. Cependant le grammage ne semblait pas expliquer les différences [112].

*Les conditions environnementales* comprennent un grand nombre de facteurs, tels que la température ambiante, l'humidité, l'aération, mais aussi des facteurs liés intrinsèquement au document de question, tel que le mode de stockage (feuilles volantes, classeurs ou chemises plastiques) ou la densité du trait de question [7]. Ces facteurs ont été très peu considérés jusqu'à présent. Aginsky [12] recommande cependant d'appliquer sa méthode uniquement dans les cas où les documents ont été conservés dans « des conditions de température et humidité normales » sans pour autant définir ce que cela signifie, il part donc du principe que ces facteurs ont une influence. Parmi les différents facteurs, la température a fait l'objet d'études, soit dans le cadre de vieillissement artificiel (chauffage de l'encre à température élevée pour accélérer le vieillissement en laboratoire), soit dans le cadre d'études du séchage [1, 12, 78, 109]. Dans tous les cas, il a été démontré que plus la température est élevée, plus le séchage est rapide. Une étude plus récente a montré que des variations de température, proches des conditions de bureau, n'apportent pas vraiment de différences sur les courbes de vieillissement [112].

*Le type de stockage* a été considéré dans le cadre d'études de vieillissement, ce facteur comprend la façon dont le document est formé : nombre de pages, stockage dans un classeur, présence d'autres encres à proximité, etc. Il a pu être démontré que la proximité d'autres documents comportant des entrées d'encre pouvait entraîner une contamination croisée de phénoxyéthanol [19,

38]. Il n'existe cependant aucune étude qui détermine combien de temps la contamination persiste, comment elle évolue dans le temps et comment elle influence le vieillissement de l'encre qui est ciblée. 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 [19, 38]. L'influence des flux d'airs a 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 [78]. L'utilisation d'une fourre plastique a également été étudiée [3]. Les auteurs reportent une augmentation du vieillissement. Cependant ces résultats ne peuvent pas être pris en compte, puisqu'une seule expérience a été effectuée, et que les données entre le document stocké à l'air libre et celui dans la fourre plastique sont reportées par les auteurs comme n'étant pas comparables. Cependant lors des dernières discussions entre membres de l'INCID, certains experts ont reporté avoir observé un ralentissement du vieillissement des encres lorsque le document est stocké dans une fourre plastique<sup>1</sup>.

*Les examens effectués sur la pièce avant de prélever des échantillons* pour les analyses en datation d'encre font également partie de cette catégorie et l'un d'entre eux a déjà été étudié. Ainsi Aginsky (2014) [15] 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.

Il y a donc encore des lacunes importantes concernant les connaissances sur les facteurs qui influencent le vieillissement. Les conditions de stockage ont été particulièrement peu étudiées jusqu'à présent, malgré leur importance sur les processus de vieillissement. Une bonne connaissance des cinétiques de vieillissement des encres et des paramètres de vieillissement, tenant compte des facteurs d'influence est pourtant essentielle, afin d'assurer la fiabilité d'une méthode de datation dans les conditions non-contrôlées rencontrées lors d'expertises. Cela permet en effet de connaître précisément les limitations de la méthode et de s'assurer que l'interprétation des résultats reste possible dans des conditions réelles. Dans l'état de connaissances actuel, l'application fiable de méthodes de datation dans des cas judiciaires reste donc encore limitée à des cas très spécifiques.

---

<sup>1</sup> Réunion du sous-groupe de l'INCID lors de la conférence de l'European document examiner working group (EDEWG), Frankfort, novembre 2016

## 2.2.2. MÉTHODES DE DATATION ET VALIDATION

La première approche de datation basée sur l'analyse des solvants de l'encre a été proposée par Stewart en 1985 [113]. Celle-ci proposait une extraction liquide-liquide des solvants suivie d'une analyse par GC-FID. Il a fallu attendre l'apparition des controverses concernant les colorants pour que l'idée soit reprise et améliorée [30]. Depuis, plusieurs types de méthodes de datations ont été proposées. Elles utilisent principalement la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse [2, 3, 12, 19, 32, 35, 38-42, 105-107, 114, 115] bien que d'autres méthodes telles que la chromatographie en phase liquide (HPLC) couplée à deux détecteurs [10, 45, 65, 114] ou le couplage de deux techniques telles que GC/MS et spectrométrie UV aient été développées [41, 42, 106, 107]. Ces méthodes peuvent être classées en trois groupes selon le processus de vieillissement qu'elles mesurent et donc le paramètre de vieillissement qu'elles calculent :

- A. Les méthodes mesurant la disparition des solvants dans l'encre
- B. Les méthodes qui mesurent le taux de diminution du phénoxyéthanol
- C. Les méthodes mesurant le taux d'extractibilité des solvants, plus particulièrement du phénoxyéthanol

Plusieurs méthodes ont été reportées comme étant utilisées dans la pratique [4-6, 12, 29] et sont détaillées ci-dessous: Les deux plus anciennes ont été proposées par Aginsky aux Etats-Unis (**Méthodes LLE-GC/MS et Extractibility**) [2, 12], puis une variante de la méthode LLE-GC/MS a été développée par Brazeau et Gaudreau au Canada (**Méthode LLE-GC/MS**) [2, 3]. En Allemagne, une méthode développée par Bügler et al. (**Méthode TD-GC/MS**) [4, 16, 36, 37, 116] a également été proposée. Ces cinq dernières années deux nouvelles méthodes ont été utilisées dans la pratique en Europe, elles font parties des méthodes mesurant la disparition des solvants [45, 65, 106, 107, 114], elles ont été proposées par Kretschmer (2011) [106, 107] et par la police fédérale allemande (Bundeskriminalamt de Wiesbaden) [10, 45, 65, 114]. Les méthodes analytiques et les paramètres de vieillissement développés sont exposés dans les chapitres suivants.

### A. DATATION BASÉE SUR LA QUANTITÉ DES SOLVANTS DANS L'ENTRÉE D'ENCRE

Ces méthodes mesurent la disparition progressive du solvant dans l'encre par les phénomènes simultanés de migration et d'évaporation. Pour mesurer la quantité de solvant, différentes techniques d'extraction ont été proposées, dont l'extraction liquide [2, 3, 12, 19] et la « solid phase micro-extraction » (SPME) [35, 115]. La quantité effective d'encre par centimètre de trait prélevé est généralement faible et varie d'un échantillon à l'autre. Cela est principalement dû à la grande inhomogénéité de la quantité d'encre au sein d'un centimètre de trait. Pour diminuer cet effet de

masse, l'utilisation de rapports entre plusieurs composés inhérents à la composition de l'encre a été proposée [30, 40, 113]. Le rapport préconisé normalise un composé disparaissant dans le temps par un composé stable dans le temps. Cependant la recherche de tels composés par l'analyse unique du solvant s'est avérée compliquée [40]. Récemment, une solution a été proposée, prônant l'utilisation d'une séquence d'analyse ciblant les solvants (« variable ») et les colorants (« stable ») afin de déterminer un paramètre de vieillissement sous forme d'un rapport entre ces deux types de composés [43, 45, 106, 107, 114]. Pour permettre ces analyses, une chromatographie liquide à haute performance (HPLC) utilisant en séquence deux détecteurs, un pour les solvants et un pour détecter les colorants, a été reportée comme méthode de choix [114]. Cette méthode, créée par le BKA est utilisée pour résoudre des cas de datation depuis janvier 2013 [45], mais elle n'est présentée à la population scientifique qu'au travers de conférences. Un autre procédé utilisant en séquence sur le même échantillon deux techniques d'analyse différentes, la GC/MS, pour les solvants, suivie de la spectrométrie UV-VIS, pour l'analyse des colorants, a également été reporté [41, 42], mais ces méthodes semblent être au stade de recherche. Une dernière méthode a été publiée en Allemagne et utilisée dans des cas pratiques par un laboratoire indépendant. Elle analyse les solvants par TD-GC/MS et les colorants par densitométrie [106, 107]. Cette méthode, mal documentée et basée sur très peu de données de vieillissement, a cependant déjà suscité passablement de controverses parmi les experts européens de datation (INCID)<sup>1</sup>.

## B. DATATION BASÉE SUR LA MESURE DU TAUX DE DIMINUTION DES SOLVANTS DANS L'ENTRÉE D'ENCRE

Aginsky [2, 12] a proposé une méthode mesurant le taux de diminution du solvant au cours du temps. Pour cela, il utilise un paramètre de vieillissement calculé à partir de quantité de phénoxyéthanol provenant de deux échantillons de l'encre de question dont l'un est vieilli artificiellement. Ce procédé développé par Cantu [89] pour l'analyse des colorants, a pour but de vieillir l'encre en laboratoire de manière accélérée mais tout en étant le plus proche du vieillissement naturel. 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 pas au-delà [1]. 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 [1, 6]. Cette méthode est reportée opérationnelle depuis 1996 (**méthode**

---

<sup>1</sup> Réunions du sous-groupe de l'INCID lors de la conférence de l'European document examiner working group (EDEWG), Lyon, octobre 2012 et Ankara, octobre 2014.

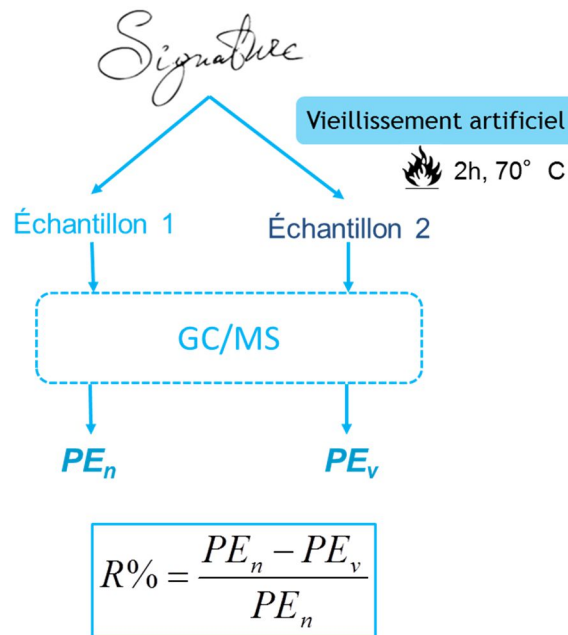


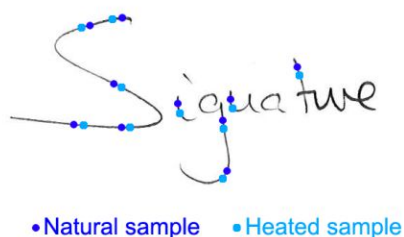
Figure 2-4: Schéma des méthodes LLE-GC/MS et LLE-GC/MS'

**LLE-GC/MS**, Figure 2-4). La quantité de phénoxyéthanol est extraite de deux échantillons provenant du trait de question à l'aide d'un solvant [2], l'un d'eux est vieilli artificiellement par chauffage dans un four pendant 1h à 70°C avant d'être extrait <sup>1</sup> (échantillon vieilli artificiellement : PE<sub>v</sub>), alors que l'autre est directement analysé (échantillon naturel: PE<sub>n</sub>). Les quantités mesurées sont ensuite utilisées pour le calcul d'un paramètre de vieillissement, le paramètre R % :

$$R\% = \frac{PE_n - PE_v}{PE_n} \times 100 \quad \text{Équation 2-3}$$

Cette méthode a été reproduite par le service des douanes canadiennes mais de manière modifiée [2, 3] sous le nom de « Solvent Loss Ratio (SLR) » (**méthode LLE-GC/MS'**). Les modifications ont été apportées sur plusieurs étapes de la méthode. L'échantillonnage a été optimisé afin d'obtenir deux sets d'échantillons les plus similaires possibles (Figure 2-5). Ainsi pour chaque analyse, l'encre est prélevée alternativement par microperforation. Deux « dots » sont prélevées à chaque fois l'un à côté de l'autre et séparés en deux lots différents dont l'un sera chauffé (PE<sub>v</sub>). Ce procédé devrait permettre de minimiser les variations entre les quantités de phénoxyéthanol entre l'échantillon naturel et celui vieilli artificiellement.

<sup>1</sup> Communication personnelle de V. Aginsky du 10.10.2010



**Figure 2-5:** Schéma du prélèvement préconisé par Brazeau et Gaudreau [3]

En plus de l'échantillonnage, plusieurs autres paramètres ont également subi des modifications [2, 3] : l'extraction (solvant, volume et temps d'extraction), le vieillissement artificiel (temps et méthode<sup>1</sup>) et la méthode d'analyse (injection automatique, programme de température).

### C. DATATION BASÉE SUR L'EXTRACTIBILITÉ DES SOLVANTS DANS L'ENCRE

Ce dernier groupe de méthodes se base sur l'extractibilité des solvants en fonction du temps [1, 4, 16, 17, 29, 30, 32, 37, 116]. Ce type de méthode présuppose l'extraction séquentielle du même échantillon. 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 [12, 29]. La deuxième extraction permet de collecter l'entièreté des solvants restants. Jusqu'à présent trois méthodes d'extractions séquentielles ont été proposées, l'extraction liquide séquentielle, impliquant deux solvants différents [12], la thermodésorption, impliquant deux [4] ou plusieurs [32] températures différentes et l'extraction SPME combinée à une extraction liquide [31].

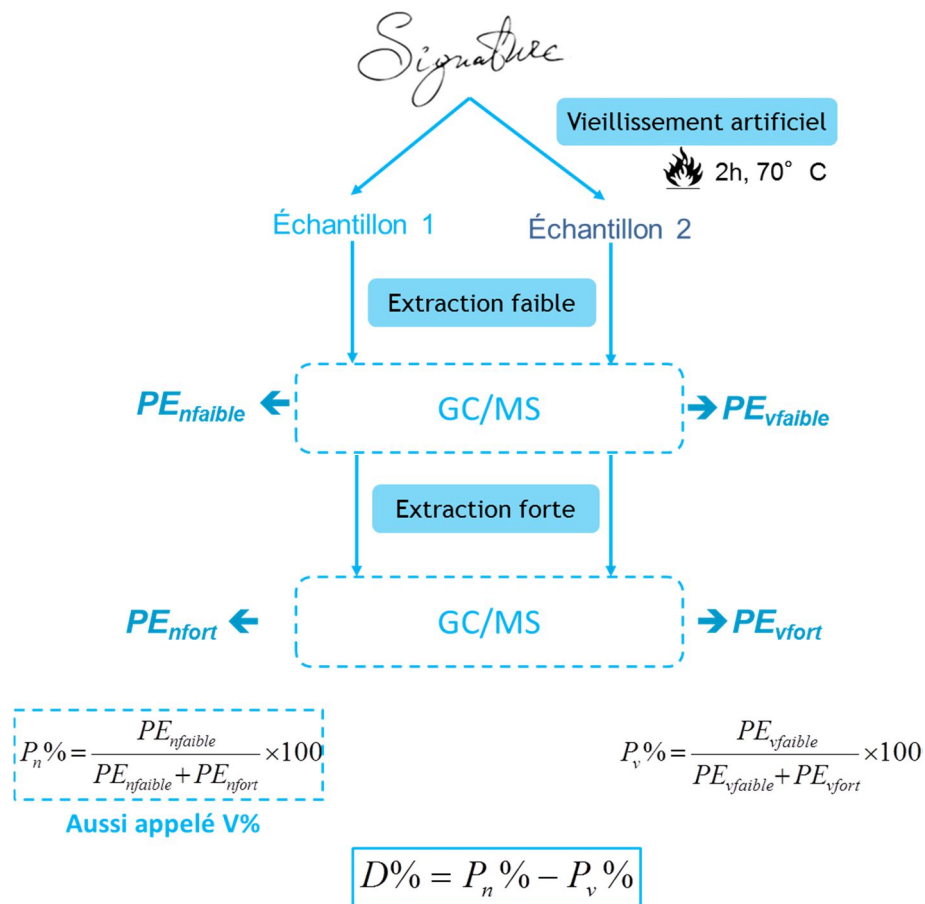
Les deux premiers procédés sont utilisés dans la pratique. Le premier a été proposé par Aginsky (méthode Extractibility, figure 2-6). En plus de l'extraction séquentielle, une étape de vieillissement artificiel est appliquée [87]. Deux échantillons sont donc prélevés, l'un d'entre eux est vieilli artificiellement puis les deux échantillons sont extraits séquentiellement dans deux solvants différents, un « faible »<sup>2</sup> et « un fort »<sup>3</sup>. Ces termes font référence à leur capacité à extraire les solvants de l'encre et supposément à dissoudre les résines [12]. Pour chaque échantillon (naturel et vieilli), un

---

<sup>1</sup> Utilisation d'un bain à sec, communication personnelle de L. Brazeau du 21.10.2010

<sup>2</sup> Différents mélanges chloroforme-chlorométhane, communication personnelles de V. Aginsky du 10.10.2010

<sup>3</sup> Chloroforme, communication personnelles de V. Aginsky du 10.10.2010



**Figure 2-6:** Schéma de la méthode Extractibility et TD-GC/MS

pourcentage d'extraction (P%) est calculé en combinant la quantité de phénoxyéthanol retrouvée après chaque extraction :

$$P\% = \frac{PE_{faible}}{PE_{faible} + PE_{fort}} \times 100 \quad \text{Équation 2-4}$$

où PE<sub>faible</sub> représente la quantité de phénoxyéthanol extraite avec le solvant faible, PE<sub>fort</sub> celle extraite par le solvant fort.

En combinant les deux pourcentages d'extraction calculés, un nouveau paramètre de vieillissement est calculé (D%). Il représente la différence entre la valeur de P% obtenue pour l'échantillon naturel (P<sub>n</sub>%) et celle obtenue pour l'échantillon vieilli artificiellement (P<sub>v</sub>%):

$$D\% = P_n\% - P_v\% \quad \text{Équation 2-5}$$

Ce paramètre permet d'estimer approximativement le taux de vieillissement par un calcul de la différence entre P<sub>n</sub> et P<sub>v</sub> sur l'axe y de la courbe de vieillissement. Si la différence calculée entre l'échantillon naturel et celui vieilli artificiellement est grande, cela signifie que l'échantillon se trouve



au début du processus de vieillissement et donc que l'encre est fraîche. Si la différence entre les deux échantillons est faible ou nulle, cela signifie que l'encre a déjà atteint un état stable (asymptote de la courbe de vieillissement), et aucune information ne peut être donnée (voir chapitre 2.2.3).

La deuxième méthode a été proposée par Bögler et al. [4, 16, 17, 37, 116] (Méthode TD-GC/MS). Elle utilise un mode d'extraction différent, la thermodésorption avec concentration par cryogénie [36, 116]. Cette technique d'extraction permet d'extraire les composés volatiles par chaleur et passage d'un flux d'Hélium et nécessite une manipulation de l'échantillon plus simple que la méthode Extractibility. Une extraction séquentielle est également appliquée, non pas avec des solvants différents, mais à des températures de désorption différentes: 90°C, extraction faible et 200°C, extraction forte<sup>1</sup>. Les composés sont dérivatisés in situ avant d'être séparés par chromatographie [4, 16]. A l'aide des quantités de phénoxyéthanol extraites aux deux températures (PE<sub>90</sub> à 90°C et PE<sub>200</sub> à 200°C), un paramètre de vieillissement similaire au P% proposé par Aginsky (équation 2-4) est calculé, il se nomme V%. Plusieurs mesures sont effectuées sur la même entrée d'encre à des intervalles de temps différents.

$$V\% = \frac{PE_{90}}{PE_{90} + PE_{200}} \times 100 \quad \text{Équation 2-6}$$

#### D. VALIDATION

Bien que certaines méthodes soient utilisées dans la résolution de cas pratiques, certaines informations ne sont pas reportées dans la littérature, dont un certain nombre de critères de validation reconnus comme étant particulièrement importants pour l'acquisition de données qui seront utilisées au tribunal [46, 117, 118]. Cette étape de validation est essentielle, mais nécessite beaucoup de temps.

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. Les différents critères existants sont listés ci-dessous. Pour chaque critère, les connaissances disponibles en regard des méthodes analytiques publiées dans des revues scientifiques et développées dans le chapitre précédent sont exposées dans le Tableau 2-1. La méthode de Kretschmer [106, 107] étant controversée, elle n'est pas considérée comme une méthode de datation fiable et n'est pas discutée ici. La méthode utilisée par le BKA de Wiesbaden n'a été exposée qu'au travers de présentations ; elle n'est donc également pas considérée.

---

<sup>1</sup> Communication personnelle du LKA Munich, documents de validation de la méthode.

- **spécificité** [118, 119] : Détermine si la méthode est capable d'analyser ce que l'on recherche de manière correcte. Les méthodes présentées sont jugées spécifiques, elles ont, en effet, été appliquées sur un grand nombre d'échantillons de stylos à bille de différentes compositions et sont capables d'analyser les solvants de l'encre et notamment d'identifier le phénoxyéthanol (molécule cible).

- **limites d'applicabilité de la méthode**: Cela revient à déterminer dans quel intervalle de concentration de l'échantillon la méthode testée peut être appliquée de manière reproductible. Dans cette catégorie il existe différents critères qui peuvent être estimés : Les **limites de détection et quantification** (sensibilité) déterminent la plus petite quantité que l'on peut détecter (LoD) et que l'on peut quantifier (LoQ) [118]. **L'intervalle de mesure** permet de déterminer la concentration minimale et maximale pour lesquelles la méthode permet de donner des résultats fiables et précis [119]. La **linéarité** permet d'évaluer la capacité de la méthode à obtenir une réponse directement proportionnelle à la concentration de l'échantillon [119].

- **l'erreur de mesure** Elle contient l'erreur aléatoire (précision) et l'erreur systématique (exactitude, biais ou justesse). L'exactitude permet de déterminer l'adéquation entre la valeur que l'on trouve avec la méthode analytique utilisée et la valeur de référence qui peut être acceptée [119]. Elle peut être déterminée par l'analyse d'un échantillon de référence dont la concentration est connue. Dans le cadre de la datation, cet échantillon reviendrait à être un trait dont la quantité de phénoxyéthanol est connue. De tels échantillons sont impossibles à obtenir. La **précision** est plus facile à déterminer, elle consiste à la mesure de l'erreur aléatoire sur les résultats, c'est-à-dire la variabilité des résultats [118, 119]. C'est l'un des points les plus importants de la validation d'une méthode, spécialement lorsqu'elle est appliquée à des cas pratiques. Il y a trois niveaux de précision que l'on peut mesurer, la **répétabilité** qui consiste à mesurer la variabilité sur les résultats d'une machine, manipulée par un seul opérateur dans un intervalle de temps court [118, 119]. La **fidélité intermédiaire** qui revient à mesurer la variabilité lorsqu'on utilise plusieurs machines ou plusieurs opérateurs, sur un période plus étendue. Finalement la **reproductibilité** est définie ici comme la variation entre laboratoires. Cette dernière n'est pas forcément nécessaire, mais fortement conseillée surtout si la méthode a pour but d'être utilisée dans différents laboratoires.

- **La robustesse**[119] : est un critère particulièrement important quand la méthode doit être utilisée par plusieurs opérateurs et/ou sur plusieurs instruments différents. Elle détermine les étapes critiques de la méthode et sa sensibilité aux changements ou aux 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.

Finalement, il est important que les méthodes soient régulièrement **testées à l'aveugle**, [46] tant au niveau interne qu'externe, afin de s'assurer que les procédures et résultats obtenus soient correctes dans des conditions réalistes. 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

**Tableau 2-1:** Critères de validation connus en fonction des méthodes SLR, Extractibility et TD-GC/MS.

Paramètres de validation	Méthode SLR	Méthode extractibility	Méthode TD-GC/MS
Spécificité	Oui [5, 6]	Oui [5, 6]	Oui [4]
LOD	N.A.	N.A.	0.40ng [4]
LOQ	N.A.	N.A.	1.00ng [4]
Intervalle de travail /linéarité	0.05ng/µl – 5.00ng/µl au moins [2]	N.A.	1.00-25.00 ng [16]
Répétabilité	N.A.	N.A.	13% (liquide de contrôle) [16]
Fidélité intermédiaire	N.A.	N.A.	N.A.
Reproductibilité interlaboratoire	Méthode reproduite avec modifications par le service des douanes canadienne [2, 3]	N.A.	En cours depuis 2004 au sein du groupe International de coopération pour la datation d'encre (InCID)
Robustesse	N.A.	Méthode compliquée contenant beaucoup d'étapes pouvant amener à des erreurs [1]	Échantillonnage Étape désorption à 90°C [4, 16]
Tests à l'aveugle	N.A.	un test inter-laboratoire effectué en 1995, 2001 <sup>1</sup> et 2011[15]	2013 et 2017 (données non publiées) <sup>2</sup>

<sup>1</sup> : <http://documentdating.com/page/ink-dating>, dernière vue le 07.02.2017

<sup>2</sup> : Réunions du sous-groupe de l'INCID lors des conférences de l'European document examiner working group (EDEWG), Ankara 2014 et Franckfort 2016.

N.A. : information indisponible

valables pour des échantillons réels et s'assurer régulièrement que la méthode soit toujours exacte. Ce type de tests devrait de plus être répété régulièrement. Ce point est extrêmement important en science forensique, car l'historique des pièces analysées n'est pratiquement jamais connue. C'est particulièrement le cas en datation puisque qu'un grand nombre de facteurs influencent le vieillissement en plus du temps.

#### E. CRITÈRES POUR LES PARAMÈTRES DE VIEILLISSEMENT

Il est impossible de détacher une méthode analytique du paramètre de vieillissement qui lui est attaché. Ainsi les méthodes du SLR, Extractibility et TD-GC/MS possèdent chacune un paramètre de vieillissement qui lui est propre, le R %, D % et V %. Ces paramètres doivent également être étudiés avec grand soin pour déterminer leurs aptitudes à dater une encre. Plusieurs critères servent à évaluer les paramètres de vieillissement, ils correspondent en définitive aux critères de validation des méthodes analytiques [7, 119]. Les données connues pour les trois paramètres de vieillissement publiés sont exposés dans le tableau 2-2.

Ainsi, **la spécificité du paramètre de vieillissement** est sa capacité à exprimer une dynamique en fonction du temps (**détection d'un vieillissement**). Cette dynamique doit être mathématiquement monotone pour permettre de déterminer un âge. C'est-à-dire que le vieillissement peut-être un phénomène décroissant ou croissant, mais il ne peut pas être les deux en même temps, sinon la détermination de l'âge devient impossible. Généralement seul ce critère est présenté dans les études de vieillissement [30-32, 38, 39, 41-44, 59, 61, 62, 105-107].

**La limite d'applicabilité** regroupe l'intervalle de temps pendant lequel un vieillissement est visible (**longueur du vieillissement**) et le nombre d'encres de stylos à bille pour lequel le paramètre est mesurable (**universalité**). Dans le premier cas, l'intervalle doit être le plus long possible puisque la plupart des cas pratiques ont plusieurs semaines, voir plusieurs mois, lorsqu'ils arrivent aux mains des experts. Dans le second cas, le paramètre de vieillissement doit pouvoir être appliqué sur le maximum d'encres possible puisque l'encre source n'est que très rarement connue.

**La répétabilité** des paramètres de vieillissement, est une étape clé de l'évaluation des paramètres de vieillissement. Elle doit être étudiée aussi bien au niveau du trait d'encre (plusieurs analyses d'un même trait), de plusieurs traits d'encre (analyse de plusieurs traits de même encre et même âge) et également sur les cinétiques de vieillissement observées (échantillons de différents âges d'une même encre analysés plusieurs fois dans le temps).

Finalement, **la robustesse** est comprise ici comme l'étude du comportement des paramètres de vieillissement en fonction des différents facteurs qui influencent le vieillissement de l'encre, c'est-

**Tableau 2-2:** Critères de validation connus en fonction des paramètres de vieillissement R %, D % et V %.

Paramètres de validation	R %	D %	V %
Détection d'un vieillissement	Oui [1-3] (données théoriques illustrées)	Oui [1, 5, 6] (données théoriques illustrées)	Oui [4]
Longueur du vieillissement	< 18 mois [2] Selon le modèle d'interprétation	< 24 mois [5] Selon le modèle d'interprétation	< 6 mois [4] Selon le modèle d'interprétation
Universalité	Toutes encres ayant du PE <sup>1</sup>	Toutes encres ayant du PE <sup>1</sup>	Toutes encres ayant du PE <sup>1</sup>
Répétabilité	N.A.	N.A.	N.A.
Robustesse	Différences selon la composition [2, 3, 5, 6] Robuste à l'ESDA [15] Robuste au support [12]	Différences selon la composition [5, 6, 12] Robuste à l'ESDA [15] Robuste au support [12]	Différences selon : - la composition [4] - le support à t=0 [4]

<sup>1</sup> : 80 à 94% des stylos à bille selon une étude [3, 17-19]

N.A. : information indisponible

à-dire la composition initiale, le support et les conditions environnementales. Cela a été présenté dans le chapitre 2-2-1.

Peu de données brutes sont reportées dans les publications concernant les paramètres de vieillissement utilisés par les méthodes de datation. D'ailleurs, plusieurs des courbes de vieillissement illustrées sont en réalité des courbes théoriques [12, 29, 106, 107], ce qui ne permet pas de démontrer la réelle capacité des paramètres à exprimer un vieillissement de manière fiable.

### 2.2.3. MODÈLES D'INTERPRÉTATIONS

Parallèlement à la méthode analytique, des modèles d'interprétation ont été mis en place pour permettre d'inférer l'âge d'une entrée d'encre de question par rapport à la valeur analytique mesurée. Ces modèles ne permettent pas d'inférer un âge précis car les courbes de vieillissement varient les

unes des autres en fonction de la composition de l'encre [1, 4, 6, 19, 39, 78]. Ils permettent uniquement de déterminer un âge maximal, ou de déterminer si l'encre est « fraîche », la définition étant donnée par le modèle d'interprétation utilisé. Cependant même là, les experts se contredisent. Si certains affirment pouvoir dater jusqu'à 24 mois ou plus [5, 6, 106, 107], d'autres affirment qu'il est impossible de conclure qu'une encre est antidatée au-delà de 6 mois [7, 16]. Actuellement, quatre modèles ont été proposés pour interpréter l'âge d'une entrée d'encre de question.

#### A. SEUILS SUR LES PARAMÈTRES DE VIEILISSEMENTS

Le premier modèle proposé est le modèle des seuils de décision. Il nécessite au minimum une analyse de l'entrée d'encre de question. Au niveau de l'interprétation, ces seuils représentent l'âge maximum que peut avoir l'entrée d'encre analysée [4-6, 12]. Plusieurs méthodes exposées dans le chapitre précédent possèdent un ou plusieurs seuils établis pour interpréter les valeurs analytiques observées. Il existe donc des seuils pour les paramètres R % (méthodes SLR ; tableau 2-3), D % (méthode Extractibility, tableau 2-4) et V % (méthode TD-GC/MS, tableau 2-5). Le principe de ce modèle est le suivant : si la valeur obtenue pour R % est supérieure à 50% avec la méthode LLE-GC/MS' (méthode canadienne), l'entrée d'encre en question a moins de 150 jours [2, 3].

L'algorithme utilisé pour la définition des seuils n'est pas toujours expliqué. Seuls les seuils proposés par Aginsky sont détaillés dans la littérature [5, 6]. Ainsi, plusieurs entrées d'encre d'un certain âge (6 mois dans l'exemple ci-dessus) 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 [6]. Cette technique a également été appliquée pour la détermination des seuils proposés pour le V % [4]. Il est à noter cependant que ces derniers ont été déterminés sur des analyses n'utilisant pas de dérivation et utilisant une température de 70°C pour la première désorption, ils ne sont donc pas valables pour la méthode appliquée actuellement (90°C et dérivation in situ [16]). Pour les seuils déterminés par Brazeau et Gaudreau, le procédé utilisé n'est pas détaillé.

**Tableau 2-3** : Seuils relatifs au paramètre R % pour les méthodes LLE-GC/MS.

R %	Signification	Méthode (Références)
>20 :	l'encre vieillit toujours, donc fraîche	Aginsky [2, 12]
>50 :	l'encre a moins de 150 jours	Brazeau et Gaudreau [2, 3]
>25 :	l'encre a moins de 300 jours	
>35 :	l'encre a moins de 18 mois	Aginsky & Gaudreau[2]

**Tableau 2-4:** seuils du V % et du test de Neumann relatifs à la méthode TD-GC/MS.

Valeur	Signification	Critère (Références)
>25	l'encre à moins de 2 mois	Seuils V % [4]
>10	l'encre à moins de 3-4 mois	
<10	Aucune conclusion possible	
Tendance	L'encre à moins de 6 mois	Test Neumann : [7]

Ce modèle de seuil a fait l'objet de plusieurs critiques [7, 120]. La première concerne l'échantillonnage utilisé pour leur définition et plus particulièrement sa représentativité en regard de du marché des encres. La deuxième se place à un niveau plus fondamental, l'interprétation sous la forme de seuils « frais / vieux » est un modèle extrêmement rigide qui néglige la possibilité de faux positifs et ne tient pas compte de la notion de contexte et d'hypothèses relatifs à l'affaire. Dans le premier cas, cette limitation est scientifiquement problématique puisqu'elle néglige les valeurs extrêmes, fragilise la validité et fiabilité du modèle interprétatif et laisse le scientifique démuni lorsque de telles données apparaissent. Ces valeurs ne sont pas à négliger puisque les modèles actuels ne prennent pas en compte les facteurs d'influences. Ce problème de valeur extrême est d'autant plus

**Tableau 2-5:** Seuils relatifs au paramètre D % calculé dans le cadre de la méthode Extractibility.

D %	Signification	Méthode (Références)
>15 :	L'encre a moins de 8 mois	Aginsky 1996 [12]
<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 [6]
>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	

sensible que souvent une seule analyse est effectuée et les erreurs analytiques peuvent être un problème additionnel.

## B. TEST STATISTIQUE DE TENDANCE

Le deuxième modèle proposé est préconisé pour interpréter plus adéquatement les V % (méthode LLE-GC/MS). 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 jours d'intervalle (toutes les 2 semaines pendant deux mois, par exemple  $n \approx 5$ ) [7, 16]. Pour ce faire, le test statistique de Neumann est utilisé [121]

$$PG = \frac{1}{(n-1) \cdot \sigma^2} \sum_{i=1}^{n-1} (x_i - x_{i+1})^2 \quad \text{Équation 2-7}$$

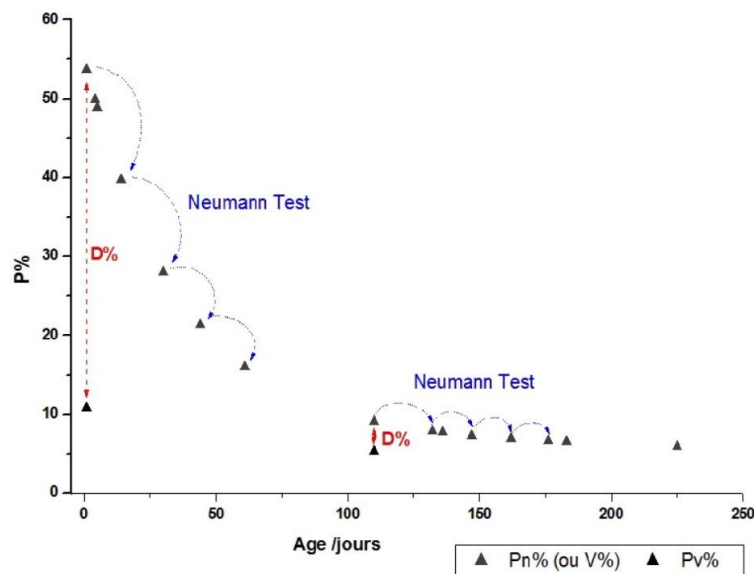
, où  $n$  représente le nombre d'observations,  $x_i$  est la  $i^{\text{ème}}$  observation ordonnée dans le temps et  $\sigma$  est la déviation standard sur l'ensemble des observations.

Afin de déterminer la présence d'une tendance, il convient de comparer la valeur de PG avec la valeur théorique d'intervalle de confiance ( $p$ ) voulu,  $W_{(p,n)}$ , contenue dans une table. Si la valeur PG est plus petite que la valeur théorique  $W_{(p,n)}$ , alors les observations montrent une tendance dans le temps, l'encre de question à moins de 6 mois [7] (tableau 2-5). Cette méthode reprend, en définitive, le principe du D % d'Aginsky, mais détermine le vieillissement sur un nombre plus important de mesures basées sur un vieillissement naturel d'environ deux mois. Ceci a pour conséquence d'augmenter le temps d'expertise de quelques jours à 2-3 mois. Néanmoins, l'utilisation de plusieurs mesures limite le risque d'erreurs expérimentales et s'affranchit de l'utilisation du vieillissement artificiel. De plus, étant basé sur un calcul de tendance, ce modèle, originellement proposé pour l'interprétation du V %, peut être appliqué à toutes les courbes de vieillissement (Figure 2-7).

Du point de vue de la méthode en elle-même, quelques remarques peuvent être formulées. Le modèle de Neumann est un modèle de calcul de tendance qui devrait être appliqué à 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 « tendance/ aucune tendance » qui détermine un âge maximal. Les critiques formulées pour les seuils de décision restent donc valables.





**Figure 2-7:** Courbes de vieillissement théorique et utilisation du paramètre D % et du test de Neumann.

### C. CALCUL DU TEMPS DE DEMI-VIE

Ce modèle [78, 114] nécessite, comme le test de Neumann, la mesure de l'encre de question à différents jours d'intervalle ( $t_0, t_0+t_1, t_0+t_2, \dots, t_0+t_n$ )<sup>1</sup>. La mesure de ces différents échantillons permet l'estimation du paramètre  $\lambda$  par l'application d'une régression exponentielle au paramètre de vieillissement ( $Pv$ ) :

$$Pv = A_0 \times e^{-\lambda t} \quad \text{Équation 2-8}$$

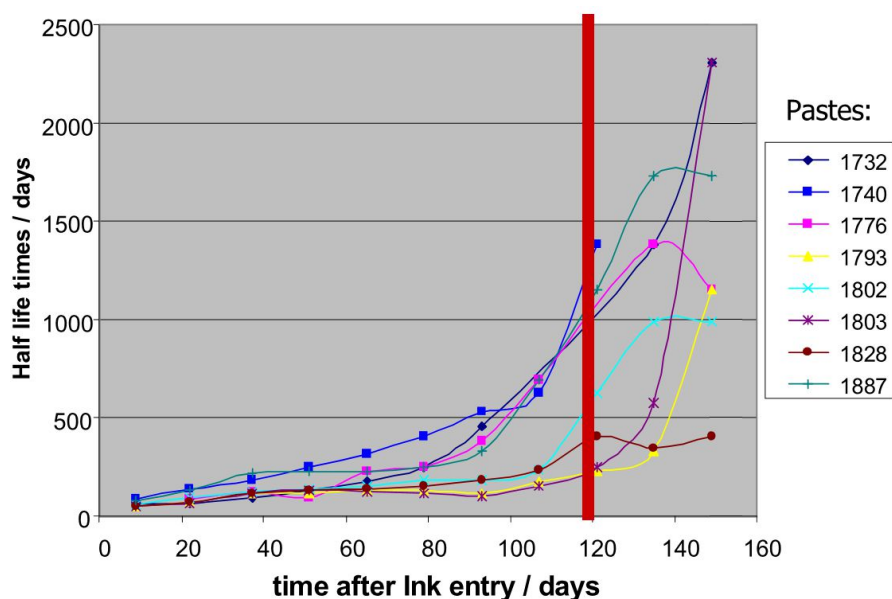
Par le calcul :

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

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

$$T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad \text{Équation 2-10}$$

<sup>1</sup> Communication personnelle avec Dr. D. Kirsch



**Figure 2-8:** Courbes représentant les temps de demi-vie en fonction de l'âge de l'entrée d'encre, cinq mesures prises en compte ; cette figure est tirée de [10]

Le concept derrière ce modèle est que plus l'entrée d'encre est fraîche, plus le temps de demi-vie est court. À partir d'un âge critique, le temps de demi-vie calculé augmente de manière drastique et peut devenir négatif quand les mesures sont très variables. Ce phénomène correspond au moment où la courbe de vieillissement se stabilise (Figure 2-8) et il est alors difficile de détecter un vieillissement de l'échantillon.

Cette méthode part du principe que le séchage du solvant est dû à deux processus qui agissent de manière exponentielle. Ce calcul permettrait de déterminer à quel moment le premier processus prend fin<sup>1</sup> en se basant sur le calcul de cinétique du premier ordre.

Ce modèle est encore au stade expérimental, aucun seuil n'a été communiqué pour définir à quel moment le « premier processus de séchage » prend fin et il n'a fait l'objet d'aucune publication [10, 45]. Finalement, par rapport aux deux modèles précédemment présentés, ce modèle n'apporte pas de plus-value réelle quant aux critiques avancées. Il s'agit plutôt d'un nouveau moyen pour situer approximativement l'échantillon de question sur la courbe de vieillissement (pente de la courbe). Comme pour le test de Neumann, ce modèle est applicable à toute courbe présentant un comportement exponentiel.

<sup>1</sup> Communication personnelle avec Dr. D. Kirsch

#### D. RAPPORT DE VRAISEMBLANCE

Un modèle basé sur le calcul du rapport de vraisemblance (likelihood ratio, LR) a également été proposé [120] et pourrait être la solution au problème de rigidité du modèle des seuils de décision :

$$LR = \frac{P(PV|H_p, I)}{P(PV|H_d, I)} \quad \text{Équation 2-11}$$

Ce calcul permet de déterminer la probabilité d'observer le résultat analytique ( $PV$ ) selon deux hypothèses, celle du procureur qui est l'hypothèse de l'accusation ( $H_p$ ), et celle de la défense ( $H_d$ ) en tenant compte du contexte du cas ( $I$ ) [122-125]. Les hypothèses sont, dans le cadre de la datation, des allégations d'âges différentes :

**$H_p$  ou  $t_1$**  : Le document est antidaté, son âge correspond à l'intervalle de temps entre l'âge de la contrefaçon supposée et l'analyse

**$H_d$  ou  $t_2$**  : Le document est authentique, son âge correspond à l'intervalle entre la date inscrite sur le document et l'analyse.

$t_1$  est toujours plus jeune que  $t_2$ .

Ce modèle est une approche probabiliste qui permet de considérer l'incertitude liée au résultat et à sa signification dans le contexte du cas [124, 126]. Le rapport obtenu permet d'estimer la force de la preuve et le degré de confiance qui peut être exprimé dans la conclusion. Une échelle verbale [127] est, d'ailleurs, souvent utilisée pour traduire le chiffre obtenu en une conclusion compréhensible. Par exemple :

*« si le rapport de vraisemblance est entre 10 et 100, l'observation soutient l'hypothèse  $H_p$  plutôt que  $H_d$ , le soutien est qualifié de modéré. »*[Marquis et. al [127], Tableau 1]

Si le rapport était plus haut, le degré de confiance serait plus élevé, s'il était en dessous de 1, l'hypothèse  $H_d$  serait soutenue plutôt que  $H_p$ .

Récemment, ce modèle a été testé sur les données publiées pour le paramètre de vieillissement  $D$  % (méthode Extractibility) ou sur des données théoriques [7, 120]. Il a également été utilisé pour interpréter les données d'autres domaines de datation, tels que les résidus de tirs, les traces digitales et l'âge de la personne [128-131]. Plusieurs de ces travaux ont utilisés les densités de probabilités ( $f(x)$ ) pour l'estimation de la probabilité d'observer le résultat selon l'hypothèse [120, 132]:

$$P(PV|t_1) = f(PV|\mu_{t_1}, \sigma_{t_1}^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{t_1}^2}} \cdot \exp\left[-\frac{(PV - \mu_{t_1})^2}{2\sigma_{t_1}^2}\right] \quad \text{Équation 2-12}$$

Où  $\mu_{t_1}$  correspond à la moyenne du paramètre de vieillissement ( $PV$ ) mesuré pour l'âge  $t_1$  dans une population de référence ou pour un spécimen donné, et  $\sigma_{t_1}^2$  à sa variance.

L'utilisation de ces densités de probabilités modifie le rapport de vraisemblance de la manière suivante :

$$LR = \frac{f(PV|\mu_{t_1}, \sigma_{t_1}^2)}{f(PV|\mu_{t_2}, \sigma_{t_2}^2)} \quad \text{Équation 2-13}$$

Le problème de ce modèle, dans le cadre de la datation de l'encre, est qu'il est très rare de connaître l'instrument scripturant à l'origine du trait de question et les conditions sont toujours différentes d'un cas à l'autre. Ainsi, l'entièreté des encres pouvant être à l'origine de l'entrée d'encre devrait être considérée pour l'estimation de la moyenne et de la variance du paramètre de vieillissement, et ce, pour les âges et les conditions spécifiques au cas de question. Cela prendrait donc un temps considérable et serait difficile, voire impossible, à réaliser en pratique. Une solution a été proposée par Gallidabino et al. [132, 133] sous la forme de l'utilisation de modèles de régression pour extrapoler les valeurs de moyenne et de variance à partir des études de vieillissement effectuées au préalable sur le paramètre de vieillissement. Un tel modèle, n'a pour l'heure pas encore été testé sur les encres.

L'approche du rapport de vraisemblance est donc un modèle probabiliste qui pourrait être la solution aux critiques attachées au modèle des seuils. 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 réelles.



### 3. OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

Ce travail a pour but d'élargir les connaissances fondamentales sur les processus de vieillissement des solvants d'encres de stylo à bille, ainsi que sur le potentiel des méthodes de datation proposées dans la littérature au travers de trois objectifs.

#### **1 : L'évaluation et la validation de deux méthodes de datation des encres basées sur l'analyse des solvants (méthode LLE-GC/MS et TD-GC/MS)**

Cet objectif est basé sur l'hypothèse que les méthodes de datation proposées dans la littérature peuvent être reproduites et validées dans un autre laboratoire. Il vise notamment à acquérir des données qui le démontrent. Deux méthodes ont été sélectionnées ; la méthode de la TD-GC/MS développée par Bügler et al. [4, 16, 17] a été tout d'abord évaluée et les résultats sont présentés dans le chapitre 4 [14]. En parallèle, la méthode développée par le Dr. V. Aginsky puis adaptée par le service des douanes canadiennes (méthode LLE-GC/MS) [2, 3, 12] a également été reproduite et évaluée. Bien que destructive, l'extraction liquide proposée présente des avantages de répétabilité et de sensibilité. Les résultats sont présentés dans le chapitre 5 [11]. Ces deux méthodes ont été choisies car elles étaient déjà utilisées dans plusieurs laboratoires (méthode LLE-GC/MS) [2] ou étaient en voie de l'être (méthode TD-GC/MS).

#### **2 : L'étude et le développement des paramètres de vieillissement**

Cet objectif vise à acquérir les données fondamentales sur le vieillissement des solvants et plus particulièrement du phénoxyéthanol. Partant des deux méthodes développées dans l'objectif précédent, les paramètres de vieillissement proposés dans la littérature ont en premier lieu été étudiés dans le temps :

- La quantité de phénoxyéthanol
- Le V % proposé pour la méthode de la TD-GC/MS (Équation 2-6)
- Le R % proposé pour la méthode du SLR (Équation 2-3)

Ainsi trois encres ont été étudiées sur une période de quelques mois et sous différents facteurs d'influence (différents stockages, pressions, et supports). Ces résultats sont présentés dans les chapitres 4 et 5 [11, 14].

Dans un deuxième temps, de nouveaux paramètres de vieillissement ont été développés en complément du R% pour la méthode du SLR, en fonction des paramètres qui existaient déjà et qui ont

été exposés dans l'état de l'art (comme le RPA). Ils ont été testés selon les critères de validation exposés dans le chapitre précédent et peuvent être traduits par leur capacité à :

- Montrer un vieillissement
- Vieillir sur un intervalle de temps raisonnable
- Être mesurables sur une grande quantité d'encre
- Être répétables (cinétique de vieillissement et valeurs)
- Être robustes.

Seuls les paramètres les plus prometteurs ont été évalués sur l'entièreté des critères ci-dessus (quatre paramètres). Les résultats sont présentés pour sept paramètres de vieillissement dans les chapitres 5 et 6 [9, 11].

### **3 : Le développement et l'évaluation de modèles d'interprétation pour estimer l'âge d'une entrée d'encre**

Cet objectif vise à développer des modèles d'interprétation fiables qui puissent être appliqués en pratique. Dans un premier temps, les modèles d'interprétation proposés pour les méthodes SLR (seuils de décision) et TD-GC/MS (tests de tendance) ont été évalués sur les données expérimentales acquises pour les paramètres R % et V %, c-à-d. pour les paramètres pour lesquels ils avaient été développés. Leur capacité à estimer correctement l'âge d'un trait d'encre a été évaluée. Ces données sont exposées dans les chapitres 4 et 5 [11, 14].

Dans un second temps, les données d'une population de vingt-cinq encres ont été utilisées pour développer et évaluer trois types de modèle d'interprétation des données :

- Les seuils de décisions
- Les tests de tendances
- Le rapport de vraisemblance

Sur la base des résultats obtenus au travers des objectifs précédents, trois paramètres de vieillissement ont été sélectionnés pour cette partie. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux de la littérature, lorsque ceux-ci étaient disponibles, et sont présentés dans le chapitre 7 [8].

Ces différents objectifs devraient permettre, dans un premier temps, d'acquérir une meilleure compréhension du processus mis en place pour dater une encre. Deuxièmement, cela devrait permettre une évaluation comparative des méthodes qui sont actuellement utilisées en pratique, des paramètres de vieillissement et des différents modèles d'interprétation. Finalement, cela devrait mettre en évidence les forces et les faiblesses de chaque méthode et paramètre étudiés et de proposer

des améliorations et un cadre dans lequel les méthodes de datation pourront être utilisées de manière fiable.

Pour le bon déroulement du travail et afin d'avoir accès aux ressources nécessaires, des collaborations ont été mises en place avec le Dr. Jürgen Bügler du *Landeskriminalamt* (LKA) de Munich (D), qui a développé la méthode utilisant la TD-GC/MS, et avec le Dr. Dieter Kirsch du *Bundeskriminalamt* (BKA) à Wiesbaden (D) pour l'utilisation d'un système de TD-GC/MS du même type que celui utilisé par le LKA Munich. De plus, les participations régulières aux réunions du groupe *International Collaboration for Ink Dating* (InCID) ont permis des contacts réguliers avec d'autres institutions qui développent des méthodes de datation, entre autres, Luc Brazeau de l'Agence des services frontaliers du Canada qui a adapté la méthode LLE-GC/MS. Ce groupe d'experts, mis en place par le Dr. J. Bügler, a pour but de collaborer sur les questions de datation de l'encre et de travailler à la mise en place de la méthode utilisant la TD-GC/MS. Elle fait partie de l'*European Document Examiner Working Group* (EDEWG)<sup>1</sup>, lui-même faisant partie de l'*European Network of Forensic Sciences Institute* (ENFSI)<sup>2</sup>.

Les encres principalement utilisées pour ce travail ont été fournies par le LKA Munich, qui possède une vaste collection de stylos à bille [48] et qui a mesuré le vieillissement de l'encre de plusieurs d'entre eux [4, 17]. Pour la validation des méthodes et l'étude des facteurs influençant le vieillissement, trois encres ont été choisies parce qu'elles possèdent des cinétiques de vieillissement représentatives des encres de la base de données munichoise. Selon la classification définie par Bügler [4], l'encre 1892 vieillit rapidement (fast ageing), l'encre 1774 vieillit lentement (slow ageing) et la dernière a un comportement intermédiaire (encre 1688). L'analyse de ces trois encres permet de prendre en compte les différentes cinétiques de vieillissement des encres pour l'évaluation des méthodes. De plus, elles sont utilisées dans le cadre du projet d'harmonisation de la méthode utilisant la TD-GC/MS au niveau européen (InCID), elles ont donc été analysées par plusieurs laboratoires.

En plus de l'analyse de ces trois encres, vingt-cinq autres encres également fournies par le LKA ont été analysées pour l'évaluation et le développement des modèles d'interprétation. Ces encres ont été choisies pour leur représentativité en matière de vieillissement. Elles ont toutes été analysées à l'aide de la méthode C (TD-GC/MS) par le LKA Munich [4].

Toutes les entrées d'encres ont été faites sous forme de traits datés. Tous les traits étaient à au moins 3 cm les uns des autres pour éviter toutes contaminations croisées [19, 38]. Et les feuilles

---

<sup>1</sup> <http://www.enfsi.eu/about-enfsi/structure/working-groups/documents>, dernière visite, le 07.11.2016

<sup>2</sup> <http://www.enfsi.eu/>, dernière visite le 07.11.2016



## Objectifs de la recherche

étaient stockées dans des classeurs avec, entre chaque feuille contenant des traits, deux feuilles blanches intercalaires. Les classeurs ont été principalement stockés dans une armoire climatique à un environnement constant de 20 °C, 55 % d'humidité et dans un laboratoire climatisé à  $23 \pm 1$  °C. Dans les deux cas, l'exposition à la lumière était limitée.

## 4. DÉVELOPPEMENT ET ÉVALUATION DE LA MÉTHODE UTILISANT L'EXTRACTION SEQUENTIELLE PAR THERMODÉSORPTION

Ce chapitre se base sur les résultats exposés dans l'article :

A. Koenig, J. Bügler, D. Kirsch, F. Köhler, C. Weyermann, Ink dating using thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry: comparison of results obtained in two laboratories. *Journal of forensic sciences* 60 (s1) (2015) s152-s161. (Annexe 1)

Ce chapitre évalue la méthode proposée par Bügler et al. [4] (*méthode TD-GC/MS* exposée dans le chapitre 2.2.2.C) et son paramètre V % (équation 2-6). La méthode de datation par thermodésorption implémentée à Munich a été reproduite dans un autre laboratoire possédant exactement le même appareillage, le Bundeskriminalamt (BKA) de Wiesbaden.

Cet article a permis :

- La détermination de la répétabilité et reproductibilité de la méthode TD-GC/MS
- L'évaluation du paramètre de vieillissement V % en regard de conditions de stockages différentes
- L'évaluation du modèle d'interprétation sur les données acquises
- Le développement d'un nouveau test de tendance pour interpréter les données dans une perspective légale.

### 4.1. LIMITES D'APPLICABILITÉ DE LA MÉTHODE

Une fois la méthode mise en place, les limites d'applicabilité ont été évaluées. La limite de quantification (LOQ) était différente selon la méthode utilisée pour la déterminer. En effet le software BEN (calculs selon la norme DIN 32645) donnait une LOQ 4 à 5 fois plus élevée que la méthode du rapport signal/ bruit qui, elle, se situait à 1ng. Comme certaines encres atteignaient rapidement la limite préconisée par BEN, c'est la LOQ de la seconde méthode qui a été préconisée. Ainsi la méthode a montré qu'elle pouvait être utilisée de manière fiable entre 1 et 50ng de phénoxyéthanol. La calibration ayant été effectuée à deux reprises pendant l'étude, il a aussi été démontré que la réponse de l'appareil pouvait varier. La LOQ restait similaire, mais la zone de linéarité pouvait changer selon les

**Tableau 4-1:** Quantité de PE-TMS et déviation standard relative (RSD) calculées sur 3 réplicas de l'encre 1688 à une température de désorption de 90 et 200°C ainsi que pour le paramètre V%. Les résultats obtenus pour la solution de contrôle sont également reportés pour les deux désorptions et pour le rapport de normalisation entre le PE-TMS et l'hexadécane. [14]

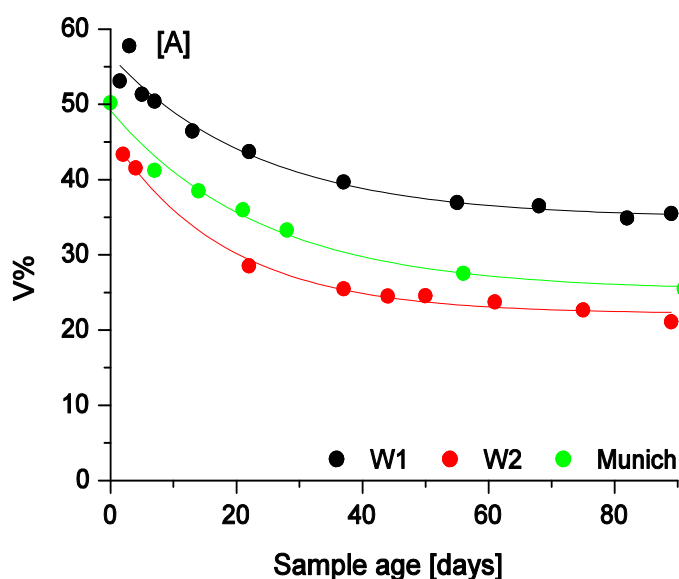
Échantillon	moyenne ± déviation standard (n=3) (RSD %)		
	PE-TMS( 90°C) [ng/cm]	PE-TMS (200°C) [ng/cm]	V%
encre de 2 jours	16.71 ± 1.74 (10.75 %)	16.81 ± 1.15 (6.86 %)	48.97 ± 2.42 (4.93 %)
encre de 44 jours	2.81 ± 0.12 (4.18 %)	6.52 ± 0.24 (3.65 %)	31.84 ± 0.45 (1.50 %)
encre de 89 jours	2.28 ± 0.29 (12.94 %)	6.29 ± 0.53 (8.44 %)	26.51 ± 0.85 (3.20 %)
échantillon de contrôle	10.96 ± 0.92 (8.39 %)	9.90 ± 0.64 (11.31 %)	3.21 ± 0.041 (1.24 %)

<sup>1</sup>: ratio PE\_TMS/hexadécane

calibrations, ainsi pour la seconde elle s'arrêtait à 40ng. Mais ces résultats correspondaient à ceux obtenus par Munich.

#### 4.2. RÉPÉTABILITÉ ET REPRODUCTIBILITÉ

L'évaluation de la répétabilité de la méthode a été effectuée à l'aide de l'analyse de trois échantillons d'une solution liquide contenant une quantité connue de phénoxyéthanol (PE-TMS) et d'hexadécane (solution de contrôle) et de plusieurs entrées d'encre d'âges différents (2, 44, 87 jours). Les résultats ont montrés que la réponse de l'instrument présentait une variabilité comprise entre 8 et 12 % sur les quantités de PE brutes extraites aux deux températures d'extraction (90° et 200°C) dans la solution de contrôle (Tableau 4-1). Cette variabilité pouvait être diminuée par le calcul de rapport entre les aires de PE-TMS et d'hexadécane (solution de contrôle). La méthode présentait une variabilité comprise entre 3 et 13 % lorsque des échantillons d'encre étaient considérés aux deux températures, le calcul du V%(encres) permettait de diminuer la RSD en dessous de 5 % (Tableau 4-1). Ainsi les mesures effectuées sur une courte période de temps étaient répétables. Et le paramètre de vieillissement proposé permettait une réelle diminution de la variabilité.



**Figure 4-1:** Courbes de vieillissement de l'encre 1688, analysée à Wiesbaden à des moments différents (W1 et W 2) et à Munich (M) [14]

Par contre l'évaluation de la répétabilité des cinétiques de vieillissement d'une seule encre, c-à-d. l'analyse des valeurs dans le temps et de la courbe de vieillissement qui en découle, a montré que les valeurs de V % obtenues à différents moments de l'étude pouvaient varier drastiquement en fonction des maintenances de l'appareil (Figure 4-1). Deux courbes de vieillissement de l'encre 1688 ont été construites à deux mois d'intervalle, séparées par une grande maintenance de l'appareil et un déplacement des valeurs de V % de  $9.23 \pm 1.73$  a été observé entre les courbes de vieillissement (Figure 4-1). Si les valeurs différaient, les cinétiques de vieillissement obtenues étaient, elles, comparables. Cela est illustré dans le tableau 4-2 qui présente tous les paramètres de régression des courbes W1, W2 et M. La différence entre les courbes était due principalement à la désorption de 90°C, dont les valeurs changeaient énormément entre les deux maintenances.

L'étude de la reproductibilité a également été effectuée en comparant les résultats obtenus à Wiesbaden avec ceux de Munich. Les résultats obtenus avec la même encre dans le laboratoire de Munich présentaient également la même cinétique de vieillissement (Tableau 4-2) bien que les V % soient différents ( $\Delta=8.91 \pm 1.15$ ) (Figure 4-1). Ainsi, la comparaison des résultats de cette méthode implémentée dans plusieurs laboratoires doit se faire sur les cinétiques de vieillissement uniquement et non sur les valeurs brutes du V %. Cela souligne également le fait que les données analysées pour la détermination des cinétiques de vieillissement ne sont fiables que si elles ont été acquises dans une

**Tableau 4-2:** Paramètres de régression des courbes de vieillissement de l'encre 1688 mesurés à Wiesbaden (W1 et W2) et Munich (M), pour le paramètre de vieillissement V% et les quantités de PE (PE-TMS) extraites à 90°C et 200°C pour les courbes de Wiesbaden (W1 et W2). [14]

PV	Calibration	$V\% = V_0 + A_1 \cdot \exp^{-t/\tau_1}$			R2
		V0	A1	$\tau_1$	
V %	W1	36.7 ± 1.4	20.7 ± 1.4	24.5 ± 6.0.	0.97
	W2	27.4 ± 0.6	24.4 ± 0.8	19.5 ± 2.3	0.99
	M	25.2 ± 1.3	24.0 ± 1.4	24.0 ± 3.6	0.99
PE-TMS at 90°C	W1	10.2 ± 1.3	39.8 ± 4.4	6.8 ± 1.5	0.95
	W2	5.4 ± 0.4	43.7 ± 4.7	4.1 ± 0.7	0.99
PE-TMS at 200°C	W1	16.0 ± 1.5	24.0 ± 6.7	4.9 ± 2.3	0.78
	W2	12.5 ± 0.6	40.6 ± 8.8	3.1 ± 0.8	0.95

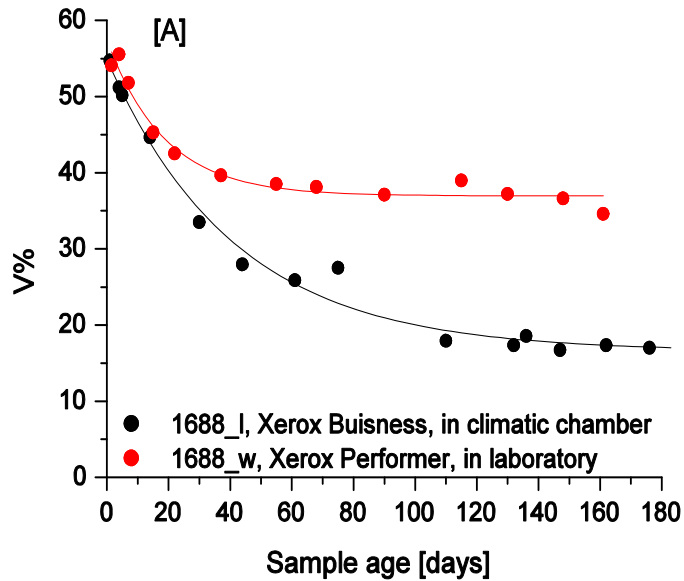
courte période, cela concerne également les cinq analyses des encres de questions pour le modèle d'interprétation. Il est donc préconisé de congeler les cinq échantillons et de les analyser le même jour<sup>1</sup>.

### 4.3. FACTEURS D'INFLUENCES

Des échantillons d'une même encre mais de cartouches différentes, apposées sur du papier similaire (80g/m<sup>2</sup>) mais de marque et modèle différents et stockés dans un laboratoire climatisé (23±2°C, humidité non contrôlée) et dans une armoire climatique (20°C ; 55% humidité, contenant un ventilateur à 50% de sa puissance) ont été analysées. Les courbes de vieillissement obtenues ont montré que si elles sont similaires pour une encre stockée dans les mêmes conditions, les cinétiques présentent une grande différence quand les conditions changent (Figure 4-2).

Le stockage dans l'armoire climatique accélère le vieillissement de l'encre par rapport au laboratoire. L'effet de la cartouche d'encre et le type de papier ont été testés et n'induisaient aucun changement significatif sur les cinétiques de vieillissement, seules les conditions de stockage expliquaient les différences de cinétique. La différence entre le laboratoire climatisé (23°C) et l'armoire

<sup>1</sup> Communication personnelle avec Dr. J. Bügler



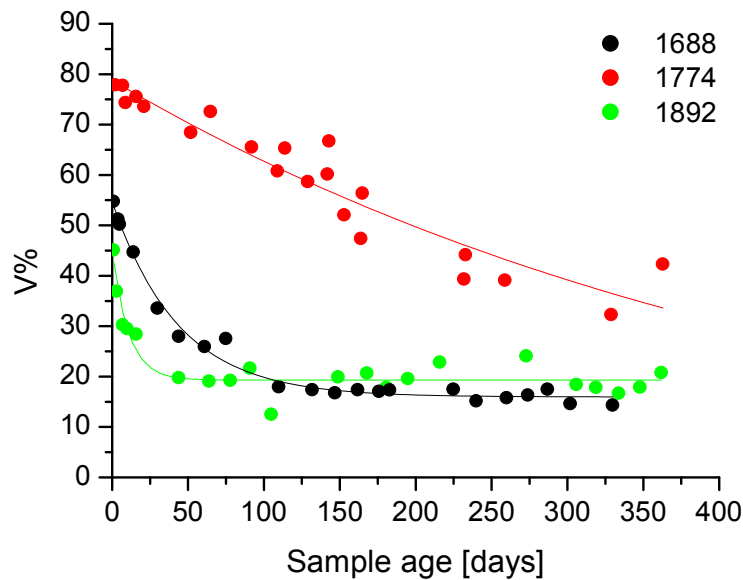
**Figure 4-2:** Courbes de vieillissement de l'encre 1688, analysés à Wiesbaden avec des conditions de stockages, cartouches et papiers différents [14]

climatique (20°C et 55% d'humidité) tient surtout à sa ventilation interne qui induit un fort flux d'air. Ce déplacement d'air constant peut induire une forte augmentation de l'évaporation du solvant et peut par conséquent augmenter le vieillissement. Ainsi, les conditions de stockage ont une influence importante sur le vieillissement. Comme celles-ci sont rarement connues dans les cas pratique et aux vues de la différence observée, les conditions de stockages ne peuvent pas être négligées lors de l'interprétation des résultats et il convient d'étudier ce phénomène plus précisément. Cependant, le stockage dans une armoire climatique est éloigné de la réalité et ne correspond pas vraiment aux conditions d'un bureau.

L'influence de la composition de l'encre a également été étudiée pour trois encres (1668, 1774 et 1892) stockées dans les mêmes conditions. Les courbes de vieillissement obtenues sont très différentes et plusieurs cinétiques ont été obtenues (Figure 4-3). L'encre 1892 vieillit le plus vite (temps de demi-vie de 7 jours) suivie de l'encre 1688 (temps de demi-vie de 30 jours) et de l'encre 1774 (temps de demi-vie de 368 jours).

#### 4.4. INTERPRÉTATION

Finalement, le test de tendance de Neumann [134] a été évalué sur les données des trois encres sélectionnées pour cette étude (1688, 1892 et 1774). Pour chaque courbe de vieillissement, le test de tendance a été appliqué sur de petits intervalles de 5 ou 7 valeurs séparées d'environ 2 semaines. L'âge à partir duquel plus aucune tendance n'était statistiquement observée a été reporté pour chaque courbe. Le test de Neumann s'est montré très conservatif et particulièrement sensible à



**Figure 4-3** : Courbes de vieillissement des encres 1688, 1774 et 1892 [14]

la variabilité des données. En effet les résultats obtenus pour les encres 1688 et 1774 (encres *slow ageing*) étaient bien en deçà du vieillissement effectif observé (Tableau 4-3). L'utilisation de plus de données permettait d'observer une tendance sur de plus long intervalles (Tableau 4-3) mais présupposait également une plus grande quantité d'encre prélevée (1-2cm), ce qui n'est pas forcément souhaitable lorsque l'encre de question est une signature. De plus la présence de faux positifs (c-à-d, des échantillons plus vieux que 6 mois présentant un vieillissement ou une tendance significative) a également été observée, pouvant mener à de fausses conclusions. Ainsi, la grande variabilité des données – notamment celles observées sur la courbe 1774 – était problématique pour ce test et le nombre de valeurs considérées dans le calcul a une importance significative dans le résultat final

Un nouveau test de tendance a été proposé et évalué. Il consiste à déterminer la pente linéaire calculée à partir des valeurs obtenues (5 ou 7) :

$$-m = - \frac{n \sum_{i=1}^n (V_i) - n \sum_{i=1}^n t_i \sum_{i=1}^n (V_i)}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n t_i \right)^2} \quad \text{Équation 4-1}$$

où V est le paramètre V % calculé sur les différentes analyses et le moment de l'analyse (en jours).

Dans un deuxième temps, un t-test est appliqué pour déterminer si la pente est significative :

$$t - test = \frac{m}{S_m} \quad \text{Équation 4-2}$$

**Tableau 4-3** : Résultats des tests de tendance, jour à partir duquel aucune tendance n'est observée. ( ) : âge des faux positifs [14]

Encre	Test de Neuman [jour] (Âge des faux positifs)		T-Test sur les pentes [jour] (Âge des faux positifs)	
	n=5	n=7	n=5	n=7
1688	14	61	75	75
1774	0	16	21	52
1892	10 (216)	10 (105)	10 (273)	10

où  $m$  est la pente et  $S_m$  l'erreur sur la pente.

La valeur obtenue est ensuite confrontée à une valeur tabulée :  $t_{(0.05, n-1)}$

L'utilisation de ce test a permis d'améliorer les résultats par rapport au test de Neumann, mais ce dernier reste encore très affecté par la variabilité des données (Tableau 4-3). Malheureusement cette variabilité n'est pas seulement due à la méthode analytique, mais est également causée par l'inhomogénéité inhérente aux échantillons d'encres analysés. Elle ne peut pas être complètement réduite. Ainsi, d'autres modèles d'interprétations, pouvant prendre cette variabilité en compte, devraient être développés.

#### 4.1. CONCLUSION INTERMÉDIAIRE

La méthode d'extraction séquentielle utilisant la thermodésorption a pu être reproduite dans un autre laboratoire avec succès. Cependant, il a pu être déterminé que si la méthode était répétable sur du court terme, la répétabilité à long terme pouvait poser problème. De plus, les facteurs d'influence, tels que les conditions de stockage, ont un effet non-négligeable sur les courbes de vieillissement. Le modèle d'interprétation évalué n'a pas permis d'interpréter toutes les données de manière fiables et ils devraient faire l'objet de nouvelles études. Un modèle alternatif a été proposé permettant d'interpréter plus de résultats.





## 5. DÉVELOPPEMENT ET ÉVALUATION DE LA MÉTHODE PAR EXTRACTION LIQUIDE ET UTILISATION DU VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL

Ce chapitre se base sur les résultats principaux exposés dans l'article :

A. Koenig, S. Magnolon, C. Weyermann, *A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. Forensic Science International*, 252 (2015), pp 93-106 (Annexe 2)

Le but de cet article était dans un premier temps d'implémenter et de valider la méthode LLE-GC/MS à l'Ecole des Sciences Criminelles [2, 3, 12]. D'autre part, quatre différents paramètres de vieillissement ont été étudiés : la quantité de PE, le R %, le calcul d'aires de pics relatifs entre différents composés de l'encre (RPA) et un *solvent loss ratio* calculé avec les RPA (R%<sup>\*</sup>). Cet article présente de nouveaux éléments dans le domaine de la datation par l'analyse des encres dont :

- L'étude parallèle de quatre paramètres de vieillissement basés sur l'analyse de solvants
- L'évaluation de leur répétabilité en fonction du temps et pas uniquement à t=0
- L'investigation de l'influence de la pression appliquée au moment de l'inscription du trait et de deux conditions de stockage sur le vieillissement
- Le développement de deux nouveaux paramètres de vieillissement : les RPA et un R % alternatif (R %<sup>\*</sup>)

En complément de cet article, les résultats d'un cinquième paramètre de vieillissement ont été rajoutés, le  $R_{NORM}$ , qui correspond à la différence entre les quantités de PE mesurées dans un échantillon naturel et un échantillon vieilli artificiellement. Comme ce paramètre a donné des résultats prometteurs dans les études suivantes, les données ont été retravaillées pour inclure ce paramètre de vieillissement dans ce chapitre.

### 5.1. IMPLÉMENTATION, LIMITES D'APPLICABILITÉ ET RÉPÉTABILITÉ

La méthode proposée par Brazeau et Gaudreau [2, 3] a été reproduite et optimisée. Des quantités de phénoxyéthanol ont été mesurées de manière fiable entre 0.14 et 1500 ng/cm de trait (0.01 µg/mL à 100 µg/mL). Cet intervalle de travail a permis d'analyser toutes les concentrations

rencontrées dans cette étude et les suivantes. La répétabilité de l'instrument a été mesurée à l'aide d'une solution de contrôle et atteignait un écart-type relatif (RSD) de moins de 1 %. Lorsque des traits d'encre sont analysés, l'erreur augmente jusqu'à 5.1 % (n=6, même trait, âge=7 jours). Lorsque plusieurs traits d'une même encre, de même âge, sont analysés, la variabilité mesurée sur la quantité de phénoxyéthanol augmente encore jusqu'à 21.1 % (âge = 2 minutes). Ceci montre la grande variation qui peut être observée au niveau de la quantité de PE retrouvée dans les traits tracés par la même personne utilisant le même stylo.

## 5.2. PARAMÈTRES DE VIEILLISSEMENTS

Plusieurs paramètres de vieillissements peuvent être calculés en plus du paramètre R % préconisé par cette méthode. En tout, quatre (plus un) paramètres de vieillissement ont été étudiés:

- La *quantité de PE*, valeur mesurée dans l'échantillon d'encre non chauffé ( $PE_n$ ).
- Le *solvent loss ratio* : R % : paramètre de vieillissement préconisé pour cette méthode (équation 2-3, chapitre 2)
- Le *rapport d'aire relatif (RPA)* qui divise l'aire du pic de PE par celle d'un autre composé inhérent à la composition de l'encre (Y).

$$RPA(X/Y) = \frac{PA(X)}{PA(Y)} \quad \text{Équation 5-1}$$

où PA(X) est un composé qui évolue en fonction du temps. Dans notre cas le PE et PA (Y) sont des composés de l'encre qui sont idéalement stables dans le temps. Ce paramètre permet une normalisation de la quantité de PE et en fait le seul paramètre de l'étude qui est indépendant de la masse.

Des RPA spécifiques ont dû être déterminés pour chaque encre de l'étude. Les différents composés autres que le PE présents dans les encres d'intérêts ont donc été étudiés dans le temps pour permettre de sélectionner un ou plusieurs composés pouvant être utilisés dans le rapport. Idéalement, les composés choisis doivent présenter peu de vieillissement (diminution de la quantité dans le temps) pour être utilisés comme dénominateur et doivent être quantifiables sur l'entièreté de l'intervalle de temps mesuré. Le Benzyl alcool (BA) présent dans les encres 1688 et 1892 ainsi que le diméthylcyclohexadiène (DMCH) présent dans les encres 1774 et 1892 présentaient les caractéristiques nécessaires. Ainsi les RPA suivants ont été calculés

$$\text{PE/BA} \quad \frac{PA(PE)}{PA(BA)} \quad \text{encre 1688 et 1892} \quad \text{Équation 5-2}$$

$$\text{PE/DMCH} \quad \frac{PA(PE)}{PA(DMCH)} \quad \text{encre 1774 et 1892} \quad \text{Équation 5-3}$$

où PA() est l'air du pic du composé ciblé.

- Le *solvent loss ratio modifié, R %\** : Ce paramètre est similaire au R % mais utilise les RPA naturels et chauffés dans son calcul à la place du PEn et PEv
- Le *paramètre  $R_{NORM}$*  : Il représente la différence entre quantité de PE dans l'échantillon naturel (PEn) et la quantité dans l'échantillon chauffé (PEv) :

$$R_{NORM} = PE_n - PE_v \quad \text{Équation 5-4}$$

Ce paramètre est le numérateur du calcul du R % et permet théoriquement de recentrer les courbes de vieillissement en soustrayant la quantité de PE qui reste dans l'encre une fois le vieillissement terminé ( $PE_v$ ) [9]. Ainsi les courbes de vieillissement nouvellement créées devraient tendre vers 0 plus les jours passent. Afin de mettre en évidence les ajouts par rapport à l'article d'origine, les données relatives à ce paramètre ont systématiquement été surlignées en bleu clair (graphiques/ tableau). Les données complètes pour ce paramètre sont exposées dans le chapitre 5.8.

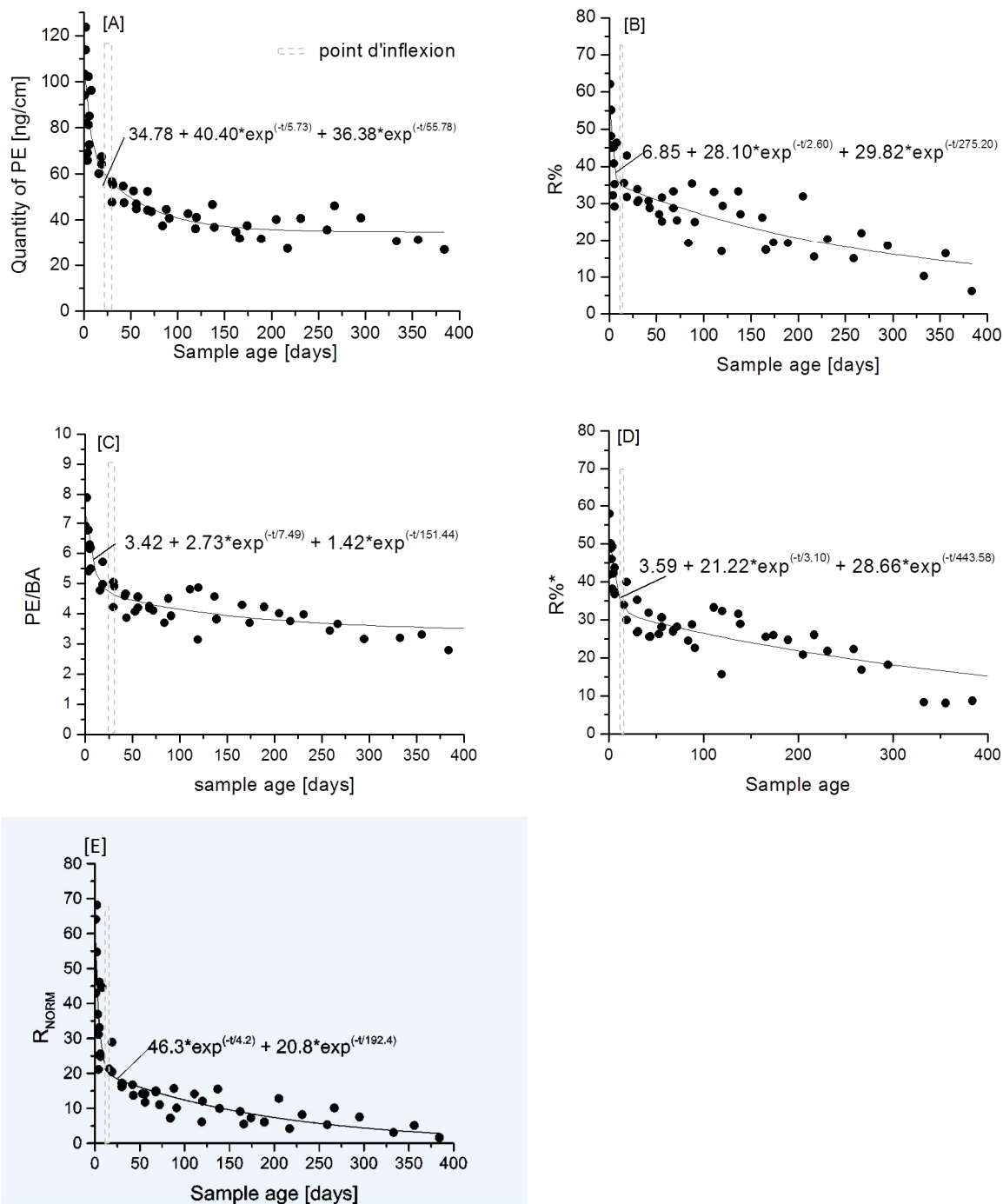
### 5.3. COURBES DE VIEILLISSEMENT ET RÉPÉTABILITÉ

Les courbes de vieillissement de chaque paramètre ont été mesurées et étudiées à l'aide de l'analyse de plusieurs échantillons de l'encre 1688 collectés sur des traits âgés de 1 à 390 jours ( $n=41$ ), tracés par le même opérateur et analysés par la même GC/MS. Pour chaque courbe, la longueur du vieillissement a été mesurée grâce à un test de tendance basé sur le calcul de la pente (Équations 4-3 et 4-4). Le vieillissement a également été étudié en calculant le point d'inflexion (PI), point qui représente le moment où la première phase de diminution du phénoxyéthanol cesse (ne contribue plus qu'à  $1.0 \pm 0.5\%$ ) et que le vieillissement ne s'explique que par la deuxième phase de diminution (Chapitre 2.2.1). De plus, la RSD a été calculée sur plusieurs zones des courbes de vieillissement afin de déterminer la répétabilité des paramètres. Tous les paramètres de vieillissement ont montrés des courbes de vieillissement et une répétabilité significativement différentes.

*La quantité de PE* présentait une première phase de vieillissement plus longue que les autres paramètres avec un point d'inflexion de  $27 \pm 3$  jours. Par contre, contrairement à tous les autres paramètres, son vieillissement n'était plus significatif après 100 jours, ce qui en fait le paramètre

vieillissant le moins longtemps. La variabilité mesurée sur l'entièreté de la période d'intérêt a été mesurée entre 6 et 21 %, correspondant à une répétabilité moyenne.

Les *solvent loss ratios* ( $R\%/R\%^*$ ) ont présenté un vieillissement avec une courte phase de diminution puisque le point d'inflexion était mesuré à  $12 \pm 2$  et  $14 \pm 2$  jours respectivement. Par contre si le paramètre de vieillissement le plus répétable s'est avéré être le  $R\%^*$ , qui présentait des RSD allant de 2 à 16 % (Tableau 5-1, p.51), le paramètre  $R\%$  était particulièrement variable avec une RSD



**Figure 5-1** : Courbes de vieillissements obtenues à partir d'échantillons de l'encre 1688 âgés de 1 à 390 jours, avec les paramètres A : Quantité de PE, B. R %, C. RPA, D. R %\* et E. R<sub>NORM</sub>. Figure adaptée de [11]

comprise entre 12 et 38 % (Tableau 5-1, p. 51). Ce paramètre a de plus montré une augmentation de la variabilité après 75 jours de vieillissement.

La courbe de vieillissement *du paramètre RPA* avait une première phase de vieillissement légèrement plus courte que la quantité de PE ( $PI = 19 \pm 2$  jours) avec un vieillissement encore détectable après 100 jours. Sa répétabilité était proche de celle de la quantité de PE avec des RSD allant de 2 à 23 % des âges mesurés (Tableau 5-1).

Enfin, le *paramètre  $R_{NORM}$*  possédait une courbe de vieillissement similaire au *solvent loss ratios* avec une première diminution courte de  $13 \pm 2$  jours et un vieillissement significativement mesurable après 100 jours. La répétabilité était également comparable au R % avec des RSD allant de 10 à 51 % et augmentant après 75 jours. C'est donc le paramètre de vieillissement le moins répétable.

#### 5.4. REPRODUCTIBILITÉ INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES CONFIDENTIELLES (NE SERONT PAS PUBLIÉES DANS LE MÉMOIRE DE THÈSE).

La reproductibilité des résultats de la méthode LLE-GC/MS entre laboratoires n'a pas pu être directement effectuée dans l'article, le laboratoire canadien ne souhaitant pas que les données soient publiées. Il a tout de même été possible d'obtenir la courbe de vieillissement du R % pour l'encre 1688 analysée par leur laboratoire et de la comparer à la courbe de vieillissement générée à Lausanne. Les résultats ont été discutés avec les membres du jury mais ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

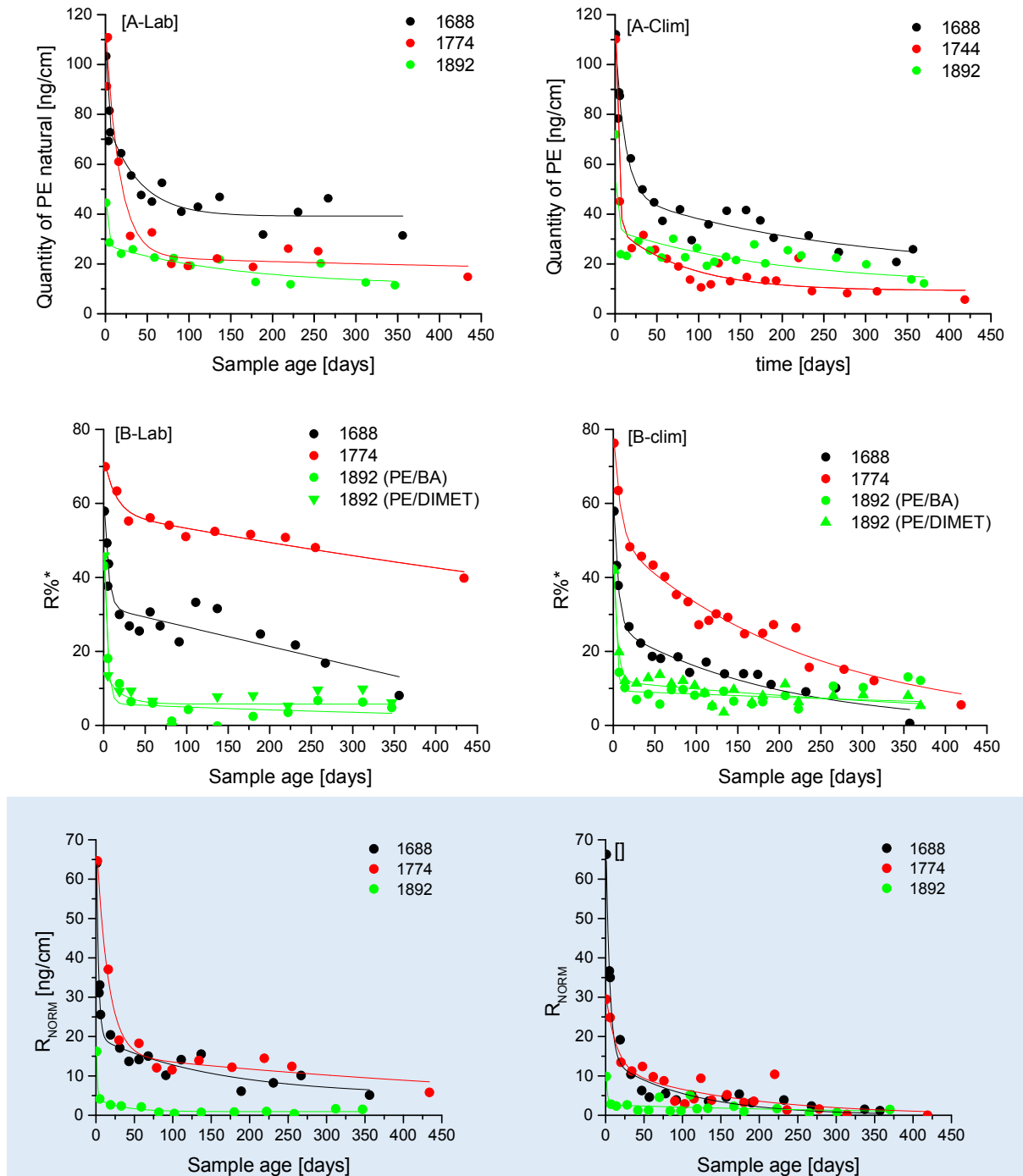
#### 5.5. FACTEURS D'INFLUENCE

Différents facteurs d'influences ont été testés sur les paramètres considérés dans cette étude. La composition de l'encre, la pression et les conditions de stockages sont ainsi exposés dans les sous-chapitres suivants.

##### 5.5.1. COMPOSITION DE L'ENCRE

La composition de l'encre est un facteur bien connu qui influence le vieillissement. Son effet a été mesuré sur les encres 1688, 1774 et 1892 et, sans surprise, les valeurs et les cinétiques de vieillissement de tous les paramètres de vieillissement testés étaient différentes selon l'encre analysée (Figure 5-3)

Ainsi, les *quantités de PE* (t=1 jour) variaient énormément d'une encre à l'autre et des quantités entre  $44 \pm 6$  ng/cm pour l'encre 1892 et  $110 \pm 11$  ng/cm pour l'encre 1744 ont été mesurées (RSD= 42 %). À 1 an, les quantités avaient diminuées et étaient comprises entre  $16 \pm 5$  ng/cm pour l'encre 1892 et  $37 \pm 1$  pour l'encre 1688 (RSD de 43 %).



**Figure 5-3:** Courbes de vieillissement des encres 1688, 1774 et 1892 mesurées à l'aide de différents paramètres de vieillissements (quantité de PE, R %\* et  $R_{NORM}$  et stockées dans un laboratoire (gauche) ou dans une armoire climatiques(droite). Figure adaptée de [11]

Pour les paramètres  $R\%$  /  $R\%^*$ , une intervariabilité de 23 % (1 jours) à 120 % (~1 an) a été mesurée entre les trois encres. Les valeurs du paramètre  $R_{NORM}$  ont montré une variabilité de 62 % pour 1 jour et 85 % pour 1 an.

Les RPA mesurés présentaient également une certaine intervariabilité, mais comme ils étaient calculés avec des composés différents, cette intervariabilité n'a pas été caractérisée. Des valeurs comprises entre 2.5 (encre 1892) et 7.5 (encre 1688) ont cependant été observées à 1 jour et entre 0.6 (encre 1774) et 3.3 (encre 1688) pour les encres d'un an. Si les deux RPA mesurés pour l'encre 1892 présentaient des valeurs différentes, les cinétiques de vieillissement étaient similaires (point d'inflexion et courbes de régression similaires)

La composition influençait également les cinétiques de vieillissement de chaque encre (point d'inflexion et durée du vieillissement), mais le calcul des points d'inflexion a montré que l'encre 1892 présentait une première phase de vieillissement plus rapide que les autres encres, suivie de l'encre 1688 et 1774 pour chaque paramètre. Cela correspond aux observations faites sur ces encres par l'InCID et montre que le vieillissement n'est pas forcément corrélé avec la quantité initiale de PE. La seconde phase de vieillissement, était plus ou moins prononcée selon le paramètre de vieillissement considéré et l'encre en question.

#### 5.5.2. PRESSION

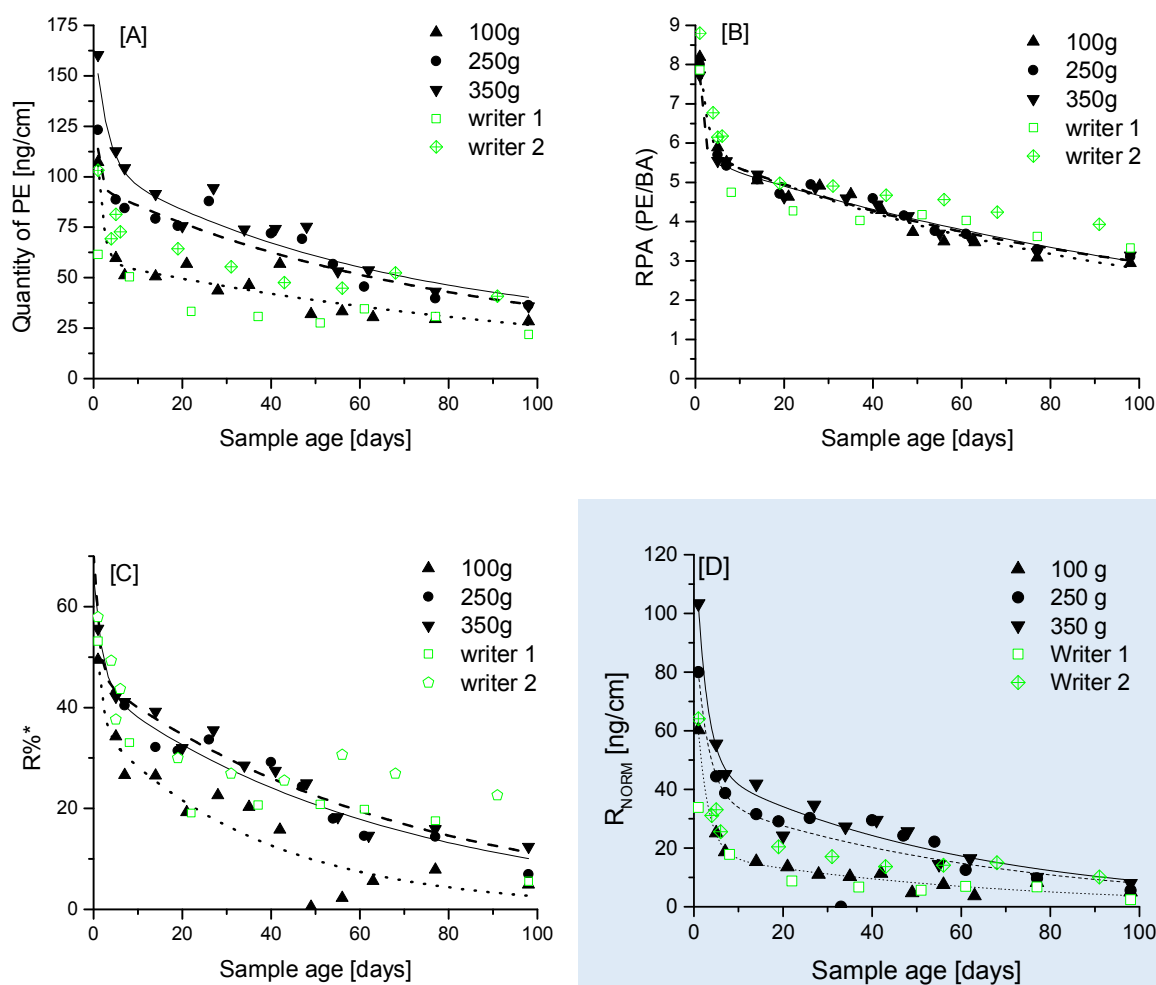
La pression appliquée pour tirer le trait influence certains paramètres de vieillissement.

Ainsi plus la pression est élevée, plus grande est la *quantité de PE* transférée (Figure 5-4). Cependant la différence entre les pressions (100 g, 250 g et 350 g) s'atténuait avec le temps. En effet, à  $t=0$  jours, la RSD entre les pressions était de 69 % et elle diminuait à 13 % après 90 jours. Il a également été remarqué que la pression la plus basse influençait plus les résultats.

Les cinétiques de vieillissement des paramètres  $R\%$  et  $R\%^*$  ont également montré une différence marquée avec la pression de 100 g (pression basse), alors que les valeurs pour les pressions de 250 g et 350 g étaient similaires. Pour ces paramètres cependant, la différence entre les valeurs des différentes pressions étaient plus marquée pour les échantillons à 98 jours (RSD de 47 %) que pour ceux de 1 jour (RSD de 12 %).

Les courbes de vieillissements obtenues pour les RPA étaient non-différenciables pour les différentes pressions, cela montre que les RPA dépendent peu des différences de masses





**Figure 5-4:** Courbes de vieillissement de différentes pressions pour différents paramètres de vieillissement. A. Quantité de PE, B. RPA (PE/BA), C. R %\*, D.  $R_{NORM}$ . Les trois premières images sont tirées de l'article. Figure adaptée de [11]

Comme pour la quantité de PE et les *solvent loss ratios* (R % et R %\*), les valeurs de  $R_{NORM}$  obtenues pour la pression la plus faible (100 g) étaient différentes des deux autres pressions. Les valeurs variaient de 27 % à 1 jour et de 38 % à 90 jours. Une normalisation des valeurs de la quantité de PE et des  $R_{NORM}$  à la surface du trait permettait d'atténuer les différences observées, puisque la largeur du trait était corrélée à la pression.

Finalement, l'ajout des valeurs obtenues par différents écrivains ont montré que les écrits de différentes personnes pouvaient être significativement différents. Ainsi l'écrivain 1 (*Writer 1*) avait tendance à utiliser moins de pression pour écrire, entraînant des différences dans les résultats pour la quantité de PE, le R % et R %\* et le  $R_{NORM}$ .

### 5.5.3. CONDITIONS DE STOCKAGES

Les trois encres ont également été stockées dans une armoire climatique à 20 °C, 55 % d'humidité et les résultats obtenus ont été comparés à ceux des trois encres stockées dans un laboratoire (chapitre 5.5.1). Les résultats ont montré que certaines encres étaient plus influencées que d'autres par les conditions de stockages. Ainsi la cinétique de vieillissement de l'encre 1774 présentait les changements les plus marqués, suivie de l'encre 1688, ce sont les encres « slow ageing ». Finalement l'encre 1892 ne présentait que peu de changements.

Tous les paramètres de vieillissement sont touchés par les conditions de stockage. Les valeurs de tous les paramètres pour les échantillons âgés de plus de 100 jours sont significativement plus faibles lorsqu'ils ont été stockés dans l'armoire climatique et ce pour tous les paramètres (quantité de PE, R %/R %\*, RPA et  $R_{NORM}$ ). Les cinétiques de vieillissement étaient également différentes, ce qui s'est traduit par un déplacement du point d'inflexion et un vieillissement qui était mesurable sur une plus longue période de temps. Les cinétiques des paramètres R % et R %\* présentaient les changements les plus marqués avec une diminution plus rapide des valeurs pour les échantillons stockés dans l'enceinte climatique.

Après avoir été stockées dans l'armoire climatique, le classement des encres en fonction du point d'inflexion des courbes pouvait changer. Ainsi pour les quantités de PE et pour le R %/R %\* le classement des encres vieillissant le plus lentement était l'encre 1688, suivie des encres 1774 et 1892. Pour les autres paramètres, RPA et  $R_{NORM}$ , le classement est resté le même que pour les encres stockées dans le laboratoire.

L'armoire climatique possède une ventilation qui permet de contrôler l'humidité. Elle est fixée au minimum à une puissance de 50 % qui induit des mouvements d'air dans la chambre. Ceci pourrait considérablement augmenter l'évaporation des solvants et donc expliquer l'accélération de la diminution des valeurs des différents paramètres de vieillissement.

### 5.6. INTERPRÉTATION

Finalement différents modèles d'interprétations ont été discutés en regard des résultats obtenus. Les valeurs seuils proposées pour interpréter les paramètres R % pourraient être utilisées pour interpréter le paramètre R %\* vu que les valeurs ne changeaient pas significativement par rapport au R %. Cependant l'application du seuil suivant :

- si une valeur de plus de 50 % est observée, alors l'encre est plus jeune que 150 jours

**Tableau 5-1** -: Résumé des avantages et inconvénients de chaque paramètres de vieillissement (IP= point d'inflexion) ; (Tableau tiré de Koenig et al. (2015) [11])

Ageing parameter	PE quantity	RPA	Solvent loss ratio		R <sub>NORM</sub>
			R%	R%*	
Mass independence	no	yes	no	yes	no
reproducibility	6 < x < 21 %	2 < x < 23 %	6 < x < 38 %	1 < x < 16 %	10 < x < 51 %
Slope detection [days] Ink 1688 Ink 1744 Ink 1892	IP < x < 100 x < IP IP < x < 100	100 < x IP < x < 100 IP < x < 100	100 < x x < IP x < IP	100 < x IP < x < 100 x < IP	100 < x 100 < x x < IP
Influenced by:					
Ink composition	yes	yes	yes		yes
Pressure	yes (possibility to normalise)	no	yes (possibility to normalise)		yes (possibility to normalise)
Storage conditions	yes	yes	yes		yes

a montré la présence de faux positifs pour l'encre 1774. En effet, de telles valeurs ont été retrouvées pour des échantillons de 7 à 8 mois stockés dans un laboratoire, ce qui est problématique. Le modèle d'interprétation défini pour les R % n'est donc pas fiable et devrait être étudié plus précisément pour en déterminer le taux d'erreurs.

D'autres modèles d'interprétation pourraient être envisagés. Si le test de tendance peut-être une solution possible pour la quantité de PE et les RPA, voire souhaitée pour ce dernier, il est difficilement envisageable pour le R %/R %\* ou le paramètre R<sub>NORM</sub>. En effet, ce test nécessite une certaine quantité échantillons (au minimum quatre analyses sont nécessaires) et est extrêmement sensible à la variabilité de résultats. Ces paramètres de vieillissement nécessitent à chaque analyse le prélèvement de deux échantillons de 1 cm, par conséquent un test de tendance nécessiterait au minimum 8 cm d'encre, ce qui est beaucoup dans le cas de l'analyse d'une signature. Un modèle probabiliste de type bayésien est envisageable sur tous les paramètres.

### 5.7. CONCLUSION INTERMÉDIAIRE :

Ainsi, si on suppose qu'un bon paramètre devrait

- Demander le moins d'échantillon possible
- Être le plus répétable possible
- Présenter un vieillissement le plus longtemps possible

- Être influencé le moins possible par les facteurs d'influences
- Être le plus universel possible

Alors le paramètre RPA est le plus prometteur à ce stade de la recherche. Il est peu variable et n'est pas significativement influencé par la pression initiale du trait et nécessite un seul échantillon. Cependant, son universalité est loin d'être démontrée et l'identification d'un composé « stable » dans une grande quantité d'encre risque de limiter son applicabilité.

La quantité de PE présente une variabilité intéressante et elle nécessite l'analyse que d'un échantillon. Cependant, elle est influencée par tous les facteurs d'influence et présente un vieillissement qui n'est pas toujours mesurable sur l'intervalle de temps d'intérêt.

Les paramètres  $R\%/R\%^*$  se sont montrés peu répétables, nécessitent plusieurs échantillons et étaient particulièrement influencé par les différents facteurs de vieillissement (Tableau 5-1)

Le  $R_{NORM}$  étudié en marge de l'article est le moins répétable des paramètres considérés puisqu'il peut avoir jusqu'à 51 % de variabilité (Tableau 5-2). Il est également influencé par les différents facteurs d'influence, ce qui en fait un paramètre assez volatile. Par contre, en terme de vieillissement, il permet de mesurer un vieillissement sur l'intervalle de temps étudié dans cette étude et ce pour plus d'encre que les autres paramètres. Ce qui en fait un paramètre intéressant malgré ses défauts.

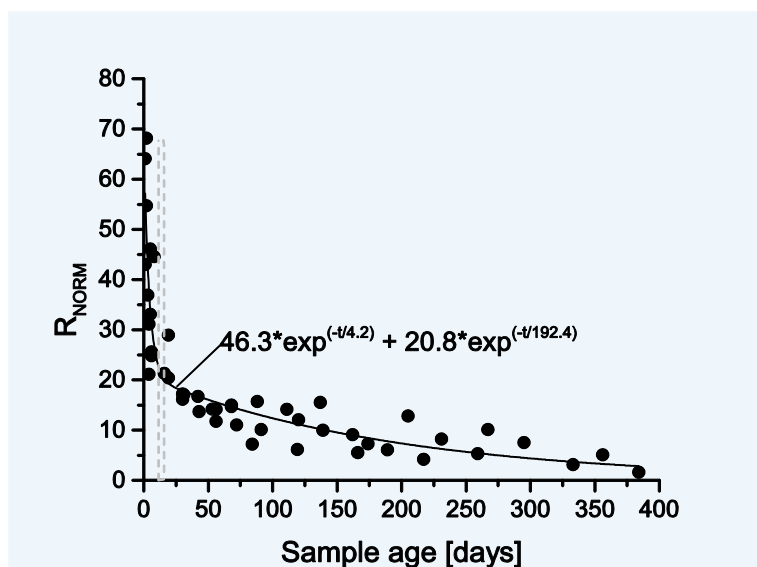
## 5.8. $R_{NORM}$ , DONNÉES BRUTES

Ce chapitre présente les résultats pour le paramètre  $R_{NORM}$ .

### 5.8.1. COURBE DE VIEILLISSEMENT ET RÉPÉTABILITÉ

La courbe de vieillissement obtenue avec le paramètre  $R_{NORM}$  a pu être modélisée avec une double fonction exponentielle sans constante. Cette légère modification par rapport à la proposition de Cantu [110, 111] est dû à la définition de ce paramètre qui veut que la courbe tende vers 0 plus l'âge de l'entrée d'encre est grande. Cela se confirme avec la courbe de vieillissement obtenue (Figure 5-5). La diminution des valeurs de  $R_{NORM}$  atteint le point d'inflexion après  $13 \pm 2$  jours à une valeur de  $R_{NORM}$  de  $20 \pm 5$  ng/cm de PE. Le point d'inflexion est donc similaire à celui des  $R\%$  et  $R\%^*$ . Le vieillissement continue après le point d'inflexion ainsi qu'après 100 jours (Tableau 5-3). Ainsi ce paramètre permet de voir un vieillissement sur une plus longue période que la quantité de PE.

La variabilité mesurée sur ce paramètre est la plus élevée des paramètres de vieillissements considérés. En effet une variabilité de 10 à 51 % a été observée sur les différentes zones de la courbe. Comme pour le R %, cette variabilité semble augmenter après 75 jours. D'un point de vue graphique, la variabilité ne semble pas forcément plus élevée que celle de la quantité de PE. Une des raisons permettant d'expliquer ce phénomène est qu'après 75 jours, les valeurs deviennent petites (< 20 ng/cm) et que la précision devient, en conséquence, moins bonne.



**Tableau 5-2:** Valeurs moyennes et déviations standards relatives (RSD) calculées pour le paramètre  $R_{NORM}$  à plusieurs âges

Ages [days]	Encre 1688 (RSD)
5	37 (± 22 %)
17	24 (± 20 %)
55	13 (± 10 %)
70	14 (± 10 %)
115	11 (± 38 %)
200	8 (± 51 %)

**Figure 5-5 :** Courbes de vieillissements obtenues à partir d'échantillons de l'encre 1688 âgés de 1 à 390 jours, en calculant le paramètre  $R_{NORM}$ .

### 5.8.2. INFLUENCE DE LA COMPOSITION

Les courbes obtenues pour le  $R_{NORM}$  sont également fortement influencées par la composition de l'encre. En effet, des valeurs significativement différentes ont été observées pour les différentes encres (Figure 5-3 C et Tableau 5-3). Ainsi l'encre :

- 1688 présente des valeurs  $R_{NORM}$  entre  $64 \pm 6$  ng/cm et  $5 \pm 4$  ng/cm PE
- 1774 présente des valeurs entre  $67 \pm 6$  ng/cm et  $10 \pm 1$  ng/cm
- 1892 entre  $14 \pm 2$  ng /cm et  $1 \pm 1$  ng/cm.

Les courbes de vieillissement atteignent leur point d'inflexion à  $13 \pm 2$ ,  $71 \pm 8$  et  $6 \pm 1$  jours respectivement, ce qui confirme la classification INCID de ces encres. Pour les encres 1688 et 1774, un vieillissement est observable après le point d'inflexion et après 100 jours, ce qui fait de ce paramètre le seul à montrer un vieillissement plus étendu pour l'encre 1774. L'encre 1892, par contre, ne montre aucun vieillissement significatif après le point d'inflexion.

L'intravariabilité mesurée est de 62 % pour les échantillons de 1 jour et passe à 85 % pour les échantillons de 1 année.

### 5.8.3. INFLUENCE DE LA PRESSION

Comme pour la quantité de PE et les *solvent loss ratios* (R % et R %\*), les valeurs de  $R_{NORM}$  obtenues pour une pression plus faible sont différentes des autres pressions (Figure 5-4D). Pour les échantillons de 1 jour les valeurs de  $R_{NORM}$  étaient de :

- $60 \pm 4$  ng/cm pour 100 g
- $80 \pm 15$  ng/cm PE pour 250 g
- $103 \pm 11$  ng/cm pour 350 g

soit une RSD de 27 %. Les valeurs à 98 jours présentaient une légère augmentation de leur variabilité avec des valeurs de:

- $4 \pm 2$  ng/cm pour 100 g
- $8 \pm 6$  ng/cm pour 250 g
- $9 \pm 5$  ng/cm pour 350 g

donnant une RSD de 38 %. Du point de vue des courbes de vieillissement, les points d'inflexion mesurés sont similaires pour les trois pressions (Tableau 5-3).

Les résultats des différents écrivains (*writer 1* et *2*), montrent que l'écrivain 1 trace des traits avec une faible pression de 100 g alors que l'écrivain 2 trace des traits entre 100 et 250 g. Les résultats sont très similaires à ceux de la quantité de PE (Figure 5-4)[11].

Une normalisation à la surface du trait peut être effectuée comme pour la quantité de PE et permet de réduire l'influence de la pression puisqu'à 1 jour les valeurs sont de  $22 \pm 2$  ng PE/cm<sup>2</sup> de trait pour 100 g,  $25 \pm 3$  ng PE/cm<sup>2</sup> de trait pour 250 g et  $26 \pm 3$  ng PE/cm<sup>2</sup> de trait pour 350 g (RSD= 8 %). Les échantillons de 98 jours possèdent des quantités de  $1.8 \pm 0.3$  pour 100 g,  $1.6 \pm 0.5$  pour 250 g et  $2.0 \pm 0.4$  pour 350 g (RSD=12 %). Ainsi la détermination de la surface de trait pour normaliser les résultats pourrait être une bonne solution pour diminuer la variabilité bien que cela puisse être plus difficile de mettre en place dans un cas pratique (pression variable le long de la ligne).

#### 5.8.4. INFLUENCE DES CONDITIONS DE STOCKAGE

Le  $R_{\text{NORM}}$ , comme tous les autres paramètres de vieillissement, est aussi influencé par les conditions de stockages (Figure 5-3). Les courbes de vieillissements étaient différentes entre les deux conditions (Tableau 5-3), ainsi :

- Pour l'encre 1688, le point d'inflexion augmente puisqu'il passe de  $13 \pm 2$  jours pour le laboratoire à  $23 \pm 2$  jours pour l'armoire climatique
- Pour l'encre 1774, le point d'inflexion n'est pas significativement différent puisqu'il passe de  $71 \pm 8$  jours pour le laboratoire à  $65 \pm 8$  jours pour l'armoire climatique
- Pour l'encre 1892 le point d'inflexion est légèrement différent puisqu'il est de  $6 \pm 1$  jours pour le laboratoire et  $8 \pm 1$  jours pour l'armoire climatique

Ces résultats sont très proches de ceux observés pour les *solvent loss ratios* ( $R\%$  et  $R\%^*$ ) et confirment à nouveau la classification InCID. Les valeurs de  $R_{\text{NORM}}$  des encres stockées dans l'armoire climatique sont généralement plus faibles, spécialement pour l'encre 1774. En effet les valeurs de cette encre à 1 jour sont de  $29 \pm 5$  ng/cm alors que des valeurs de  $67 \pm 6$  ng/cm étaient obtenues lorsque le document était stocké dans un laboratoire (Tableau 5-3). De même, les valeurs obtenues à 1 année sont également très différentes puisqu'elles sont dix fois plus faibles pour l'armoire climatique que pour le laboratoire (Tableau 5-2 et Figure 5-3). Des valeurs légèrement plus faibles ont été trouvées pour l'encre 1688, particulièrement pour les échantillons d'une année, par contre les valeurs de l'encre 1892 étaient similaires entre les deux conditions de stockage.

**Tableau 5-3** : Résumé des paramètres concernant cinétiques de vieillissement du  $R_{NORM}$  pour différentes conditions de stockages (laboratoire versus armoire climatique) et différentes pressions. Pour chaque encre, la qualité des régressions, les valeurs retrouvées à 1 jour et après asymptote de la courbe (ou à 1 an, si aucune asymptote) sont reportées. Le point d'inflexion de la courbe (IP) et la présence ou non de vieillissement significatif après le IP et après 100 jours sont également notés.

PV	encre	R <sup>2</sup>	Valeur de PV		Point d'inflexion (IP)			pente	
			1 jour	après asym. (1 an)	Valeur de PV	Intervalle [jours]	IP – 356 jours	100 – 356 jours	
Laboratoire	1688	0.96	64 ± 6	n.l. (5 ± 4)	20 ± 5	13 ± 2	-0.0290	-0.0010	
	1774	0.97	67 ± 6	10 ± 1	12 ± 4	71 ± 8	-0.0167	-0.0273	
	1892	0.98	14 ± 2	n.l. (1 ± 1)	4 ± 1	6 ± 1	N.S	N.S	
Armoire Climatique	1688	0.98	65 ± 6	n.l. (2 ± 1)	12 ± 4	23 ± 2	-0.0040	-0.0028	
	1774	0.88	29 ± 5	1 ± 1	8 ± 3	65 ± 8	-0.0016	-0.0008	
	1892	0.69	10 ± 4	2 ± 1	3 ± 1	8 ± 1	-0.0009	-0.0008	
Pression	1688 100g	0.98	60 ± 4	4 ± 2	16 ± 3	11 ± 1	N.A.	N.A.	
	1688 250g	0.81	80 ± 15	8 ± 6	31 ± 11	13 ± 1	N.A.	N.A.	
	1688 350g	0.96	103 ± 11	9 ± 5	41 ± 7	11 ± 1	N.A.	N.A.	

N.S : Non-significatif

N.A. Données pas disponibles

n.l. La courbe ne présente pas d'asymptote





## 6. DÉVELOPPEMENT ET ÉVALUATION DE SEPT PARAMÈTRES DE VIEILLISSEMENT SUR LA BASE D'UNE POPULATION DE VINGT-CINQ ENCRE DE STYLO À BILLE

Ce chapitre se base sur les résultats principaux exposés dans l'article :

Koenig, A. and Weyermann C., Ink dating part 1: Statistical description of selected ageing parameters in a ballpoint ink reference population, *Science & Justice*, 2017; *In press* (Annexe 3)

Cet article étudie le comportement dans le temps de sept différents paramètres de vieillissement sur une population de vingt-cinq encres de stylo à bille. Des échantillons entre 4 et 304 jours ont été analysés. Plusieurs nouveautés dans le domaine de la datation ont pu être mises en avant :

- Le développement de trois nouveaux paramètres de vieillissement basés sur le vieillissement naturel ou le taux de diminution du phénoxyéthanol
- L'acquisition de données sur vingt-cinq encres de stylo à bille et la démonstration de leur vieillissement sur une période de 4 à 304 jours
- Le traitement statistique afin d'évaluer le potentiel des paramètres de vieillissement
- Les études comparatives et critiques des paramètres de vieillissement dans une optique forensique.

### 6.1. POPULATION ET COMPOSITION DE L'ENCRE

Une population de 25 encres a été étudiée, ces encres ont été fournies par le Landeskriminalamt Munich qui possède une vaste collection d'encre dont le vieillissement a déjà été mesuré avec leur propre méthode. Les vingt-cinq encres mesurées (douze encres bleues et treize encres noires) sont de marques et modèles différents et sont représentatives des comportements de vieillissement observés. Leur analyse qualitative a permis d'identifier dix-neuf composés différents (Tableau 6-1).

**Tableau 6-1 :** Liste des composés identifiés avec leur temps de rétention (RT), leur ion cible and et leur présence dans les encres mesurées (A to Z). t= présent en traces (entre la LOD et LOQ); X = quantifiable (> LOQ)

RT (min)	Composés	Ion cible (m/z)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	S	T	U	V	W	X	Y	Z	%		
5.71	Hexylène Glycol (HG)	59	X		t																				X	X		12		
6.36	Aniline	93									t				X		X										X		16	
6.60	Éthoxyéthoxyéthanol (EEE)	45	X						t					X	X		X						X						20	
6.78	1,1'-oxybis-2-propanol (DPG1)	45	X				X							X			X												12	
6.92	Alcool benzylique (BA)	79	X	X	X	X	X	t	X	X	X	X	t	t	X	t	t	X	X	X	X	X	X	t	X	X	X		100	
6.95	2(2-hydroxypropoxy)-1-propanol (DPG 2)	59	X				X							X			X												12	
6.98	2,2'-oxybis-1-propanol (DPG 3)	59	X				X							X			X												12	
7.08	Diméthylbenzèneméthananamine	58			X																								4	
7.19	Diméthylcyclohexadièn-one (DMCH)	79					X	t					X												X	X			24	
8.48	Phénoxyéthanol (PE)	138	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		100
8.65	Phénoxypropanol (PP)	94																				X			X				12	
9.14	Phthalic anhydride (PhAnh)	104			t	t	X				t				X		t	X	X	t	X						t		48	
10.12	Phénoxyéthoxyéthanol (PEE)	94	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			X							60
10.64	Diphénylamine (DPhAm)	169	X	X					X	X	X		X	X	X	t				t	X		X				X		48	
10.93	Diéthylaminobenzaldéhyde	162							t		t						X			t		t							20	
12.50	Leucocrystal violet (LCV)	253	X	t							t			X				X				t							24	
13.15	Méthylènebisbenzèneamine	254	t	t					t	X				X	X									t			t		28	
15.19	Cétone de Michler (MK)	268			X			t		X	X	t	t	t			X	X	X	X				X			t		48	
8.48	PE-D <sub>2</sub> (IS)	140																												

Ces composés sont soit des solvants comme l'alcool benzylique (BA) et le phénoxyéthoxyéthanol (PEE) ou l'éthoxyéthoxyéthanol (EEE), soit des résidus de colorants comme le leucocrystal violet (LCV), la cétone de Micheler (MK) ou la diphenylamine (DPA). Il existe peu de composés présents dans toutes les encres. En fait, si le phénoxyéthanol (PE) entre dans la composition de toutes les encres, seules 86% d'entre elles contiennent de l'alcool benzylique quantifiable (> LOQ) et 60% contenaient du PEE. Le MK et la DPA étaient présents dans 48% des encres alors que le reste des composés se retrouvaient dans moins de 30% des encres (Tableau 6-1). L'occurrence de la plupart de ces composés était plus similaire à celle obtenue dans les études européennes [17, 19] qu'américaines [3, 18]. La quantité de PE dans les échantillons de 4 jours variait entre 4 et 165 ng/cm et les encres ont été séparées dans quatre classes de concentrations pour la discussion :

- Classe I: 0-40 ng PE/cm de trait (n=8)
- Classe II: 40-80 ng PE/cm de trait (n=8)
- Classe III: 80-130 ng PE/cm de trait (n=4)
- Classe IV: 130-180 ng PE/cm de trait (n=5)

## 6.2. PARAMÈTRES DE VIEILLISSEMENTS MESURÉS

Sept paramètres de vieillissement différents ont été calculés à partir des analyses effectuées. En plus de la quantité de PE, du R %, du RPA, du R %\* et du R<sub>NORM</sub> exposé dans le chapitre précédent, deux nouveaux paramètres de vieillissement, similaires au R % et R<sub>NORM</sub> mais utilisant un vieillissement de 1 mois à la place du vieillissement artificiel ont été testés. Ils se nomment le NR % et NR<sub>NORM</sub> et se définissent de la manière suivante :

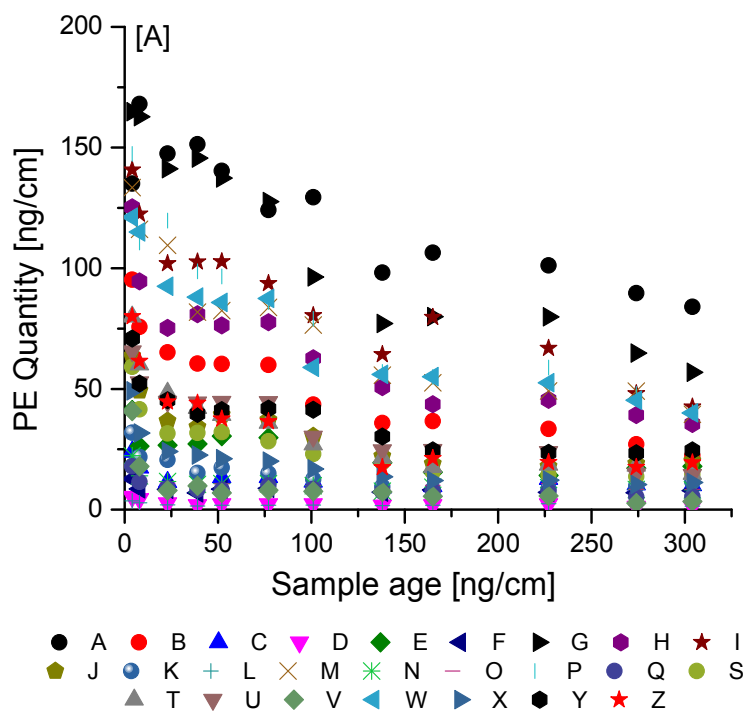
$$NR \% = \frac{PE_{t_0} - PE_{t_0+30j}}{PE_{t_0}} \times 100 \quad \text{Équation 6-1}$$

$$NR_{NORM} = PE_{t_0} - PE_{t_0+30j} \quad \text{Équation 6-2}$$

Ces paramètres de vieillissement ont été créés pour s'affranchir du vieillissement artificiel qui pouvait poser problème. Tous ces paramètres ont été calculés sur les résultats d'analyse d'échantillons de vingt-cinq encres ayant entre 4 et 304 jours.

## 6.3. QUANTITÉ DE PE

Ce paramètre permet de voir un vieillissement en fonction du temps et présente des caractéristiques intéressantes. Les encres avaient en effet une grande gamme de concentration de PE



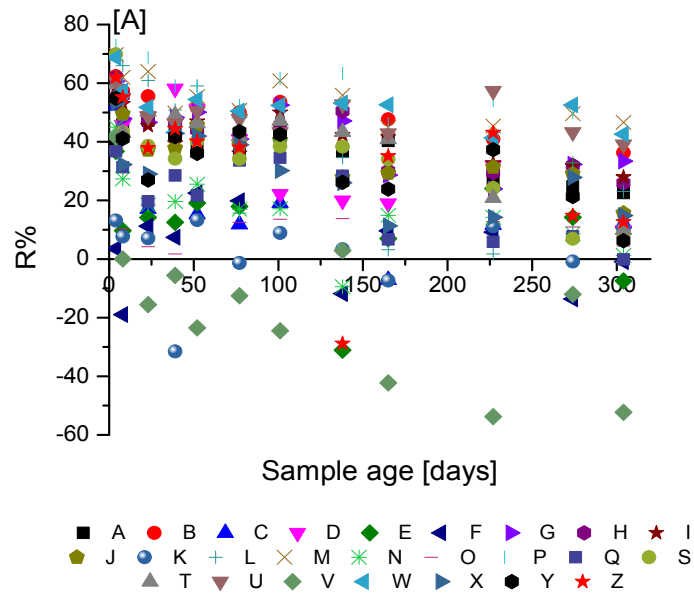
**Figure 6-1 :** Courbes de vieillissement des quantités de PE des 25 encres en fonction du temps. Figure tirée de l'article [9]

et les quantités mesurées diminuaient en fonction du temps. Ainsi des valeurs entre 4 et 165 ng/cm étaient retrouvées dans les échantillons de 4 jours, alors que des valeurs entre 1 et 84 ng PE/cm de trait étaient retrouvées pour des échantillons de 304 jours. (Figure 6-1). La valeur moyenne et la variance présentaient également une diminution en fonction du temps qui a pu être modélisée.

Les quantités de PE mesurée à 4 jours semblaient avoir une influence sur le vieillissement observé, en effet les encres contenant peu de PE tendaient à vieillir plus rapidement que les encres contenant beaucoup de PE. Par contre, la couleur de l'encre n'a montré aucune influence significative sur le vieillissement et la quantité de PE retrouvée. Ceci est aussi le cas pour tous les paramètres de vieillissement étudiés.

#### 6.4. R %

Les valeurs de R % se sont également montrées très différentes pour chaque encre. À 4 jours, des valeurs entre 4 et 73 % étaient observées, alors qu'à 304 jours, elles étaient comprises entre -52 % et 47 % (Figure 6-2). L'apparition de valeurs négatives s'est principalement faite pour des encres âgées de plus de 4 jours et contenant moins de 20 ng PE/cm de trait. L'encre V était spécialement sensible à ce phénomène.



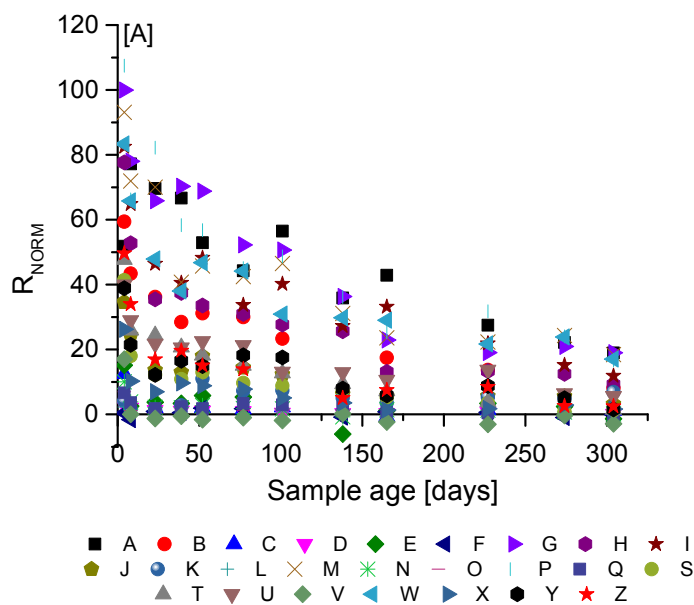
**Figure 6-2 :** Courbes de vieillissement du R % sur une période de 4 à 304 jours. Figure tirée de l'article [9]

De manière générale, les valeurs moyennes par âge diminuaient dans le temps, alors que la variance était plus aléatoire, ce qui indique un paramètre très variable. Si les valeurs avaient tendance à diminuer moins que le PE dans le temps, il s'avère que de hautes valeurs de R % étaient observées autant chez les échantillons frais des encres possédant beaucoup de PE (classe I) que de celle contenant peu de PE (classe IV). C'est donc un paramètre permettant distinguer entre une encre jeune et plus vieille, même pour les encres contenant peu de PE, ce qui n'est pas le cas d'autres paramètres.

### 6.5. $R_{NORM}$

Le paramètre  $R_{NORM}$  est un paramètre intéressant, car les valeurs de  $R_{NORM}$  diminuent constamment sur l'entièreté des âges mesurés. Des valeurs entre 1 ng PE/cm de trait et 107 ng PE/cm de trait étaient mesurées pour des échantillons de 4 jours, alors que des valeurs entre -3 et 19 ng PE/cm de trait étaient observées pour les échantillons de 304 jours. C'est donc le paramètre de vieillissement qui montre le plus de différence entre les échantillons frais et vieux (Figure 6-3).

Comme le PE, la valeur moyenne et la variance diminuaient avec le temps et pouvaient être modélisées avec des courbes à diminution exponentielle. Il a de plus été démontré que les valeurs de  $R_{NORM}$  étaient fortement corrélées à la quantité de PE à 4 jours, puisque les échantillons possédant une grande concentration à 4 jours présentaient de hautes valeurs diminuant sur l'entièreté des âges



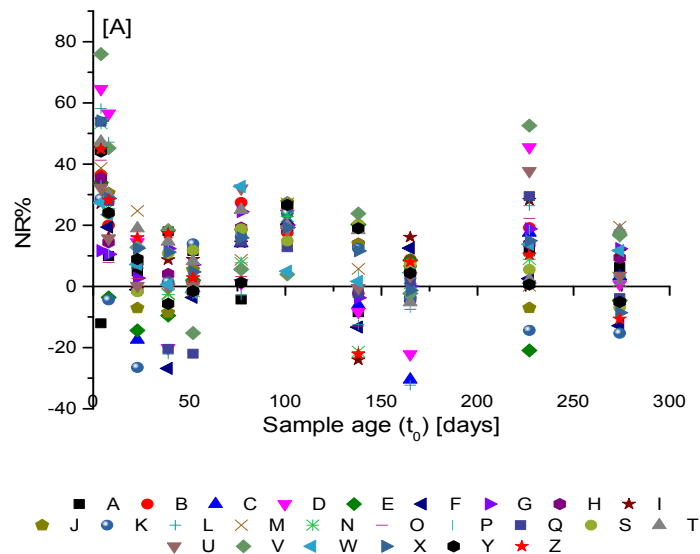
**Figure 6-3 :** Courbes de vieillissement du R<sub>NORM</sub> sur une période de 4 à 304 jours. Figure tirée de [9]

mesurés. Au contraire, les encres possédant peu de PE présentaient une diminution rapide (valeurs toutes au-dessous de 12 ng/cm). Ce paramètre, fortement corrélé à la quantité de PE, l'est peu au R %.

## 6.6. NR %

Ce paramètre défini pour substituer le vieillissement naturel à l'artificiel (thermique) n'a pas donné de résultats satisfaisants. En effet, les valeurs de NR % calculées pour les encres à 4 jours ( $t_0=4$  jours,  $t_{\approx+30j}=39$  jours) étaient comprises entre -12 et 76 %, et elles décroissaient rapidement pour atteindre à 274 jours ( $t_0=274$  jours,  $t_{\approx+30j}=304$  jours) entre -18 et 20 % (Figure 6-4). Comparativement au R %, plus de valeurs négatives ont été obtenues, probablement parce que le vieillissement naturel d'environ 1 mois ne permettait pas de vieillir suffisamment les échantillons.

Avec ce paramètre, le vieillissement s'arrêtait rapidement, puisqu'après 23 jours il n'y avait plus de diminution significative. De plus, une grande variation des valeurs au cours du temps était observée avec des pics pour les échantillons à 77 jours ( $t_0=77$  jours,  $t_{\approx+30j}=101$  jours) et spécialement à 227 jours ( $t_0=227$  jours,  $t_{\approx+30j}=274$  jours), et la courbe des valeurs moyennes présentait une grande variabilité des données ainsi que les courbes des encres prises individuellement.



**Figure 6-4 :** Courbes de vieillissement du NR % en fonction de l'âge des échantillons mesurés. Figure tirée de [9]

Si ce paramètre n'est pas corrélé avec les autres paramètres de vieillissement, ni avec la quantité de PE à 4 jours, il reste néanmoins très variable et ne permet de discriminer entre les âges que pour les encres contrefaites très jeunes (<23 jours).

## 6.7. $NR_{NORM}$

Ce paramètre de vieillissement, similaire au  $R_{NORM}$  mais utilisant un vieillissement naturel, a aussi montré des résultats peu satisfaisants. En effet les valeurs de  $NR_{NORM}$  étaient comprises entre -16 et 52 à 4 jours ( $t_0=4$  jours,  $t_{\rightarrow+30j}=39$  jours) et entre -2 et 10 ng/cm pour 274 jours ( $t_0=274$  jours,  $t_{\rightarrow+30j}=304$  jours) (Figure 6-5). Comme pour le NR %, une grande diminution des valeurs était observée entre 4 et 23 jours. Après 23 jours une grande variabilité était observée notamment pour les âges de 77 et 101 jours, empêchant de discriminer entre les âges. Ce paramètre ne peut donc pas être utilisé de manière fiable pour dater tous les documents.



6.8. RPA

Le paramètre de vieillissement RPA, montrant pourtant des résultats prometteurs dans l'article précédent, s'est avéré très difficile à mettre en place sur les vingt-cinq encres mesurées. En effet l'identification de composés pouvant être utilisés pour normaliser le PE a été plus compliquée que prévu, puisqu'il fallait un composé présent dans le plus grand nombre d'encres. Seuls cinq composés ont été sélectionnés, le BA quantifiable dans 88 % des encres (Tableau 6-1), le PEE (60 % des encres), la DPA (40 %), la MK (32 %) and l'EEE (24 %). Tous les autres composés ont été jugés trop rares dans la population pour être des candidats acceptables.

La première difficulté rencontrée était la faible quantité des composés cibles. Ainsi, soit ils atteignaient la limite de quantification au milieu de l'intervalle mesuré (notamment pour PE/BA), soit ils induisaient une courbe de vieillissement ascendante (PE/PEE et PE/DPA).

Pour le rapport PE/MK, il s'est avéré que les courbes obtenues ne montraient aucune tendance en fonction du temps car l'air du pic de MK n'était pas stable entre les analyses, probablement à cause du fait que le MK ne s'analyse pas bien par GC/MS (i.e. composé peu volatil). Le PE/EEE donnait des

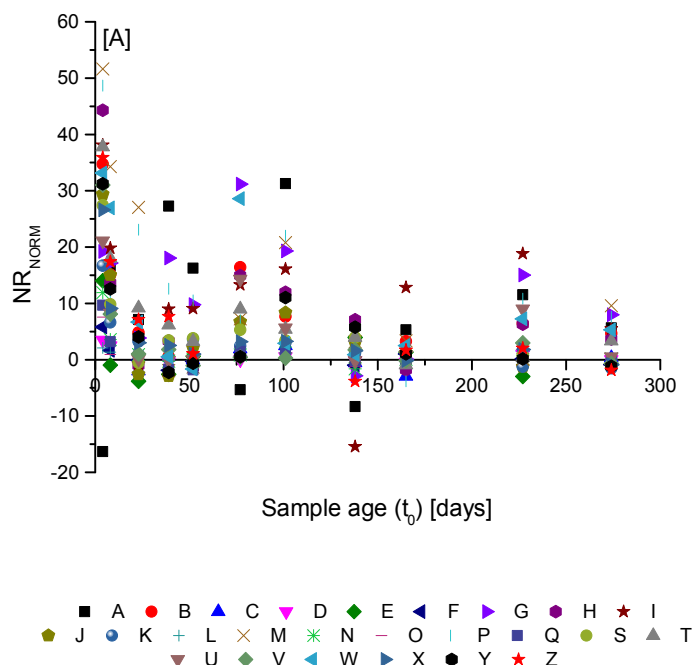


Figure 6-5 : Courbes de vieillissement du NR<sub>NORM</sub> des 25 encres en fonction du temps. Figure tirée de [9]

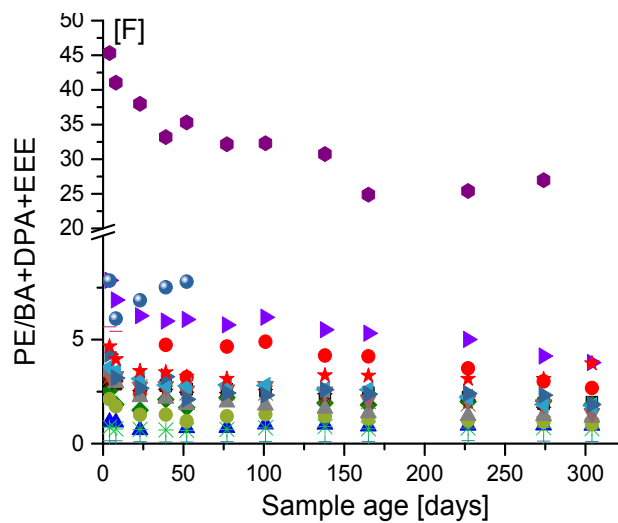


Figure 6-6 : Courbes de vieillissement pour le RPA PE/(BA+DPA+EEE). Figure tirée de l'article [9]

résultats intéressants mais seulement pour six encres sur vingt-cinq, une quantité trop faible pour être utilisée comme paramètre de vieillissement « universel ».

Une des solutions investiguées normalisait la quantité de PE avec plusieurs composés sélectionnés. Toutes les combinaisons ont été testées et la meilleure était PE/(BA+DPA+EEE) (Figure 6-6). Cependant, même en combinant les composés présents, des courbes de vieillissement ascendantes étaient observées et ce RPA ne pouvait être utilisé que dans 64 % de la population d'encre. Il présente donc un potentiel limité pour les questions de datation.

#### 6.9. R %\*

Le R %\* calculé avec le RPA (PE/(BA+DPA+EEE)) n'a pas donné de meilleurs résultats que ceux du R %, contrairement à ce qui a été vu dans l'article/chapitre précédent [11]. Les valeurs de R %\* étaient comprises entre 19 % et 67 % pour les échantillons à 4 jours et diminuaient gentiment pour atteindre de -70 % à 45 % à 304 jours. De plus, le composé DPA étant influencé par le vieillissement artificiel, il modifiait le rapport obtenu.

Comme pour le R %, les valeurs moyennes ont pu être modélisées en fonction du temps, mais pas la variance. Ce paramètre n'est finalement pas conseillé pour remplacer le R %.

## 6.10. CONCLUSION INTERMÉDIAIRE

Sur les sept paramètres de vieillissement étudiés sur la population d'encre de références, seuls trois ont montrés un potentiel de datation intéressant :

- La quantité de PE, paramètre reproductible qui permet de mesurer un vieillissement moyen sur plus de 100 jours (Figure 6-1)
- le  $R_{NORM}$  qui permet également de mesurer un vieillissement sur l'ensemble de la période mesurée et dont la moyenne et la variance ont pu être modélisées.
- Le R %, dont la modélisation et la discrimination entre les encres jeunes et plus âgées sont moins aisées, mais qui permet de suivre le vieillissement même pour les encres contenant une faible quantité de PE à 4 jours.

Ces trois paramètres sont donc sélectionnés pour tester les modèles d'interprétations dans le chapitre suivant [8]

## 7. DÉFINITIONS ET ÉVALUATION DES MODÈLES D'INTERPRÉTATION

Ce chapitre résume les résultats principaux exposés dans l'article :

Koenig, A. and C. Weyermann, Ink dating part 2: Interpretation of results in a legal perspective, Science & Justice, 2017, *In press* (Annexe 4)

Ce chapitre traite du développement et de l'évaluation de trois modèles d'interprétation différents. Trois paramètres de vieillissement ont été considérés, la quantité de PE, le R % et le R<sub>NORM</sub>. Dans cet article, plusieurs nouveautés dans le domaine de la datation peuvent être mises en avant :

- La comparaison de trois modèles d'interprétation différents appliqués sur la même population d'encre de références
- L'évaluation de modèles sur trois paramètres de vieillissement ayant un fort potentiel
- La proposition d'une nouvelle approche pour exploiter les tendances dans l'interprétation
- Le développement d'un modèle préliminaire pour le calcul du rapport de vraisemblance

### 7.1. MODÈLE DES SEUILS

*Si la valeur analytique est plus grande que la valeur théorique, alors l'encre est plus jeune que l'âge tabulé.*

Le modèle des seuils est celui proposé par Aginsky, notamment pour interpréter les R % (Tableau 2-3) [2, 3, 12], mais il n'en existe aucun pour les quantités de PE et le R<sub>NORM</sub>. Deux méthodes de définition de seuils ont été utilisées dans cette étude pour les fixer.

La première utilise la formule suivante [5, 6] :

$$\text{Méthode } 3\sigma : \quad \text{Seuil } AP_{(t \text{ days})} = \mu(AP_{t \text{ days}}) + 3\sigma(AP_{t \text{ days}}) \quad \text{Équation 7-1}$$

où  $\mu$  est la moyenne calculée sur les résultats obtenus pour les encres de références à l'âge  $t$  et  $\sigma$  est la déviation standard (*Méthode 3 $\sigma$* ). Une autre alternative a été testée en utilisant les moyennes et déviations standards extrapolées par rapport aux modélisations effectuées sur la

moyenne et la variance des données de références en fonction du temps dans le chapitre précédent (*méthode 3 $\sigma$  extrapolée*) [9].

La seconde méthode utilisée s'inspire de la définition des seuils de décision utilisée dans le profilage des stupéfiants [135]. Elle vise à optimiser le nombre de vrais positifs (résultats qui sont au-dessus du seuil de décision si les entrées d'encre sont, en effet, plus jeunes que le seuil) [101, 135] et à minimiser le nombre de faux positifs (résultats au-dessus du seuil si les entrées d'encre sont plus vieilles que le seuil) (*méthode empirique*). Les deux populations d'âge utilisées sont donc les encres plus jeunes ou de même âge que le seuil et les encres plus âgées que le seuil (Figure 7-1).

### 7.1.1. RÉSULTATS

Les méthodes de définition ont permis de déterminer trois seuils différents (selon la méthode) pour 138 jours et ce, pour chaque paramètre de vieillissement considéré (Tableau 7-1). 138 jours a été choisi pour être au plus proches du seuil de la littérature à 150 jours.

Pour le paramètre de la *quantité de PE*, le seuil de la méthode 3 $\sigma$  (quantité de PE  $\geq 106$  ng/cm) présentait un taux de faux positifs de 1 %. Ce résultat signifie qu'il est possible d'avoir des faux positifs pour les âges proches du seuil. Les méthodes 3 $\sigma$  extrapolée et empirique donnaient des valeurs seuils différentes (quantité de PE  $\geq 123$  ng/cm ou 110 ng/cm) mais présentaient un taux de faux positif nul. Leur taux de vrais positifs étaient de 9 % (six encres) et 12 % (sept encres) respectivement (Tableau 7-1). Le taux de succès de ces seuils est donc plutôt faible pour la quantité de PE.

Pour le paramètre *R %*, le seuil de la littérature définissant que « *si le R % est  $\geq 50$  %, l'entrée d'encre est plus jeune que 150 jours* » [2, 3] a montré la présence de 5 % de faux positifs provenant de cinq échantillons de trois encres différentes âgées de 165 à 274 jours. Ce seuil est donc réellement problématique puisque les faux positifs sont étalés sur environ 5 mois après l'âge maximal du seuil. Les seuils obtenus avec les méthodes 3 $\sigma$  et 3 $\sigma$  extrapolée donnaient des valeurs seuil impossibles ou trop hautes pour être retrouvées dans la population de référence (taux de vrais positifs nul) (Tableau 7-1). La méthode empirique est la seule donnant un seuil réaliste (*R %  $\geq 60$  %*) avec un taux général de vrais positifs de 9 % (échantillons provenant de dix encres) pour un taux de faux positifs nul.

Finalement, les seuils définis pour le paramètre *R<sub>NORM</sub>*, donnaient des valeurs de seuil similaires pour 138 jours (Tableau 7-1 et Figure 7-1 A). Aucun faux positif n'a été identifié et leurs taux de vrais positifs étaient comparables, respectivement 12 % (sept encres), 14 % (sept encres) et 20 % (dix encres). La méthode empirique pour ce paramètre donnait proportionnellement le meilleur taux de vrais positifs par rapport à celui de la quantité PE et R %.

**Tableau 7-1** : Récapitulatif des taux de faux et vrais positifs par seuils et par paramètres de vieillissement.Méthode 1 :  $3\sigma$  , 2 :  $3\sigma$  extrapolé, 3 : empirique, litt : seuils obtenus dans la littérature [2, 3]. Tableau tiré de [8]

PV	Valeur seuil < 138 j(*)	Met	Taux général		# d'encres ayant une valeur au-dessus du seuil par âge											
			F+ (%)	T+ (%)	4	8	23	39	52	77	101	138	165	227	274	304
PE [ng/cm]	106	1	1	12	7	6	4	2	2	2	1	0	1	0	0	0
	123	2	0	9	6	2	2	2	2	2	1	0	0	0	0	0
	110	3	0	12	7	6	3	2	2	2	1	0	0	0	0	0
R % [%]	50*	Litt	5	30	17	9	6	3	8	4	6	4	1	2	2	0
	105	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	90	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R <sub>NORM</sub> [ng/cm]	60	3	0	9	10	2	3	0	0	0	2	1	0	0	0	0
	54	1	0	12	7	6	4	3	2	0	1	0	0	0	0	0
	52	2	0	14	7	7	4	3	3	1	1	0	0	0	0	0
	45	3	0	20	10	7	6	3	6	2	4	0	0	0	0	0

PV : paramètre de vieillissement

Met : méthode de définition

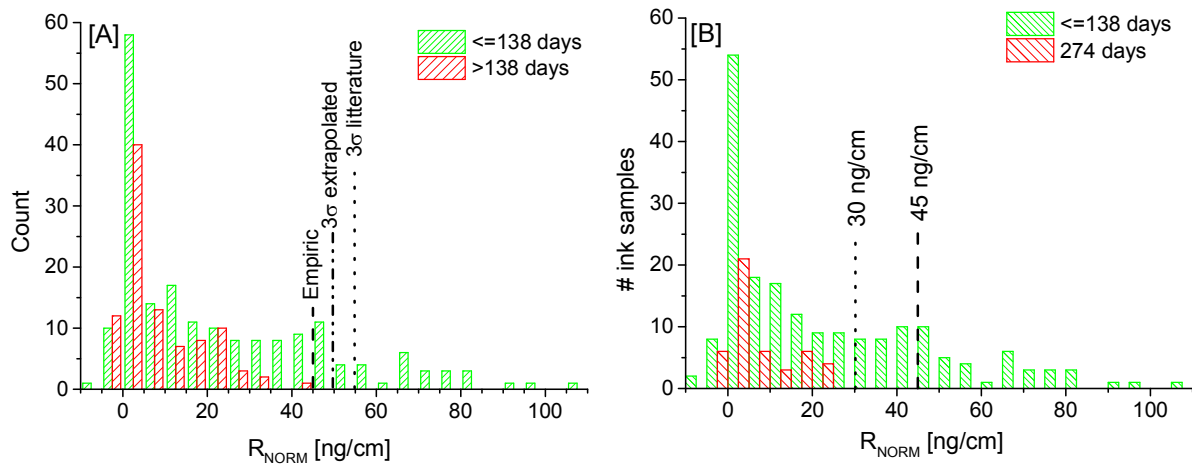
\* seuil à 150 jours

Pour tous les seuils de tous les paramètres de vieillissement, la chance de détecter une encre antitadée était plus élevée si l'encre examinée était jeune. Par exemple, pour le R<sub>NORM</sub>, dix encres de 4 jours présentaient une quantité de PE au-dessus du seuil de 45 ng/cm (méthode empirique), alors que ce n'était le cas que pour six encres de 39 jours (Tableau 7-1).

De plus, la meilleure manière d'augmenter la chance de détecter une encre antitadée était d'augmenter l'âge du seuil examiné. La définition d'un seuil à 274 jours, permettait, par exemple, d'augmenter le taux général de vrais positifs à 15 %, 24 % et 37 % respectivement (Seuils définis par la méthode empirique pour le PE; R % et R<sub>NORM</sub>).

### 7.1.2. CONSIDÉRATIONS PRATIQUES

Le modèle des seuils a le grand avantage d'être facile et rapide à appliquer dans la pratique. Par contre il possède plusieurs désavantages. Le seuil proposé dans la littérature induisait un taux de faux positifs non-négligeable sur les données de référence de cette recherche. Ces seuils ne devraient donc pas être appliqués dans un laboratoire sans les avoir au préalable testés. Ce phénomène peut



**Figure 7-1 :** Histogramme des populations d'âge des encres pour le paramètre  $R_{NORM}$  et seuils déterminés, A. méthodes classiques B. considération d'un intervalle entre les hypothèses. Figure tirée de [8]

être dû à plusieurs facteurs tels que des différences de données de référence utilisées. De plus, des tests à l'aveugle devraient être effectués à intervalle régulier afin de s'assurer que les données de référence sont contemporaines au marché des encres [7].

Deuxièmement, le processus de définition n'est pas trivial. Si la méthode originale  $3\sigma$  s'est montrée peu fiable, les deux autres méthodes donnaient généralement des seuils utilisables dans la pratique. Il est préconisé de définir ces seuils sur un important set de données de références pour s'assurer que les seuils sont représentatifs et de maintenir le tout à jour.

Finalement, il faut être conscient que les seuils peuvent facilement être sujets à la présence de faux positifs notamment lorsque des échantillons proches de l'âge du seuil sont considérés. Une solution est proposée pour réduire cet effet, elle consiste à introduire un intervalle de temps entre les deux populations considérées et donc de définir deux hypothèses comme par exemple :

- Le document a été créé plus de 274 jours avant l'analyse
- Le document a été créé plus récemment ( $\leq 138$  jours)

Dans cette configuration, le seuil peut donc être placé entre le seuil de 138 jours (conservatif) ou 274 jours (plus risqué) selon le degré de confiance que l'on souhaite (Figure 7-1 B). Les notions d'hypothèse et de degré de confiance sont cependant directement reliées au modèle de rapport de vraisemblance qui présente donc certains avantages.

## 7.2. TESTS DE TENDANCES

*Si les résultats de l'entrée d'encre acquis au cours du temps montrent un vieillissement, alors l'encre est plus jeune que l'âge tabulé.*

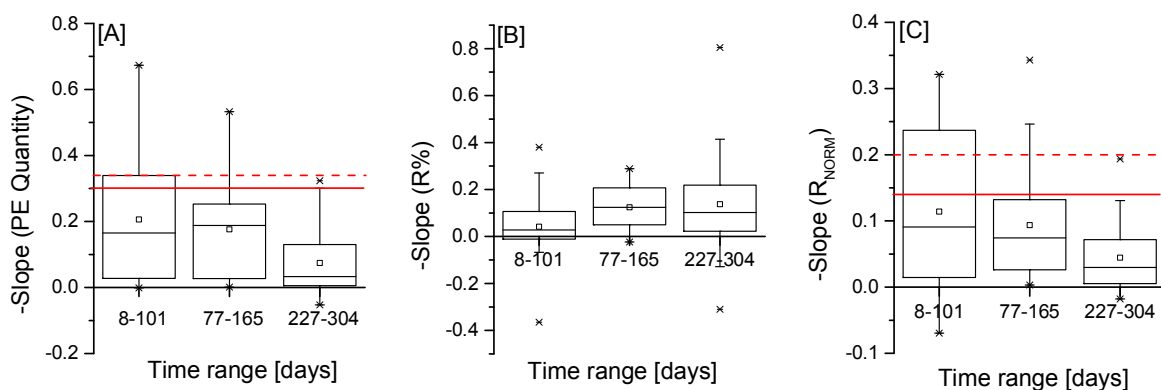
Les tests de tendances ont été développés pour l'interprétation du paramètre V % (méthode TD-GC/MS). Ils n'ont jamais été appliqués sur d'autres paramètres. Deux tests de tendances ont été évalués pour l'interprétation des paramètres PE, R % et  $R_{\text{NORM}}$  :

- Le test de Neumann (équation 2-7)[7, 16]
- Le test des pentes (équations 4-3 et 4-4) [14]

Les tests de tendances ont été appliqués sur trois intervalles d'âges, les échantillons entre 8 et 101 jours, entre 77 et 165 jours et l'intervalle entre 227 et 304 jours. Les résultats des deux tests étant comparables, seuls les résultats du test de la pente sont exposés. En effet, les résultats ont montrés de grandes inconsistances pour tous les paramètres testés.

### 7.2.1. RÉSULTATS

Si les pentes des trois intervalles avaient tendance à diminuer dans le temps pour les *quantités de PE* (Figure 7-2A), les tendances détectées n'étaient pas toujours logiquement réparties. Ainsi pour neuf encres, des inconsistances étaient visibles comme par exemple le fait qu'une tendance était détectée pour le troisième intervalle (227 à 304 jours) mais pas pour les deux premiers (Tableau 7-2). Ce modèle ne pouvait donc pas être utilisé pour correctement interpréter ce paramètre sur une période d'une année, probablement à cause de la variabilité des résultats. Pour *le paramètre de vieillissement R %*, ni les valeurs des pentes (Figure 7-2B) ni la détection de tendances ne montraient



**Figure 7-2:** Boxplot de « -pentes » des différents paramètres de vieillissement, A. Quantité de PE, B : R % et C.  $R_{\text{NORM}}$ . Les lignes rouges représente des seuils qui peuvent être défini pour interpréter les données (lignes continue ; avec faux positifs, ligne en trait-tillé : 0% faux positif. Figure tirée de [8]



un vieillissement pour ce paramètre. En effet, un faible nombre de tendances était observé et elles étaient pour la plupart illogiques puisqu'elles concernaient le deuxième (77 à 165 jours) et/ou troisième intervalle (227-304 jours). La trop grande variabilité du R % empêche ce paramètre d'être interprété par ce type de modèle d'interprétation. Les résultats pour le  $R_{NORM}$  étaient similaires aux résultats obtenus pour la quantité de PE (Figure 7-2C et Tableau 7-2).

#### 7.2.2. CONSIDÉRATIONS PRATIQUES

Le modèle du test de tendance est plus compliqué à appliquer que les seuils parce qu'il demande l'analyse d'au moins cinq échantillons sur un période de temps d'au moins deux mois et demi. Pour les paramètres de vieillissement  $R_{NORM}$  et R % nécessitant 2 cm d'encre par analyse, la quantité d'encre nécessaire pourrait atteindre 10 cm.

Ce modèle n'est pas viable pour interpréter le set de données à disposition et ce pour tous les paramètres de vieillissement. Ceci est principalement dû au fait que ces tests sont très dépendants de la variabilité des données et du nombre d'échantillons pris en compte dans le calcul [14].

Une alternative à ce modèle serait d'utiliser les valeurs des pentes qui montrent une évolution dans le temps pour les quantités de PE et le paramètre  $R_{NORM}$  couplées au modèle des seuils (Figure 7-2 et Tableau 7-3). Ainsi deux seuils pour l'âge maximal de 227 jours ont été déterminés pour chacun des deux paramètres. Pour la quantité de PE, le seuil le plus restrictif (pente  $\geq 0.34$ ) permettait d'avoir un taux de vrais positifs de 20 % (dix échantillons de six encres), pour le paramètre  $R_{NORM}$  (pente  $\geq 0.20$ ), un taux de 22 % était obtenu (onze échantillons de huit encres).

**Tableau 7-2:** Résumé de la détection des tendances pour les trois intervalles de temps et les trois paramètres de vieillissement étudiés. Vert : détecté et rouge : non-détecté. Tableau tiré de [8]

P.V	Intervalle de temps [jours]	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	S	T	U	V	W	X	Y	Z	#Encre	
Quantité de PE	8-101	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	12
	77-165	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	10
	227-304	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	11
R %	8-101	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	3
	77-165	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	2
	227-304	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	4
R <sub>NORM</sub>	8-101	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	7
	77-165	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	9
	227-304	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	Vert	5

**Tableau 7-3 :** Seuils mesurés sur les valeurs de pentes pour la quantité de PE et R<sub>NORM</sub>. Tableau tiré de [8]

Paramètre de vieillissement	Seuil (-pente) ( $\geq 227$ jours)	Taux de vrais positifs [%]	Taux de faux positifs [%]
Quantité de PE	0.34	20	0
	0.30	28	8
R <sub>NORM</sub>	0.20	22	0
	0.14	34	4

### 7.3. RAPPORT DE VRAISEMBLANCE

*L'observation est plus probable sous la première hypothèse que sous la deuxième, elle soutient donc la première hypothèse.*

Le développement d'un modèle pour calculer un rapport de vraisemblance est proposé dans ce chapitre. Pour ce faire le cas fictif suivant a été développé :

*« L'office des impôts vérifie la déclaration de M. Jones et découvre qu'un document daté du 25 août 2015 manque. Ils envoient une demande pour obtenir ledit document le 8 juillet 2016 et le reçoivent le 28 juillet de la même année. Suspectant une fraude, le document est envoyé dans un laboratoire forensique pour examen et une analyse est effectuée le 7 août. »*

A partir de ce scénario, les hypothèses suivantes sont définies :

- $t_1$  : le document est contrefait, il a été créé entre le 8 et le 28 juillet 2016, soit entre 11 et 30 jours avant l'analyse
- $t_2$  : le document est authentique, il a 364 jours

Comme les données de référence ne sont pas normales, les probabilités ont été estimées pour chaque âge  $t_x$  à partir de la méthode non-paramétrique d'estimation des densités par noyau Kernel [136]:

$$P(q|t_1) = \hat{f}_{h_{t_1}, t_1}(q) = \frac{1}{N \times h_{t_1}} \sum_{N=1}^N K\left(\frac{x-x_i}{h_{t_1}}\right) \quad \text{Équation 7-2}$$

dont le noyau est une fonction de Gauss :

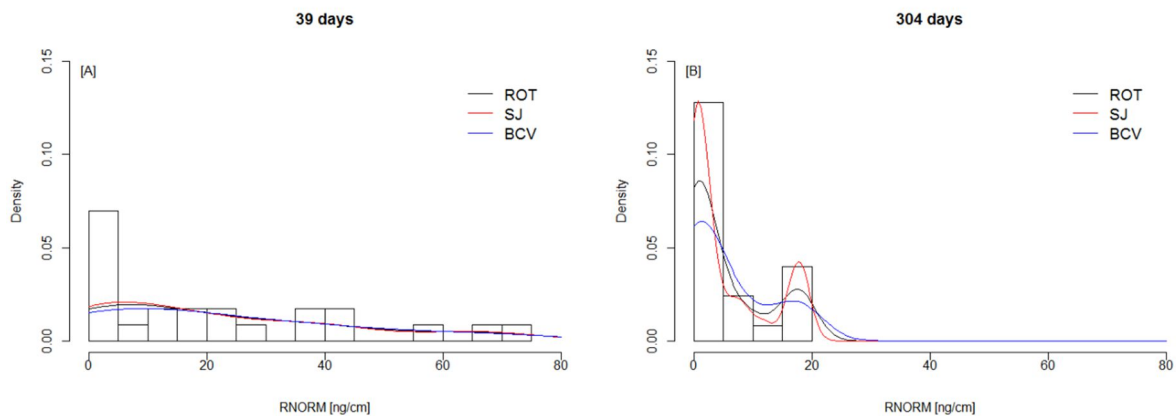
$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad \text{Équation 7-3}$$

Elle nécessite en plus l'utilisation d'un paramètre de lissage ( $h_{t_1}$ ) qui a été, dans cette étude, estimé par trois méthodes différentes, la *rule-of-thumb* (ROT) [136], la méthode *Sheather and Jones* (SJ) [137] et la méthode *biased cross validation* (BCV) [138].

L'estimation de Kernel se base sur les données empiriques et ne permet pas d'estimer les probabilités pour les âges/données qui ne sont pas mesurés. Ainsi il est nécessaire de choisir les âges adéquats à disposition pour estimer les probabilités pour le cas. Ainsi les hypothèses ont été changées de la manière suivante :

$t_1$  : le document est contrefait, il a au maximum 39 jours.

$t_2$  : le document est authentique, il a 304 jours ou plus.



**Figure 7-3 :** Histogramme des  $R_{\text{NORM}}$  pour 39 et 304 jours et densités de probabilités obtenus à l'aide de Kernel et des différents paramètres de lissage mesurés. Figure tirée de [8]

### 7.3.1. RÉSULTATS

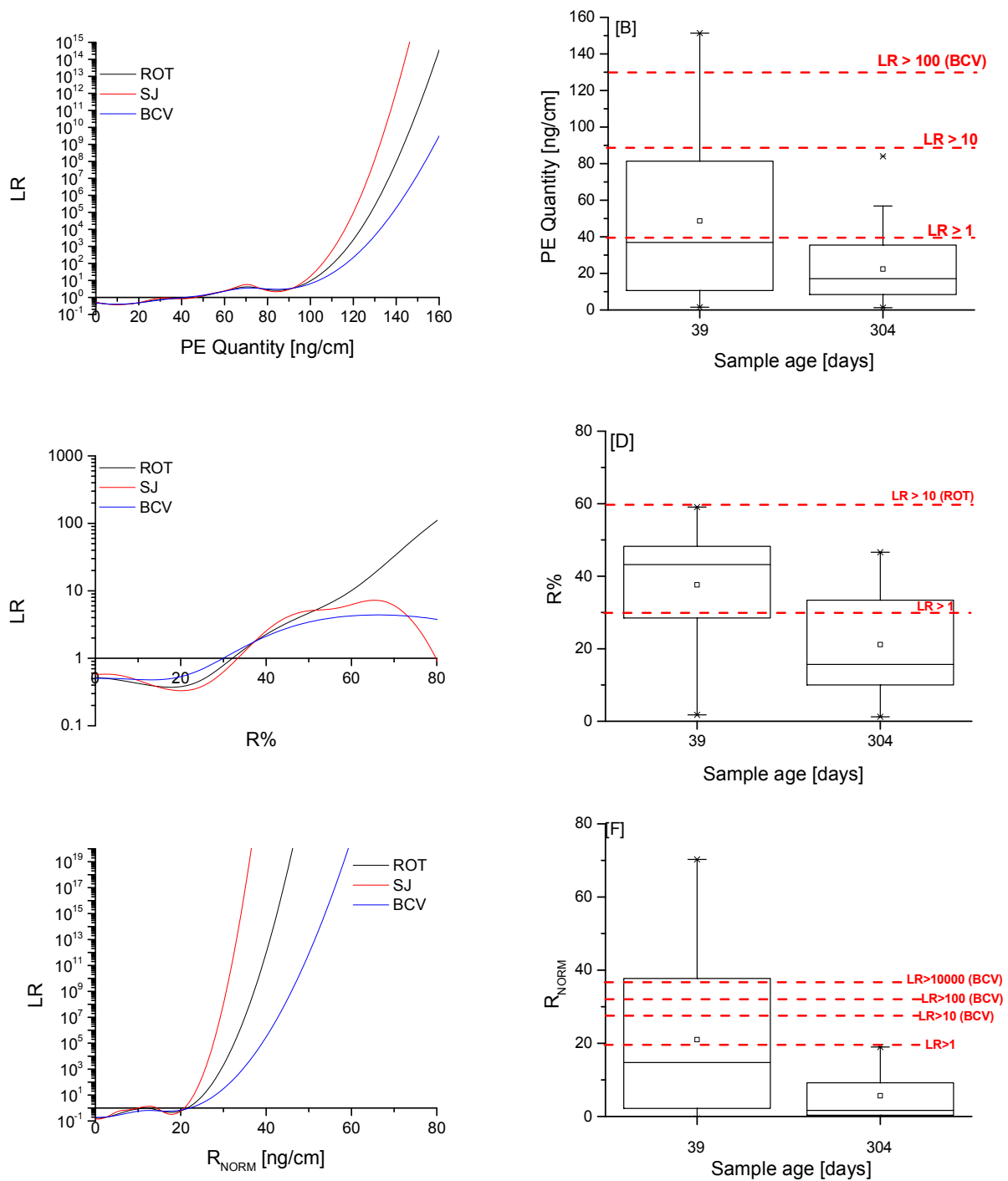
Chaque paramètre de lissage permet d'estimer des courbes de densités qui sont différentes et ce pour tous les paramètres. La méthode BCV est la plus lissante et la méthode SJ généralement celle qui l'est moins, donnant des courbes beaucoup plus bosselées. Un exemple de courbes obtenues pour le même jeu de donnée mais avec les différents lissages est illustré dans la figure 7-3. A partir des probabilités le rapport de vraisemblance (LR) est calculé (équation 2-11).

Les valeurs de LR sont influencées par le paramètre de lissage utilisé pour l'estimation de la probabilité. Le lissage par la méthode BCV donnait toujours les LR les plus faibles alors que le lissage SJ généralement les plus élevés. Les LR calculés à partir du lissage BCV sont donc les plus conservateurs (Figure 7-4).

*Les valeurs de LR calculées à partir des quantités de PE* étaient entre 0.1 et 1 pour des quantités inférieures à 40 ng/cm. Ces concentrations soutiennent donc faiblement l'hypothèse selon laquelle le document est authentique (c.-à-d., il a 304 jours) plutôt que falsifié. Cela tend à confirmer le consensus général qui dit que l'expert ne peut conclure que lors de la présence d'une encre antidatée et dans les cas où une quantité élevée de PE est observée. En effet, les faibles quantités de PE sont observées que l'encre soit jeune ou plus âgée.

Pour les concentrations de PE comprises entre 40 et 89 ng/cm, des LR entre 1 et 10 étaient observés. À partir de 89 ng/cm (BCV), les valeurs de LR dépassaient 10 et augmentaient rapidement, puisqu'à partir de 130 ng/cm des valeurs de LR au-dessus de 100 étaient observées. Ces grandes valeurs ne sont retrouvées que pour deux encres de la population de références de 39 jours (8 %). Cela traduit un faible taux de faisabilité dans les conclusions concernant la quantité de PE.

Le paramètre  $R\%$  ne permet pas d'atteindre de hauts degrés de confiance dans les conclusions. En effet, pour les  $R\%$  en dessous de 30 %, des valeurs de LR soutenant faiblement l'hypothèse de l'authenticité du document étaient observées (LR entre 0.3 et 1). Les  $R\%$  supérieurs à 30 % soutenaient l'hypothèse de la contrefaçon. Cependant, les valeurs de LR dépassaient difficilement la barre des 10 et seul le lissage par la méthode ROT le permettait pour des valeurs de  $R\%$  au-dessus de 60 %. Ces



**Figure 7-4 :** Courbes de LR pour chaque paramètre de vieillissement (gauche) et boxplots des données de référence aux âges d'intérêt et des valeurs auxquelles un certain LR est obtenu (droite). Figure adaptée de [8]

valeurs ne sont jamais rencontrées dans les données de références tant à 39 qu'à 304 jours (Figure 7-4 C et D).

Les LR obtenus pour le paramètre  $R_{NORM}$  étaient les plus élevés de l'étude et ils augmentaient très rapidement après une valeur de  $R_{NORM}$  de 20 ng/cm. En effet, à partir d'un  $R_{NORM}$  de 28 ng/cm (BCV) des LR supérieurs à 10 étaient observés et au-delà d'un  $R_{NORM}$  de 32 ng/cm, des LR de 100 étaient obtenus (BCV). Plusieurs encres de la population de référence possédaient des  $R_{NORM}$  dépassant ces valeurs et de hauts LR pouvaient être obtenus pour 32 % (huit encres) de la population de 39 jours ( $LR > 10$ ) (Figure 7-4 E et F).

Au niveau du taux de faux positifs, les quantités de PE et le paramètre R % présentaient quelques faux positifs, c-à-d. des échantillons de 304 jours associés à un LR au-dessus de 1 (#2 et 6 respectivement). Cependant les LR résultants étaient très faibles, en faisant une preuve très limitée. Le  $R_{NORM}$  ne présentait aucun faux positifs.

### 7.3.2. CONSIDÉRATIONS PRATIQUES

Ainsi le modèle des rapports de vraisemblance permet de confirmer que des conclusions avec un bon degré de confiance sont possibles pour le  $R_{NORM}$ , et ce, pour un plus grand nombre d'encre que la quantité de PE et le R %. Ce paramètre devrait donc être utilisé en priorité si possible. Le R % ne semble finalement pas très fiable en comparaison et devrait être évité.

Ce modèle permet également de pré-évaluer les cas afin de déterminer si l'analyse peut apporter une réponse utile dans le cas de question. Ainsi, il a été déterminé que:

- Plus l'âge de la contrefaçon est jeune, plus il y a de chance de détecter une encre antidatée : les encres de 165 jours peuvent toujours présenter un  $LR > 10$ , mais le nombre d'encres qui le permet est faible (trois encres).
- Plus grande est la différence entre l'âge de la contrefaçon et le document, plus il y a de la chance de détecter une encre antidatée.

Ce modèle est plus difficile à appliquer que le modèle des seuils. Bien qu'il soit préliminaire, il devrait être testé sur une plus grande quantité de données de référence afin d'affiner les probabilités estimées par Kernel. Les LR obtenus dans cette étude sont donc plus informatifs qu'ils ne sont précis, mais ils montrent bien les avantages de ce modèle par rapport au modèle des seuils et des tendances. Le calcul du rapport de vraisemblance permet d'attribuer un degré de confiance à la preuve, de pré-évaluer un cas et de déterminer le potentiel de chaque paramètre.

#### 7.4. CONCLUSION INTERMÉDIAIRE :

Trois modèles d'interprétation ont été développés et testés. Le modèle des seuils est facile à appliquer mais demande une certaine prudence. Un taux de faisabilité de 37 % dans le meilleur des cas a été obtenu pour le paramètre  $R_{\text{NORM}}$  (taux de réponse permettant de déterminer qu'une encre est antidatée si elle l'est vraiment).

Le modèle des tendances tel qu'actuellement proposé n'est pas fiable et ne doit pas être utilisé. Une alternative est proposée se basant sur le calcul d'une pente et l'utilisation d'un seuil de décision défini à 227 jours. Ce modèle présente un taux de faisabilité de 22 % pour le paramètre  $R_{\text{NORM}}$ . Il a l'avantage de se baser sur les pentes et non sur les valeurs absolues, ce qui est primordial pour l'interprétation du paramètre V % mesuré par TD-GC/MS [4, 16] ou les RPA calculés par exemple entre le PE et les colorants mesurés par HPLC [10, 45]

Finalement, le modèle du rapport de vraisemblance apporte beaucoup d'informations intéressantes notamment sur les risques d'erreurs, la fiabilité des paramètres mais aussi les limitations de l'application des cas de datation des encres par l'analyse des solvants.

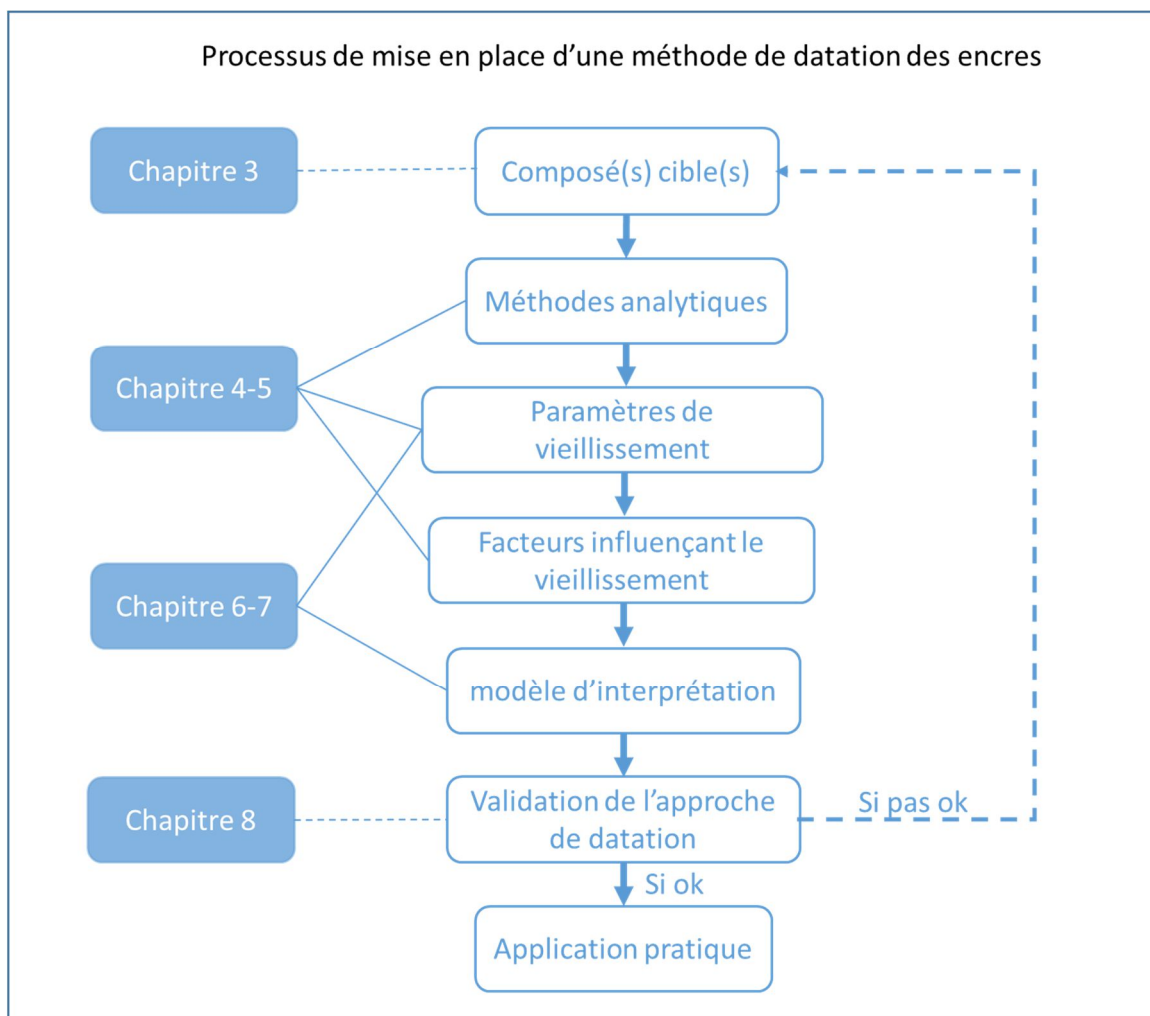
En conclusion, il faut éviter d'utiliser le R % dans des cas pratiques car c'est le paramètre le plus limité alors que le  $R_{\text{NORM}}$ , démontre un potentiel réellement intéressant.

## 8. DISCUSSION GÉNÉRALE

Les quatre chapitres précédents permettent d'évaluer le potentiel des méthodes de datation d'encre au travers des trois objectifs accomplis dans ce travail de thèse :

- Validité des approches analytiques
- Définition et étude fondamentale des paramètres de vieillissement
- Développement et évaluation des modèles d'interprétation

À partir des résultats obtenus dans cette recherche, un modèle général pour le développement de méthodes de datation des encres peut être proposé et discuté (Figure 8-1). Chacune des huit étapes du modèle est développée séparément, puis une synthèse critique, ainsi que des perspectives seront proposées pour une application fiable de la datation des encres dans la résolution de cas pratiques.



**Figure 8-1 :** Schéma du processus de mise en place d'une méthode de datation des encres



## 8.1. COMPOSÉS CIBLES

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) [24, 27, 28, 139], l'incapacité des chercheurs à mettre en place une méthode de datation fiable en utilisant les colorants [78, 79, 102, 140] et la difficulté d'analyse des résines [45, 64, 65] a rendu le choix de la classe de composés cibles évident : les solvants. 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 [3, 17-19]). 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. L'étude de population menée dans cette recherche a confirmé que peu de composés volatils analysés par GC/MS sont présents dans une majorité d'encres, hormis le phénoxyéthanol. Seuls l'alcool benzylique et le phénoxyéthoxyéthanol composent plus de 50 % des encres testées. Mais, si l'alcool benzylique était présent dans toutes les encres, seules 44 % d'entre elles en possèdent en quantité suffisante sur l'entièreté du temps mesuré (304 jours). Le phénoxyéthoxyéthanol peut être considéré comme une cible potentielle puisqu'il vieillit lentement, mais il n'est présent en quantité suffisante que dans 60 % des encres de stylos à bille étudiées. Le phénoxyéthanol reste donc actuellement la meilleure cible, 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 montré un vieillissement en fonction du temps, la diphénylamine et l'éthoxyéthoxyéthanol, mais ils ne sont présents que dans très peu d'encres et souvent en quantité insuffisante. Le développement d'une approche multivariée pour la datation des encres comme pour les traces digitales [129] ou les résidus de tirs [133] pourrait donc être envisagée, bien qu'elle reste pour le moment compliquée à mettre en place sur la base des populations investiguées

## 8.2. MÉTHODES ANALYTIQUES

Les deux méthodes analytiques testées permettent d'analyser les solvants des encres de stylos à bille. Elles ont pu être reproduites avec plus ou moins de facilité et présentent chacune des avantages et des inconvénients, tant au niveau de la partie technique (applicabilité de la méthode) que de la partie analytique (critères de validation).

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 l'apparition d'erreur de préparation. La méthode utilisant l'extraction liquide suivie de l'analyse GC/MS (*Méthode*

**Tableau 8-1** : Récapitulatif des résultats de validation pour les méthodes SLR et TD-GC/MS.

Méthode		Méthode TD-GC/MS
Préparation	Prélèvement (2 x 10 dots de Ø 1 mm) Extraction liquide Vieillissement artificiel	Prélèvement (10 mm <sup>2</sup> )
Paramètre de vieillissement	PE R %	PE V %
LOQ PE	0.3 ng/cm	1.1 ng/cm (90 °C)
Intervalle de travail /linéarité	0.3 - 1500	1.1 – 50
Répétabilité (RSD) Standard liquide 1 trait d'encre Plusieurs traits	1 % 5 % (PE) / 6 % (R %) 13 % (PE) / 9 % (R %)	8 % 13 % (PE) / 3% (V %) 19 % (PE) / 3% (V %)
Reproductibilité interlaboratoire	Valeurs de R % et cinétique reproductibles	Valeurs V % non reproductibles, mais cinétiques comparables
Robustesse	R % est très variable	Instrument sensible aux maintenances

du SLR) demande une préparation plus conséquente des échantillons, puisque deux échantillons sont prélevés, l'un d'entre eux est chauffé, puis une extraction liquide est effectuée. Durant ce processus, les échantillons d'encre sont transvasés de une à trois fois entre différents contenants favorisant l'apparition de variabilité due à la préparation, ainsi que l'augmentation du risque de perdre une partie de l'échantillon, car il s'agit de dix micro-perforations de 1 mm de diamètre. Ces avantages et désavantages ne sont en soit pas problématiques mais permettent de déterminer que la méthode utilisant la TD-GC-MS est plus ergonomique dans l'application que la méthode du SLR, mais ne permet pas de stocker autant d'échantillon d'encre dans l'auto-échantillonneur.

Les résultats obtenus pour la validation des méthodes du SLR et de la TD-GC/MS ont montré que les deux méthodes permettent d'analyser les solvants et plus particulièrement le phénoxyéthanol dans les trois encres considérées dans cette étude, démontrant une bonne spécificité. Par contre, La méthode du SLR est plus sensible que la méthode de la TD-GC/MS et permet d'analyser des échantillons sur une plus grande gamme de concentration de PE [11, 14]. Ce qui en fait une méthode plus adaptée pour la datation. En effet, l'intervalle de travail de la méthode TD-GC/MS ne suffit pas forcément à analyser les échantillons de cette étude. Par exemple, 30 % des échantillons de la population de références contenaient une quantité de PE plus grande que sa limite supérieure de quantification

(50 ng/cm). Bien qu'il soit possible de jouer sur la taille des échantillons en la rapetissant pour les hautes concentrations (5 x 1 mm, par exemple permettrait d'analyser jusqu'à 100 ng/cm) ou en l'augmentant pour les échantillons à faible concentration. La taille ne peut pas être trop réduite sous peine d'introduire plus d'erreur dans la préparation, ni trop augmentée dans les cas où l'entrée d'encre de question est limitée. Le choix de la quantité d'encre prélevée demanderait d'effectuer un test préalable avant les analyses sur les cas pratiques, ce qui peut poser problème dans les cas où l'encre de question est limitée. Au niveau de la répétabilité, la méthode LLE-GC/MS s'est montrée répétable tant au niveau de l'instrument que de la méthode, tandis que la méthode TD-GC/MS est plus variable puisqu'elle se base sur un processus d'extraction dynamique et qu'elle n'utilise aucun standard interne. Sa réponse analytique s'est d'ailleurs montrée très peu robuste sur le long terme et un phénomène de déplacement des quantités et des valeurs a été observé après une maintenance. Cela empêche la comparaison directe des valeurs entre analyses effectuées à plusieurs jours/semaines d'écart et entre laboratoires. Cela diminue donc la fiabilité de la méthode de manière importante et complique la datation puisque la valeur absolue obtenue ne peut pas être utilisée. Seules les tendances restent reproductibles entre plusieurs laboratoires.

Ainsi, si la méthode du SLR (extraction liquide suivie d'une analyse par GC/MS) est une méthode plus longue et compliquée à appliquer, elle est analytiquement plus fiable et répétable. La méthode analytique TD-GC/MS n'est, par contre, pas très robuste au niveau de l'analyse du phénoxyéthanol et moins performante en terme de sensibilité et d'intervalle de travail. L'utilisation de TD-GC/MS plus récentes qui minimisent le trajet des solvants entre la chambre de désorption et l'injecteur pourrait apporter des solutions à ces problèmes.

### 8.3. PARAMÈTRES DE VIEILLISSEMENT

Deux paramètres de vieillissement reportés dans la littérature, R % [2, 3, 12, 15] et V % [4] ainsi que six autres ont été étudié. Parmi ceux-ci, quatre ont été proposés pour la première fois dans cette étude ( $R_{NORM}$ , NR %,  $NR_{NORM}$ , R %\*). Des RPA alternatifs à ceux proposés précédemment ont également été testés. Ils peuvent être classés dans quatre catégories différentes. Ils mesurent respectivement :

- **La disparition du PE dans le temps**, la quantité de PE et le calcul d'aire relative des pics chromatographiques de deux composés inhérents à l'encre (RPA)
- **Le taux de diminution du PE en fonction du temps entre deux échantillons**, R %, R %\* (calculé avec les RPA) et NR % (utilisant un vieillissement naturel).

- **Le taux d'extractibilité du PE dans l'encre entre deux extractions séquentielles**, le paramètre V % (90 °C et 200 °C). Dans la littérature d'autres paramètres de vieillissement de ce type ont été proposés [12, 32, 44, 105]
- **La diminution de la quantité de PE entre deux échantillons**, les paramètres  $R_{NORM}$  (vieillissement artificiel) et  $NR_{NORM}$  (vieillissement naturel). Le concept entourant ces paramètres correspond partiellement à un test de tendance puisque le but ici est de déterminer si un vieillissement a encore lieu (une grande différence entre les quantités de PE) ou non (faible différence).

Tous les paramètres étudiés présentent un vieillissement, i.e. une modification de leur valeur en fonction du temps qui a généralement été modélisée par l'équation de Cantu (2012) [110, 111]. Si le vieillissement mesuré sur la quantité de PE correspondait parfaitement au modèle, d'autres paramètres ne pouvaient pas être modélisés par une double exponentielle comme le V % (exponentielle simple) et le R %. Cette formule a donc dû être adaptée pour chaque paramètre.

La quantité de PE peut être envisagée comme paramètre de vieillissement, elle possède une relativement bonne répétabilité tant au niveau des échantillons que des cinétiques de vieillissement. Elle présente aussi une diminution significative dans le temps, bien qu'assez rapide les premières semaines. Elle est de plus mesurable sur toutes les encres possédant du PE (Tableau 8-2).

Le paramètre R % originellement proposé pour la méthode LLE-GC/MS s'est montré moins répétable, spécialement pour les échantillons âgés de plus de 70 jours. Il montre un vieillissement moins marqué sur l'intervalle de temps mesuré ; par conséquent la discrimination entre les âges dans cet intervalle peut s'avérer délicat. Par contre, ce paramètre permet de distinguer des encres d'âges différents, même en présence d'une encre contenant peu de PE, ce qui n'est pas forcément le cas pour tous les paramètres (dont la quantité de PE) (Tableau 8-2).

Le paramètre de vieillissement V % (méthode TD-GC/MS) donne des résultats très prometteurs. Il est indépendant de la masse et possède une très bonne répétabilité lorsque différents traits d'encre de même âge sont considérés. Le manque de robustesse des valeurs du V % sur le long terme et entre laboratoires est donc problématique parce que cela amène une variabilité des valeurs qui diminue considérablement sa fiabilité. Le problème de robustesse est lié à des problèmes analytiques et non au concept de ce paramètre et pourrait être réglé. Ce paramètre reste donc très intéressant pour la datation de l'encre (Tableau 8-2).

**Tableau 8-2** : Résumé des différents paramètres de vieillissement étudiés en fonction des critères d'évaluation. En **vert** les critères montrant des résultats satisfaisants ; en **jaune**, les critères montrant des résultats moins bons, mais pas problématiques ; en **rouge**, les critères problématiques.

Critères	PE	RPA	R%	R%*	NR%	V %	R <sub>NORM</sub>	NR <sub>NOM</sub>
<b>Montre un vieillissement</b>							++	
<b>Longueur du vieillissement</b>							++	
<b>Universalité</b>								
<b>Répétabilité</b>					N.A.	++		N.A.
<b>robustesse</b>		++			N.A.			N.A.

N.A. :données pas connues

++ : montre le paramètre qui a les meilleurs résultats pour chaque critère.

Finalement, le paramètre de vieillissement le plus prometteur s'est avéré être le R<sub>NORM</sub>. Bien qu'il soit moins répétable sur les encres plus âgées, c'est le paramètre qui montre le plus de différence entre les encres jeunes et vieilles sur une année. Il présente donc un vieillissement significatif sur la période d'intérêt, permettant ainsi de discriminer les âges malgré des RSD relativement élevées (Tableau 8-2).

Les quatre autres paramètres NR % et NR<sub>NORM</sub>, RPA et R %\* n'ont pas été retenus comme paramètre de vieillissement, en raison du faible potentiel dans leur forme actuelle (Tableau 8-2). Pour les deux premiers, le très faible intervalle de temps où le vieillissement est mesurable (<23 jours) ne les rend utiles que dans les cas où le document de question est analysé au plus tard 2 semaines après la contrefaçon présumée. Cela représente un nombre de cas très limité. Pour le RPA et le R %\* qui en découle, les résultats sont plus mitigés. Ces paramètres ne sont utilisables que dans un nombre d'encres limité (64 % des encres de cette étude). De plus, pour certaines encres, le vieillissement ne peut être mesuré que sur un intervalle de quelques semaines. Par contre, le paramètre RPA, indépendant de la masse (c'est-à-dire qui s'affranchit des variations de la masse d'encre prélevée), possède une très bonne répétabilité et est également le plus robuste puisqu'il n'est pas influencé par la pression appliquée pour former le trait. Le concept du RPA reste donc très intéressant pour la datation mais l'utilisation d'une normalisation par les solvants n'est pas optimal, puisqu'ils changent d'une encre à l'autre et sont volatils. D'autres composés présents dans toutes les encres pourraient être utilisés pour ce calcul, comme les colorants qui ont déjà été proposés [30, 43, 45, 106, 107, 114], notamment dans une étude du Bundeskriminalamt de Wiesbaden utilisant une HPLC [45, 114].

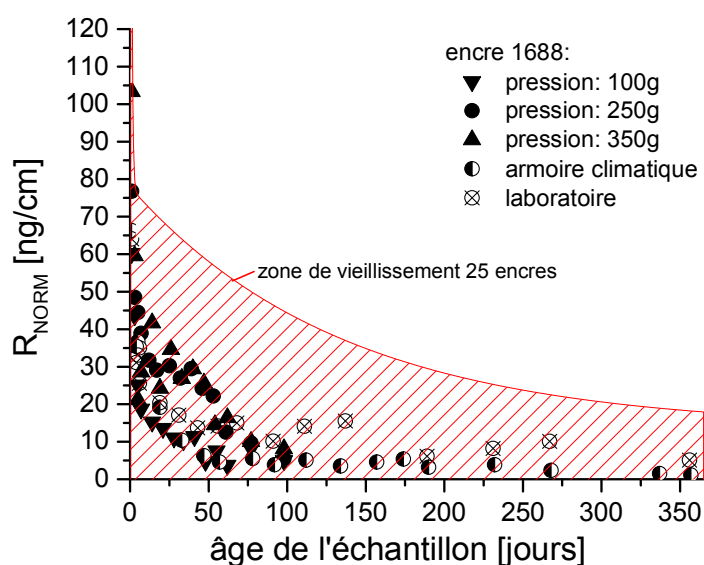
#### 8.4. FACTEURS INFLUENÇANT LE VIEILLISSEMENT

Tous les paramètres étudiés sont sensibles aux facteurs qui influencent le vieillissement. Cette influence n'est cependant pas forcément similaire pour tous les paramètres et pour tous les types d'encre.

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 [4, 6, 19, 78], et cette étude montre que son influence est beaucoup plus importante que celles d'autres facteurs sur le vieillissement tels que la pression et les conditions de stockage (Figure 8-2).

Les conditions de stockage influencent plus drastiquement les paramètres V % et R % que les quantités de PE ou le  $R_{NORM}$ . Les encres qui vieillissent le plus lentement sont également plus touchées, posant quelques problèmes 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, soit les *solvents loss ratios*,  $R_{NORM}$  et la quantité de PE. 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 varierait le long du tracé. Finalement, bien que les valeurs des paramètres de vieillissement mesurées soient influencées



**Figure 8-2 :** Comparatifs des cinétiques de vieillissement de toutes les encres étudiées (zone rouge) et des cinétiques de l'encre 1688 selon différentes conditions pour le paramètre  $R_{NORM}$ .

par la pression pour les encres jeunes (0-60 jours), après 3 mois, la différence entre les 3 pressions s'atténue significativement (Figure 8-2).

Les propriétés du support n'ont pas été étudiées de manière systématique sur tous les paramètres. Le paramètre V % a montré peu de différences entre deux papiers standards (80 g/m<sup>2</sup>). Une étude récente indique que des supports différents influencent le vieillissement des paramètres R % et des quantités de PE. Mais le grammage ne semble pas expliquer logiquement cette influence [112].

---

## 8.5. INTERPRÉTATION

La détermination de l'âge d'une encre par rapport aux résultats analytiques obtenus est la pierre angulaire de la mise en place d'une méthode de datation. C'est en effet la seule solution pour promouvoir une méthode qui analyse et suit le vieillissement des encres au rang de méthode permettant de situer la déposition d'une encre dans le temps. Cependant, la détermination d'un âge précis n'est pas possible puisqu'il y a trop de facteurs qui influencent le vieillissement, le principal étant la composition initiale de l'encre qui n'est que très rarement connue en pratique.

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 induire en erreur. 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.

Trois modèles ont été évalués :

- La détermination d'un âge maximal en fonction de la valeur analytique obtenue (seuil),
- Les tests détectant si un vieillissement est toujours en cours (tendance),
- Le rapport des probabilités d'obtenir un résultat selon deux âges hypothétiques (rapport de vraisemblance)

Le modèle des seuils présente un taux de faisabilité comparable à celui du rapport de vraisemblance. Il présente l'avantage d'être très simple à utiliser, mais le risque de faux positifs ne peut pas être totalement exclu. Certaines solutions ont été proposées afin de prendre en compte des

hypothèses alternatives dans la détermination de seuil, ce sont des solutions pragmatiques qui peuvent être envisagées par les experts. Idéalement, les populations de référence sur lesquelles se basent les calculs de seuil devraient être représentatives et un effort portant sur leur agrandissement constant devrait être fait pour évaluer les risques de faux positifs dans un cas pratique.

Les résultats obtenus ont montré que les deux tests de tendance étudiés, le test de Neumann et le test des pentes, ne sont pas fiables pour estimer l'âge d'une entrée d'encre, quel que soit le paramètre de vieillissement testé (PE, R %,  $R_{NORM}$  et V %). Leur inefficacité est au moins partiellement reliée aux contraintes ayant trait aux spécimens d'encre. En effet, le temps à disposition pour l'expertise et la quantité d'échantillon à disposition limitent le nombre de mesures pour effectuer les calculs et par conséquent diminuent également la fiabilité du résultat du test. Ainsi, il est probable que l'utilisation d'autres tests de tendance ne permettra pas d'améliorer les résultats, c'est la raison pour laquelle un autre concept a été proposé dans cette étude. L'utilisation de la valeur des pentes mesurées comme paramètre de vieillissement permet de définir un seuil de décision en fonction de la pente obtenue sur plusieurs points mesurés dans le temps. Cette approche alternative nécessite un plus grand nombre d'échantillons et présente les mêmes avantages et désavantages que le modèle des seuils présenté ci-dessus.

Le modèle basé sur le calcul d'un rapport de vraisemblance a l'avantage d'indiquer la fiabilité du résultat sous forme de rapport de probabilités. Ainsi, on peut déterminer sous quelles hypothèses et valeurs obtenues, on obtient des valeurs élevées de LR (valeurs de  $LR > 10$ ). Cela nous indique aussi dans quelles conditions la faisabilité est fortement limitée (valeurs de  $LR < 10$ ). Ce modèle, plus fin, est par contre plus compliqué à utiliser et devrait encore être affiné sur une plus grande quantité de données. Le développement de ce modèle n'a pas seulement permis d'identifier son potentiel, mais aussi celui des paramètres de vieillissement étudiés. Ainsi il a été déterminé que le  $R_{NORM}$  était le paramètre qui possédait le plus haut taux de faisabilité (taux de vrais positifs) et des valeurs de LR élevées traduisant une capacité à conclure avec un bon degré de confiance. La quantité de PE présentait un taux de faisabilité moins élevées, mais dans quelques cas, des valeurs de LR élevées étaient obtenues. Finalement le R % possédait un taux de faisabilité faible et des valeurs de LR dépassant les valeurs de 10 que dans très peu de cas. Les résultats de ce paramètre ne permettent donc pas de conclure avec un grand degré de confiance que le document est contrefait.

Les modèles proposés se basent sur des données de laboratoire, tant au niveau de la préparation du document que sur les conditions de stockages. Hors dans les cas rencontrés, l'histoire de la création du document indiciaire et son stockage ne sont pas contrôlés, même si les conditions de laboratoire semblent proches des conditions de bureau souvent rencontrées dans les cas pratique

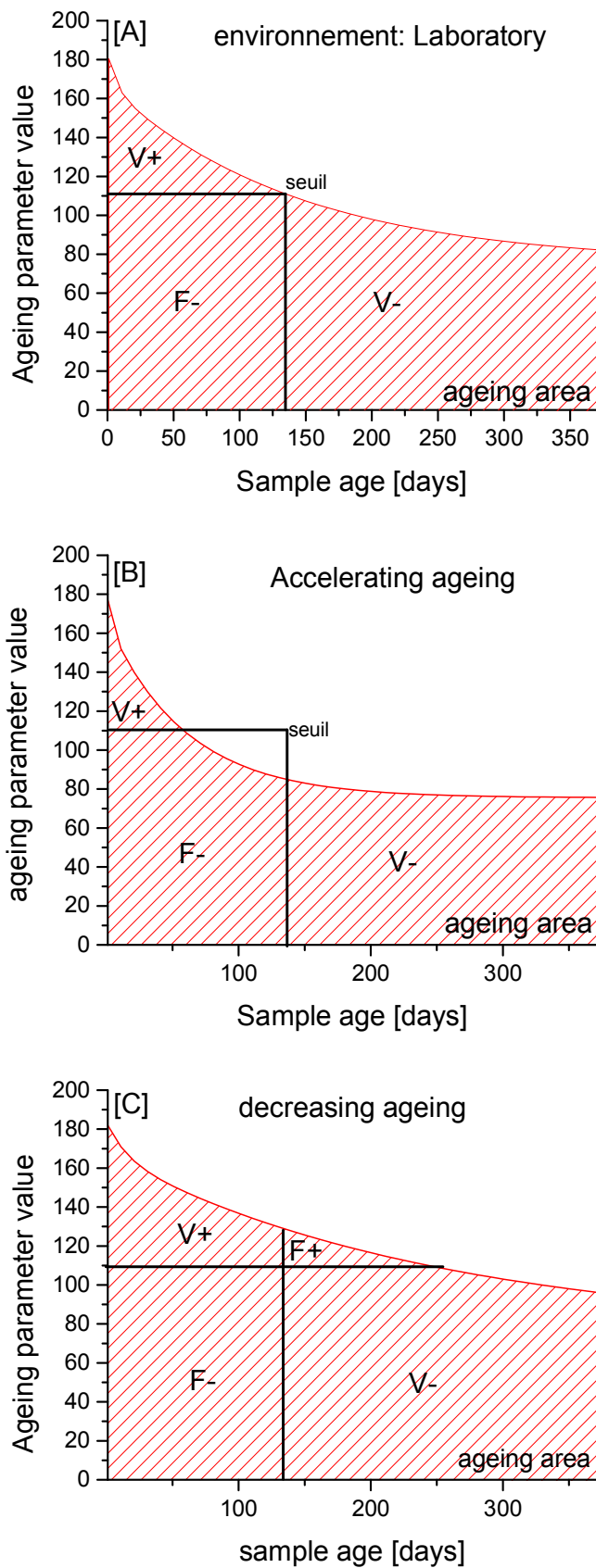


[112]. Les facteurs liés au transfert de l'encre, aux propriétés du support ou aux conditions environnementales vont influencer le vieillissement et donc les résultats. Ils doivent donc être pris en compte dans l'interprétation. Il est difficile d'acquérir des données de références adaptées à chaque cas et conditions rencontrées, car cela signifierait l'analyse de plusieurs encres dans les bonnes conditions et sur une période de plusieurs mois, voire de plusieurs années. Il est donc utile de déterminer quels facteurs d'influence accélèrent ou ralentissent le vieillissement par rapport aux données des encres dans un laboratoire et comment les probabilités vont être modifiées (Figure 8-3).

Dans les cas où l'encre est jeune (quelques jours à quelques semaines) - comme dans l'hypothèse de la contrefaçon - les facteurs qui accélèrent le vieillissement seront plus problématiques. En effet, les valeurs des paramètres de vieillissement testés (PE, R % et  $R_{NORM}$ ) vont diminuer plus rapidement dans le temps et la chance de détecter une encre antidatée sera donc plus faible (diminution du taux de faisabilité) (Figure 8-3B).

Dans les cas où l'encre est plus âgée (quelques mois/ années) – comme dans l'hypothèse de l'authenticité du document- ce sont les facteurs qui ralentissent le vieillissement qui seront plus problématiques. Les valeurs obtenues seront alors plus élevées que les valeurs de référence, entraînant potentiellement des faux positifs (Figure 8-3C).

L'état de la recherche reste encore lacunaire sur l'influence de certains paramètres sur le vieillissement, mais les études menées dans le cadre de cette thèse permettent de mettre en évidence des priorités. Ainsi, il faut mettre l'accent sur la recherche l'influence des facteurs ralentissant 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 dehors ou dans un endroit froid, et/ou lorsqu'il se trouve dans une fourre plastique.



**Figure 8-3 :** Graphique du vieillissement théorique des encres de références dans différentes conditions : A : Conditions de laboratoire climatisé, B. conditions qui accélèrent le vieillissement des encres, C. conditions qui ralentissent le vieillissement. Les lignes noires représentent un seuil de décision,

## 8.6. VALIDATION

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. Dans une certaine mesure, le travail effectué dans cette thèse est une validation des méthodes du SLR et de la TD-GC/MS dans certaines conditions d'utilisation. Comme ces méthodes n'étaient pas appliquées dans les laboratoires du Bundeskriminalamt et de l'École des Sciences Criminelles avant le début de cette étude, il a fallu tout d'abord valider la partie analytique des méthodes. Les résultats montrent que pour la méthode de la TD-GC/MS, des problèmes au niveau de la méthode analytique et du modèle d'interprétation (tests de tendance) devraient entraîner un nouveau cycle de mise en place de la méthode sur ces deux points (Figure 8-1). Son paramètre de vieillissement présente quant-à-lui d'intéressantes propriétés. Pour la méthode du SLR, les résultats insatisfaisants au niveau du paramètre de vieillissement (R %) et du modèle d'interprétation (seuils de décision) ont entraîné une révision du cycle et la recherche de solutions sur la base de données acquises sur une population de référence. Ainsi le calcul d'un nouveau paramètre, le  $R_{\text{NORM}}$  et la quantité de PE ont été proposés en remplacement du R %. Deux types d'interprétation peuvent être utilisés, le modèle des seuils ou du rapport de vraisemblance, ils présentent chacun des avantages et inconvénients, et nécessitent encore un certain affinage, notamment au travers de l'acquisition d'une plus grande quantité de données de références.

En l'état actuel du processus, il manque encore une étape essentielle permettant l'utilisation de ces méthodes dans la pratique. Le test à l'aveugle permet de s'assurer que la méthode développée sur des données standardisées est applicable sur des données non-standardisées, i.e. des encres dont les conditions d'apposition (encres, pression, type de papier) et dont les conditions de vie (stockage) peuvent être multiples et ne sont pas connus. De tels tests sont souvent effectués de manière contrôlée entre plusieurs laboratoires et l'INCID en a effectué un en 2014, un second étant prévu en 2017<sup>13</sup>. Il est également possible de le faire de manière locale en analysant des inscriptions qui 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.

---

<sup>13</sup> Réunions du sous-groupe de l'INCID lors des conférences de l'European Document Examiner Working Group (EDEWG), Ankara 2014 et Francfort 2016.

## 8.7. APPLICATION PRATIQUE

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 8-4).

Les études effectuées montrent que la datation de l'encre utilisant le paramètre  $R_{NORM}$  est applicable sur des échantillons créés en laboratoire et devrait l'être également dans les cas pratiques proches des conditions de cette étude, notamment les documents en papier de copie standard (80g/m<sup>2</sup>) stockés dans des bureaux. En effet, une étude préliminaire récente indique que les encres stockées dans des bureaux tempérés ont des courbes de vieillissement similaires à celles stockées dans les laboratoires et que les encres prélevées sur des signatures ont des courbes comparable à celles obtenues sur des lignes tirées avec un règle [112]. Par contre, en présence de conditions pouvant ralentir significativement le vieillissement, il convient actuellement à l'expert d'acquiescer de nouvelles données sur les conditions spécifiques avant de considérer une application pratique. Cela présuppose une pré-évaluation du cas et la demande du contexte du cas et des conditions du document auprès du mandant avant d'effectuer les analyses. Des contrôles de type « tests à l'aveugle » devraient également être mis en place.

D'autres considérations doivent être prises en compte. 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 dans le cas traité. En effet, plus le document est analysé rapidement après la contrefaçon, plus grande est la chance de la détecter. 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 [78] pour stopper le vieillissement afin de les analyser plus tard si nécessaire. Il est important de retenir que si un document a plus de six mois (la contrefaçon a eu lieu six mois avant l'analyse ou plus) 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 est 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 8-4). 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. Les échantillons sont prélevés en fonction du cas et il doit impérativement y avoir un échantillon de papier qui est prélevé pour s'assurer qu'il n'y a pas de contaminations extérieures de phénoxyéthanol [18]. Deux échantillons d'encre dont l'un sera vieilli artificiellement (2 cm de trait d'encre) sont nécessaires pour calculer le paramètre de vieillissement  $R_{NORM}$ . En cas de faible quantité d'encre, il peut être envisagé de ne prélever qu'un seul échantillon et de déterminer la quantité de PE. Ce paramètre présente un taux de succès généralement plus faible que le  $R_{NORM}$ , mais c'est le paramètre le moins gourmand en encre. Si la quantité d'encre le permet, des répliques devraient être effectués, mais il faut tenir compte de la possibilité qu'il puisse y avoir des contre-expertises et laisser une quantité d'encre suffisante pour cela.

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, il est important d'avoir des données contemporaines pour que l'interprétation qui est donnée soit au plus proche de la réalité. Des tests à l'aveugle devraient également être effectués de manière régulière pour s'assurer que la méthode donne des résultats corrects [46].

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,...) [7]. 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.

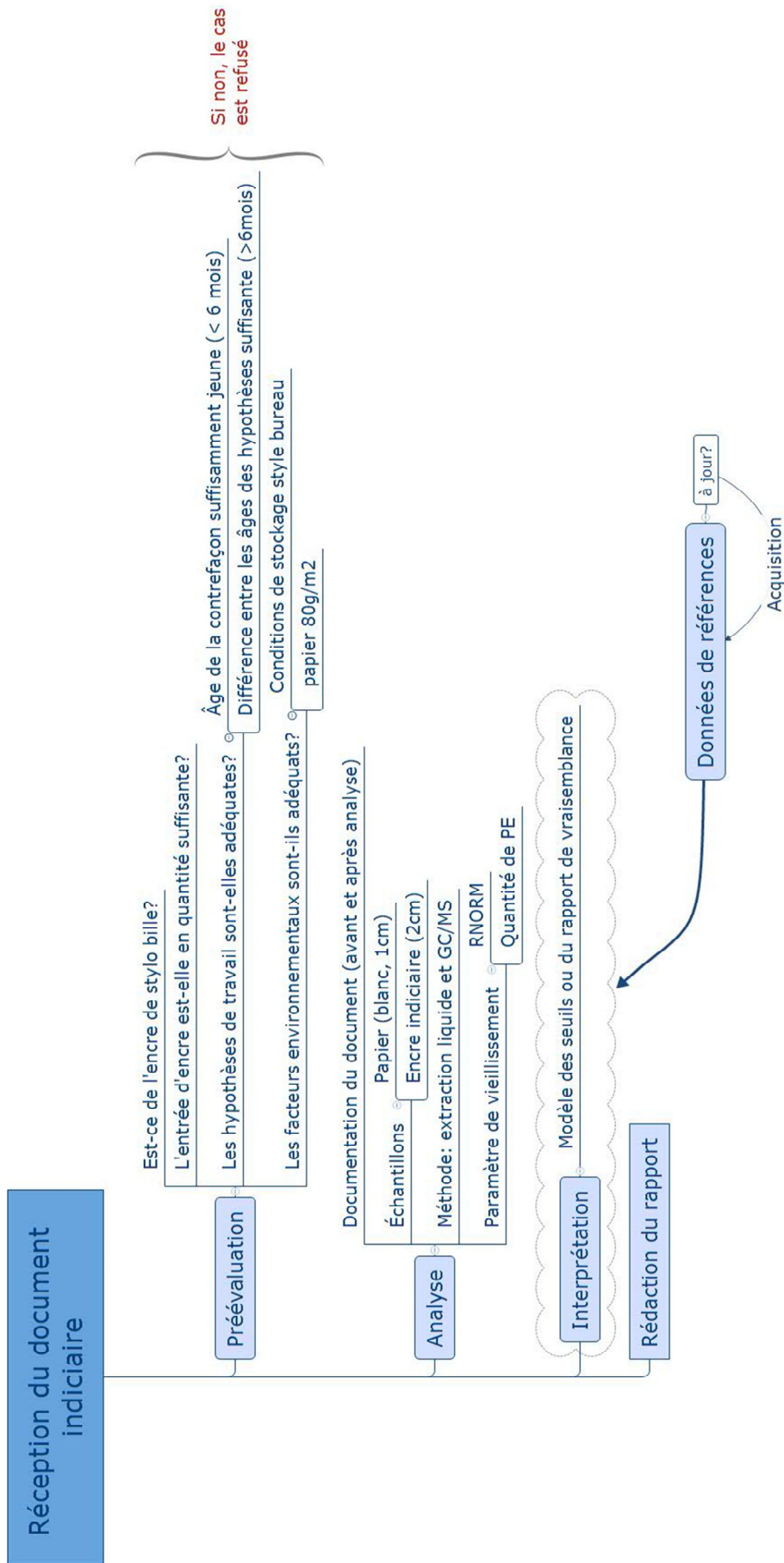


Figure 8-4 : Schéma des étapes à considérer et des questions à se poser lors de l'expertise en datation d'encre.



## 9. CONCLUSION

La datation de l'encre en sciences forensiques est un domaine complexe qui demande la mise en place d'un processus long et astreignant 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. Quelques-unes sont d'ailleurs 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 recherche visait donc à combler ces lacunes afin de proposer une approche de datation transparente et fiable.

Les données ont été collectées à l'aide de deux méthodes précédemment proposées dans la littérature : la *méthode LLE-GC/MS* (extraction liquide suivie d'une analyse GC/MS) et la *méthode TD-GC/MS* (thermodésorption couplée à une GC/MS). Leur implémentation et validation indiquent que la première méthode est fiable et reproductible pour l'analyse des solvants ciblés, alors que la méthode TD-GC/MS s'est montrée peu sensible et moins robuste.

Les résultats, obtenus sur la base de vingt-cinq encres de stylos à bille durant une année environ, ont permis d'étudier le vieillissement de huit différents paramètres de vieillissement basés sur la quantification du phénoxyéthanol. Parmi ces huit paramètres, trois ont été sélectionnés sur la base de critères tels que la présence et durée d'un processus de vieillissement, la répétabilité ou la possibilité de les calculer sur de nombreuses formulations d'encres : la quantité de phénoxyéthanol (PE), le taux de diminution (R %) et la perte de phénoxyéthanol ( $R_{\text{NORM}}$ ).

Trois modèles d'interprétation ont ensuite été développés et testés pour ces trois paramètres de vieillissement. Les seuils de décision s'avèrent être facilement applicables bien que les taux de faux positifs (résultats indiquant que le document est antidaté alors qu'il ne l'est pas) et négatifs (résultats non conclusifs alors que le document est antidaté) doivent être pris en considération. Les tests de tendance peuvent être appliqués mais pas sous la forme proposée actuellement dans la littérature. Une alternative prometteuse et plus fiable, sous forme de seuil lié au calcul de la pente sur plusieurs mesures de l'entrée d'encre acquises au cours du temps a donc été proposée. Finalement, un modèle basé sur les calculs de rapport de vraisemblance semble être particulièrement intéressant, car il donne une indication probabiliste chiffrée qui permet une interprétation plus fine (notamment en termes de faisabilité, confiance dans le résultat et risque d'erreur).



## Conclusion

Les résultats obtenus, tant en termes de validations des méthodes analytiques, que d'études des processus de vieillissement et des modèles d'interprétation ont permis d'augmenter considérablement les connaissances fondamentales dans le domaine de la datation des encres. Ainsi, un modèle général a été proposé pour développer une méthode de datation transparente des encres sur la base de l'analyse des solvants. Sur la base de la méthode LLE-GC/MS, il est possible de dater des entrées d'encre dans certaines conditions et dans un délai de quelques mois après l'hypothèse d'une contrefaçon.

Les prochaines étapes de la recherche devraient 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 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 ce travail pour le développement de méthodes de datation des encres est un outil qui reste valable pour tous nouveaux développements, même s'ils ciblent d'autres composés que les solvants.

## 10. RÉFÉRENCES

1. Aginsky, V.N., *Accelerated Aging- Its Use in Methods for Dating Ink*. International Journal of Forensic Document examiners, 1996. **2**(3): p. 179-181.
2. Gaudreau, M. and V. Aginsky, *Essentials of the solvent loss ratio method*, in *68th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE)*. 2010: Victoria, USA.
3. Gaudreau, M. and L. Brazeau, *Ink dating, a solvent loss ratio method*, in *6th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners*. 2002: San Diego, California.
4. Bugler, J.H., H. Buchner, and A. Dallmayer, *Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Forensic Sciences, 2008. **53**(4): p. 982-988.
5. Aginsky, V.N. *Current Methods for Dating Ink on Documents*. in *65th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners*. 2007. Boulder, Colorado.
6. Aginsky, V.N., *Current Methods for Dating Ink On Document*, in *60th annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiner*. 2002: San Diego.
7. Weyermann, C., et al., *Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework*. Forensic Science International, 2011. **210**(1-3): p. 52-62.
8. Koenig, A. and C. Weyermann, *Ink dating part 2 : Interpretation of results in a legal perspective*. Science and Justice, 2017. **In press**.
9. Koenig, A. and C. Weyermann, *Ink dating part 1 : Statistical description of selected ageing parameters in a ballpoint ink reference population*. Science and Justice, 2017. **In press**.
10. Kirsch, D., et al., *A new approach for dating of ballpoint ink entries*, in *69th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE)*. 2011: Philadelphia, USA.
11. Koenig, A., S. Magnolon, and C. Weyermann, *A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS*. Forensic Science International, 2015. **252**: p. 93-106.
12. 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**(2): p. 103-116.
13. Girod, A., R. Ramotowski, and C. Weyermann, *Composition of fingermark residue: A qualitative and quantitative review*. Forensic Science International, 2012. **223**(1-3): p. 10-24.
14. Koenig, A., et al., *Ink dating using thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories*. Journal of Forensic Sciences, 2015. **60**(s1): p. S152-S161.

## Références

15. 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**(2): p. 49-63.
16. Bügler, J.H. *Method validation for age determination of ballpoint inks*. in *5th Annual Conference of the European Document Experts Working Group (EDEWG)*. 2008. Bunratty, Ireland.
17. Bugler, J.H., H. Buchner, and A. Dallmayer, *Characterization of ballpoint pen inks by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Forensic Sciences, 2005. **50**(5): p. 1209-1214.
18. LaPorte, G.M., et al., *The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry-relevance to ink dating*. Journal of Forensic Sciences, 2004. **49**(1): p. 155-159.
19. Weyermann, C., et al., *A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper*. Forensic Science International, 2007. **168**(2-3): p. 119-127.
20. Kelly, J.S. and B.S. Lindblom, *Scientific Examination of Questioned Documents, Second Edition*. 2006: CRC Press.
21. 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**(1): p. 40-51.
22. 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**(3): p. 192-208.
23. Margot, P., *A question of time*. Science & justice, 2000. **40**(2): p. 64-71.
24. 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): p. 359-376.
25. Weyermann, C. and O. Ribaux, *Situating forensic traces in time*. Science & Justice, 2011. **52**(2): p. 68-75.
26. Brunelle, R.L., *Ink Dating - the State-of-the-Art*. Journal of Forensic Sciences, 1992. **37**(1): p. 113-124.
27. Weyermann, C., *Dating a Document*, in *Encyclopedia of forensic sciences*, M.A.e.J. A., Editor. 2009, Wiley & sons: chichester. p. 684-692.
28. Ezcurra, M., et al., *Analytical methods for dating modern writing instrument ink on paper*. Forensic Science International, 2010. **197**(1-3): p. 1-20.
29. 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**(3): p. 214-230.

30. Aginsky, V.N., *Some new ideas for dating ballpoint inks-a feasibility study* Journal of Forensic Sciences, 1993. **38**(5): p. 1134-1150.
31. Andrasko, J. *Ink Dating Using SPME and Methanol Extraction*. in *3rd meeting of the European Network of Forensic Science Institutes*. 2003. Istanbul.
32. Andrasko, J., *Some Examples of Applications of a Microthermal Desorption Device in the Forensic Laboratory*. Journal of Forensic Sciences, 2009. **54**(5): p. 1055-1058.
33. Andrasko, J. and M. Kunicki, *Inhomogeneity and aging of ballpoint pen inks inside of pen cartridges*. Journal of Forensic Sciences, 2005. **50**(3): p. 542-547.
34. Berger-Karin, C., U. Hendriks, and J. Geyer-Lippmann, *Comparison of natural and artificial aging of ballpoint inks*. Journal of Forensic Sciences, 2008. **53**(4): p. 989-992.
35. Brazeau, L. and M. Gaudreau, *Ballpoint pen inks: The quantitative analysis of ink solvents on paper by solid-phase microextraction*. Journal of Forensic Sciences, 2007. **52**(1): p. 209-215.
36. Bügler, J.H., H. Buchner, and A. Dallmayer. *Age Determination of Ballpoint Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. in *63 rd Annual Conference of the American Society for Questioned Document Examination (ASQDE)*. 2005. Montréal, Canada.
37. Bügler, J.H., H. Buchner, and A. Dallmayer. *Age Determination of Ballpoint Pen Inks*. in *4th Conference of the European Document Examiners Working Group (EDEWG)*. 2006. The Hague, Netherlands.
38. Ezcurra, M., et al., *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**(1): p. 9-14.
39. Ezcurra, M., et al., *Analysis of bic crystal medium ball point pen inks*. Journal of the American Society of Questioned Document Examiners, 2009. **12**(2): p. 57-68.
40. Locicero, S., et al., *Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS*. Science & Justice, 2004. **44**(3): p. 165-171.
41. Wang, Y., et al., *Determination of the Writing Age of Blue Ballpoint Ink by Gas Chromatography*. Chinese Journal of Chromatography, 2005. **23**(2): p. 202-204.
42. Wang, Y., et al., *Determining the relative age of blue ballpoint ink by gas chromatography*. Frontiers of Chemistry in China, 2006. **1**(2): p. 223-226.
43. Xu, Y., J. Wang, and L. Yao, *Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV-vis spectrophotometer*. Forensic Science International, 2006. **162**(1-3): p. 140-143.
44. Andrasko, J., *A simple microthermal desorption device*. Journal of Forensic Sciences, 2006. **51**(4): p. 925-928.
45. Hahn, A., et al., *Ink Dating by Solvents, Resins and Binders*, in *The 72nd Annual General Meeting of the American Society of Questioned Document Examiners*. 2014.

## Références

46. Margot, P., T. Hicks Champod, and A. Khanmy, *Ink Dating Up-Dated and Up-Ended – Correspondance of Prof. Starrs.* . International Journal of Forensic Document Examiners, 1995. **1**(1): p. 2-5.
47. Weyermann, C., W. Mazzella, and P. Margot, *Commentary on: Berger-Karin C, Hendricks U, Geyer-Lippmann J. Comparison of natural and artificial aging of ballpoint inks. J Forensic Sci 2008;53(4):989-92.* Journal of Forensic Sciences, 2009. **54**(4): p. 967-967.
48. Bügler, J.H., M. Graydon, and B. Ostrum. *The parctical use of the Munich ink reference collection in daily casework.* in *6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) Conference.* 2010. Dubrovnik, Croatia.
49. Stephens, J. and R. Ramotowski. *The Digital Ink Library: a step forward.* in *6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) Conference.* 2010. Dubrovnik, Croatia.
50. Brunelle, R.L. and A.A. Cantu, *A Critical-Evaluation of Current Ink Dating Techniques.* Journal of Forensic Sciences, 1987. **32**(6): p. 1522-1536.
51. Grim, D.M., J. Siegel, and J. Allison, *Does ink age inside of a pen cartridge?* Journal of Forensic Sciences, 2002. **47**(6): p. 1294-1297.
52. Sen, N.K. and P.C. Gosh, *Dating Iron-Based Ink Writings on Documents.* Journal of Forensic Sciences, 1971. **16**(4): p. 511-520.
53. Li, B. and P. Xie, *Dating of iron gall ink using the dissolution-Diffusion method.* Journal of Forensic Sciences, 2015. **60**(2): p. 476-481.
54. Mitchell, A.C., *Estimation of the age of ink in writing.* The Analyst, 1920. **XLV**(435): p. 246-258 (Reprinted in the Journal of Forensic Document Examiners (1995), Vol. 1 (1): 56-62).
55. Metzger, O., M. Rall, and W. Heess, *New methods for examining inks.* Zeitschrift für angewandte Chemie, 1931. **44**: p. 645-651.
56. Heess, W., *Sulphate Pictures as a Means of identifying inks and Estimating the relative age of writing.* Archiv für kriminologie, 1935. **96**: p. 13-17.
57. Li, B., et al., *GC Analysis of Black Gel Pen Ink Stored under Different Conditions.* Journal of Forensic Sciences, 2014. **59**(2): p. 543-549.
58. Li, B., *Dating of inkpad seals using the oil diffusion (migration) method.* Australian Journal of Forensic Sciences, 2015. **47**(1): p. 95-103.
59. Wang, X.-F., et al., *Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography.* Forensic Science International, 2008. **180**(1): p. 43-49.
60. Li, B., *Dating of black gel pen ink using the dissolution-diffusion method.* Forensic Science International, 2014. **234**: p. 126-131.
61. Wu, Y., et al., *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**(3): p. 525-532.

62. Yao, Y.-T., et al., *Differentiation and dating of red ink entries seals on document by HPLC and GC/MS*. Journal of Separation Science, 2009. **32**(17): p. 2919-2927.
63. Li, B., *Dating of seals produced with stamp-pad ink using gas chromatography method*. Journal of Forensic Sciences, 2014. **59**(5): p. 1403-1409.
64. Kirsch, D., F. Köhler, and B. Spengler, *Mass spectrometric investigation of resins in ballpoint ink*, in *European Academy of Forensic Science*, I. ENFSI, Editor. 2006: Helsinki.
65. Hahn, A., et al. *Dating of Questioned Documents by Resins and Binders in Ballpoint Ink Entries*. in *8th European Document Examiners Working Group (EDEWG) conference*. 2014. Ankara, Turkey.
66. Aginsky, V., *Determination of the age of ballpoint pen ink by gas and densitometric thin-layer chromatography*. Journal of chromatography A, 1994. **678**: p. 119-125.
67. Brunelle, R.L., C.H. Breedlove, and C.R. Midkiff, *Determining the relative age of ballpoint inks using a single-solvent extraction technique*. Journal of Forensic Sciences, 1987. **32**(6): p. 1511-1521.
68. Brunelle, R.L. and H. Lee, *Determining the relative age of ballpoint ink using a single-solvent extraction, mass-independent approach*. Journal of Forensic Sciences, 1989. **34**(5): p. 1166-1182.
69. Weyermann, C., et al., *Differentiation of blue ballpoint pen inks by laser desorption ionization mass spectrometry and high-performance thin-layer chromatography*. Journal of Forensic Sciences, 2007. **52**(1): p. 216-220.
70. Andrasko, J., *HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different light conditions*. Journal of Forensic Sciences, 2001. **46**(1): p. 21-30.
71. Andrasko, J., *Changes in composition of ballpoint pen inks on aging in darkness*. Journal of Forensic Sciences, 2002. **47**(2): p. 324-327.
72. Samanidou, V.F., K.I. Nikolaidou, and I.N. Papadoyannis, *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**(2): p. 215-235.
73. Lyter, A.H., *Examination of ball pen ink by high pressure liquid chromatography*. Journal of Forensic Science, 1982. **27**(1): p. 154-160.
74. Vogt, C., A. Becker, and J. Vogt, *Investigation of Ball Point Pen Inks by Capillary Electrophoresis (CE) with UV/VIS Absorbance and Laser Induced Fluorescence Detection and Particule Induced X-Ray Emission (PIXE)*. Journal of Forensic Sciences, 1999. **44**(4): p. 819-831.
75. Aginsky, V.N., *A Microspectrophotometric Method for Dating Ballpoint Inks - A Feasibility Study*. Journal of Forensic Sciences, 1995. **40**(3): p. 475-478.
76. Grim, D.M., J. Siegel, and J. Allison, *Evaluation of desorption/ionization mass spectrometric methods in the forensic applications of the analysis of inks on paper*. Journal of Forensic Sciences, 2001. **46**(6): p. 1411-1420.

## Références

77. Ng, L.K., P. Lafontaine, and L. Brazeau, *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**(6): p. 1238-1247.
78. Weyermann, C., *Mass spectrometric investigation of aging processes of ballpoint ink for the examination of questioned documents [dissertation]*, in *Faculty of biology and chemistry*. 2005, Justus-Liebig-University: Giessen. p. 204.
79. Weyermann, C., et al., *Photofading of Ballpoint Dyes Studied on Paper by LDI and MALDI MS*. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2006. **17**(3): p. 297-306.
80. Weyermann, C., et al., *Evaluation of the Photodegradation of Crystals Violet upon Light Exposure by Mass Spectrometric and Spectroscopic Methods*. *Journal of Forensic Sciences*, 2009. **54**(2): p. 339-345.
81. Kikuchi, Y., *Estimation of the Age of the Writing in Blue Black Ink (I)*. *Japanese Police Science Laboratory Report*, 1959. **12**(3): p. 379-386.
82. Kikuchi, Y., *Studies on the Age of Iron-Gallotannate Ink Writing (II) the Chromatic Study of Ink Stain*. *Journal of Criminology*, 1960. **26**(2): p. 39-59.
83. Kikuchi, Y., *Estimation of Age of Blue Black Ink Writing (III)*. *Japanese Police Science Report*, 1963. **16**(1): p. 83-86.
84. Aginsky, V. *A new Approach to determining the age of ballpoint ink using densitometric thin-layer chromatography*. 1993.
85. Brunelle, R.L., *A sequential multiple approach to determining the relative age of writing inks*. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 1995. **1**(2): p. 94-98.
86. Brunelle, R.L. and E.J. Speckin, *Technical report with case studies on the accelerated aging of ball-point inks*. *International Journal of Forensic Document examiners*, 1998. **4**(3): p. 240-254.
87. Cantu, A.A. and R.S. Prough, *On the Relative Aging of Ink - the Solvent-Extraction Technique*. *Journal of Forensic Sciences*, 1987. **32**(5): p. 1151-1174.
88. Stewart, L.F. and S.L. Guertin. *Current status of ink age determination*. in *9th International Forensic Science Symposium*. 1989. International Criminal Police Review.
89. Cantu, A.A., *Comments on the Accelerated Aging of Ink*. *Journal of Forensic Sciences*, 1988. **33**(3): p. 744-750.
90. 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.
91. Hicks Champod, T., A. Khanmy, and P. Margot. *Ink aging: perspectives on standardization*. in *13th Meeting of the International Association of Forensic Sciences, Duesseldorf, 1993, Advances in Forensic Sciences 3, Forensic Criminalistics 1*. 1995. Duesseldorf: Verlag Dr. Koester, Berlin.
92. Midkiff, C.R. and J.E. Starrs, *Ink dating - in footsteps of cold fusion*. *Scientific Sleuthing Review*, 1994. **18**(1): p. 1-6.

93. Starrs, J.E., *Ink Dating Up-Dated and Up-Ended*. International Journal of Forensic Document Examiners, 1995. **1**(1): p. 3 - 5.
94. Andermann, T., *Solvent extraction techniques-possibilities for dating ball point pen inks*. International Journal of Forensic Document examiners, 1998. **4**(3): p. 231-239.
95. Favaro, G., et al., *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**(12): p. 1660-1670.
96. Freidenfelds, V. and P. Mekss. *Determination of the relative age of ballpoint pen ink by HPLC*. in *ENFSI, 6th European Document Examiners Working Group conference*. 2010. Dubrovnik, Croatia.
97. Grim, D.M., J. Siegel, and J. Allison, *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**(6): p. 1265-1273.
98. Hofer, R., *Dating of ballpoint pen ink*. Journal of Forensic Sciences, 2004. **49**(6): p. 1353-1357.
99. Senior, S., et al., *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**(4): p. 1087-1093.
100. Wang, J., et al., *Systematic analysis of bulk blue ballpoint pen ink by FTIR spectrometry*. Journal of Forensic Sciences, 2001. **46**(5): p. 1093-1097.
101. Weyermann, C., et al., *Statistical discrimination of black gel pen inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry*. Forensic Science International, 2012. **217**(1-3): p. 127-133.
102. Weyermann, C., D. Kirsch, and T. Andermann, *Dating of ink entries by MALDI/LDI-MS and GC-MS analysis: Reality or utopia?* Forensic Science International, 2003. **136**: p. 73-74.
103. Weyermann, C., et al., *Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods*. Journal of Forensic Sciences, 2009. **54**(2): p. 339-345.
104. Ezcurra, M., *Analytical Methods for Dating Modern Writing Instrument Inks on Paper*. Forensic Science International, 2010. **197**: p. 1-20.
105. San Román, I., et al., *DATINK pilot study: An effective methodology for ballpoint pen ink dating in questioned documents*. Analytica Chimica Acta, 2015. **892**: p. 105-114.
106. Kretschmer, K., *Beitrag zur forensischen Untersuchung von Alterungsvorgängen in Kugelschreiberpasten auf Papier mittels Thermodesorptions-GC/MS.*, in *Ausgewählte Beiträge zur forensischen Urkundenuntersuchung*. 2011, Hg.: Hecker&Hecker: Wiesbaden. p. 167-183.
107. 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**: p. 143-165.



## Références

108. Rossier, C., *Identification des composés volatils présents dans les encres de stylo à billes*, in *Ecole des sciences criminelles*. 2008, Université de Lausanne: Lausanne. p. 53.
109. Avci, A., M. Can, and A.B. Etemoglu, *A theoretical approach to the drying process of thin film layer*. applied thermal Engineering, 2001. **21**: p. 465-479.
110. Cantu, A.A., *A study of evaporation of a solvent from a solution-Application to writing ink aging*. Forensic Science International, 2012. **219**(1-3): p. 119-128.
111. Cantú, A.A., *Evaporation of a non-ideal solution and its application to writing ink aging*. Forensic Science International, 2015. **247**: p. 69-78.
112. 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*, in *École des sciences criminelles*. 2015, Université de Lausanne: Lausanne.
113. Stewart, L.F., *Ballpoint ink age determination by volatile component comparison - a preliminary study*. Journal of Forensic Sciences, 1985. **30**(2): p. 405-411.
114. Kirsch, D., et al. *Different analytical methods of dating ball point ink entries*. in in: *ENFSI, 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) conference*. 2010. Dubrovnik, Croatia.
115. Andrasko, J., *A simple method for distinguishing between fresh and old ballpoint pen ink entries*. Forensic Science International, 2003. **136**: p. 80-81.
116. Bügler, J.H. *Analytische Untersuchung von Lösungs- und Bindemitteln in Schreibmitteln*. in *Urkunden-Konferenz*. 2004.
117. Brunelle, R.L. and A.A. Cantu, *Training Requirements and Ethical Responsibilities of Forensic Scientists Performing Ink Dating Examinations*. Journal of Forensic Sciences, 1987. **32**(6): p. 1502-1506.
118. Horwitz, W., *Evaluation of analytical methods for regulation of foods and drugs*. Analytical Chemistry, 1982. **52**: p. 67-76.
119. E.M., A., *ICH topic Q2 (R1)*, in *Validation of analytical procedure: text and methodology*. 2006, EMEA: London.
120. Weyermann, C., B. Schiffer, and P. Margot, *A logical framework to ballpoint ink dating interpretation*. Science & Justice, 2008. **48**(3): p. 118-125.
121. Neumann, J., et al., *The mean square successive difference*. Annals of mathematical Statistics, 1941. **12**(2): p. 153-162.
122. Aitken, C.G.G. and F. Taroni, *Statistics and the Evaluation of Evidence for Forensic Scientists*. 2005: John Wiley & Sons, Ltd.
123. Evett, I.W., *A Bayesian approach to the problem of interpreting glass evidence in forensic science casework*. Journal of the Forensic Science Society, 1986. **26**(1): p. 3-18.
124. Evett, I.W., *Expert evidence and forensic misconceptions of the nature of exact science*. Science and Justice, 1996. **36**(2): p. 118-122.

125. Robertson, B. and G.A. Vignaux, *Interpreting Evidence: Evaluating Forensic Science in the Courtroom*. 1995, Chichester, UK; : John Wiley & Sons.
126. Aitken, C.G.G. and F. Taroni, *Uncertainty in Forensic Science*, in *Statistics and the Evaluation of Evidence for Forensic Scientists*. 2005, John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-34.
127. Marquis, R., et al., *Discussion on how to implement a verbal scale in a forensic laboratory: Benefits, pitfalls and suggestions to avoid misunderstandings*. Science and Justice, 2016.
128. Gallidabino, M., *Une approche pragmatique pour l'évaluation de la preuve dans les cas impliquant l'estimation de la date du tir*, in *Ecole des sciences criminelles*. 2010, Université de Lausanne: Lausanne.
129. Girod, A., et al., *Aging of target lipid parameters in fingermark residue using GC/MS: Effects of influence factors and perspectives for dating purposes*. Science & Justice, 2016. **56**(3): p. 165-180.
130. Sironi, E., et al., *Probabilistic graphical models to deal with age estimation of living persons*. International Journal of Legal Medicine, 2016. **130**(2): p. 475-488.
131. Sironi, E., V. Pinchi, and F. Taroni, *Probabilistic age classification with Bayesian networks: A study on the ossification status of the medial clavicular epiphysis*. Forensic Science International, 2016. **258**: p. 81-87.
132. Gallidabino, M., et al., *Estimating the time since discharge of spent cartridges: A logical approach for interpreting the evidence*. Science and Justice, 2013. **53**(1): p. 41-48.
133. Gallidabino, M., F.S. Romolo, and C. Weyermann, *Time since discharge of 9mm cartridges by headspace analysis, part 2: Ageing study and estimation of the time since discharge using multivariate regression*. Forensic Science International, 2016.
134. Neumann, J., et al., *The mean square successive difference*. Annals of mathematical statistics, 1941. **12**: p. 153-162.
135. Esseiva, P., et al., *Illicit drug profiling, reflection on statistical comparisons*. Forensic Science International, 2011. **207**(1-3): p. 27-34.
136. Silverman, B.W., *Density estimation for statistics and data analysis / B.W. Silverman*. Monographs on statistics and applied probability ; [26]. 1986, London ; New York: Chapman and Hall.
137. Sheather, S.J. and M.C. Jones, *A reliable data-based bandwidth selection method for kernel density estimation*. Journal of the Royal Statistical Society, Series B, 1991. **53**: p. 683-690.
138. Scott, D.W. and G.R. Terrell, *Biased and unbiased cross-validation in density estimation*. Journal of the American Statistical Association, 1987. **82**(400): p. 1131-1146.
139. Brunelle, R.L. and K.R. Crawford, *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink*. Charles C. Thomas Publisher, Ltd., 2003. **Springfield**,
140. Hicks, T., *Détermination de l'âge des encres-Possibilité de standardisation*, in *Séminaire I.d.p. scientifique*, Editor. 1993, UNIL.



## **Annexe 1:**

*Koenig, J. Bügler, D. Kirsch, F. Köhler, C. Weyermann, Ink dating using thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories. Journal of Forensic Sciences 60 (s1) (2015) S152-S161.*

### **Ink dating using thermal desorption and gas chromatography / mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories**

Agnès Koenig<sup>1,3</sup>, M.Sc; Jürgen Bügler<sup>2</sup>, Ph.D; Dieter Kirsch<sup>3</sup>, Ph.D; Fritz Köhler<sup>3</sup>, Ph.D; Céline Weyermann<sup>1</sup>, Ph.D.

<sup>1</sup> University of Lausanne, Ecole des Sciences Criminelles, Institut de Police Scientifique, Bâtiment Batochime, 1015 Lausanne-Dorigny, Switzerland

<sup>2</sup> Bavarian State Bureau of Investigation, Forensic Science Institute, 80636 Munich, Germany

<sup>3</sup> Bundeskriminalamt, Forensic Science Institute, 65175 Wiesbaden, Germany

This work was supported by the Swiss National Science Foundation (Fund Nos. PP00P1\_123358) and the Bundeskriminalamt, Wiesbaden.

Parts of this work were presented on the meeting of the International Collaboration on Ink Dating group at the 11th European Document Examiner Working Group (EDEWG, Business Meeting, Krakow, Poland, September 15-16, 2011) and at the 6th European Academy of Forensic Science (EAFS) conference, (The Hague, Netherland. August 20-24, 2012).

**ABSTRACT**

An ink dating method based on solvent analysis was recently developed using thermal desorption (TD) followed by gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS) and is currently implemented in several forensic laboratories. The main aims of this work were to implement this method in a new laboratory in order to evaluate if results were comparable at three levels: (1) validation criteria (2) ageing curves and (3) results interpretation. While the results were indeed comparable in terms of validation, the method proved to be very sensitive to maintenances. Moreover, the ageing curves were influenced by ink composition, as well as storage conditions (particularly when the samples were not stored in “normal” room conditions). Finally, as current interpretation models showed limitations, an alternative model based on slope calculation was proposed. However, in the future a probabilistic approach may represent a better solution to deal with ink sample inhomogeneity.

**Keywords:** Forensic science; questioned documents; ink dating; ageing; solvent; thermal desorption; GC/MS; interpretation

## 1 Introduction

Ink dating is a complex and recurrent problem in the examination of questioned documents (1-4). Many researches have been carried out to develop ink dating methods generally based on the ageing of compounds that constitute ballpoint pen ink such as dyes or solvent. Some practical applications have been proposed to analyze dyes (3, 5-15), but a controversy about their use in practical cases was quickly raised and their use was since then widely contested (16-22).

More recently, developments proposed to date ink entries through analysis of their solvent content (20-21, 23-37). The solvent phenoxyethanol was generally targeted, because it was frequently encountered in ballpoint ink composition (38-40). Such dating methods can be separated in three groups according to the proposed methodology:

(1) methods analyzing the quantitative decrease of phenoxyethanol in ink entries as a function of time (23, 27, 30-32, 40-42),

(2) methods using artificial ageing to calculate the decrease in the ageing process of ink solvents (20-21, 25-26, 37),

(3) methods analyzing the decrease of the extractability of solvent content using sequential extractions sometimes combined with artificial ageing (20-21, 25, 34).

Among the latter, a method was proposed by Bügler et al. (2008) (34, 38) and was based on sequential analyses of the questioned ink entry using thermal desorption (TD) coupled with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). This method was created and has been used routinely at the Landeskriminalamt in Munich since 2004. Currently it tends to be implemented in several laboratories participating to the InCID group (International Collaboration on Ink Dating), which is a sub-group from the European Document Experts Working Group (EDEWG)(43). This group aims at improving the communication on the use of ink dating methods in Europe and around the world. Until now, the implementation of this method in other laboratories proved to be particularly sensitive and time consuming. The amount of experiments required to implement and validate the procedure adequately must not be underestimated since this stage should be performed every time a method is developed or implemented in a laboratory (44-45). Some criteria are particularly important such as the limit of applicability and the precision of the method. It is also essential that the results are repeatable and comparable to those obtained in other laboratories. Finally, another crucial step lies in the interpretation of the data in a legal perspective (45-46). In literature, threshold values (25-26, 37), and more recently the use of trend tests (e.g. Neumann test (45, 47)) was proposed to determine if the ageing is still occurring at a significant rate.

The task of this study was therefore to evaluate the implementation of the TD-GC/MS method created by Dr. Bügler et al. in Munich (34) (Munich) in another laboratory possessing the same instrument (Wiesbaden). Once the method optimized and validated, the ink ageing behaviors were studied and compared with those obtained in Munich. The ageing curve repeatability of one ink stored under different conditions was also studied. Then the ageing curves of different inks were determined and used to test different interpretation models in order to evaluate their adequacy in a legal perspective.

## **2 Material and method**

### **2.1 Products and material**

Acetone (99.9%) was purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Phenoxyethanol 99.5% and n-hexadecane 99.8% (Fluka; Buchs, Switzerland, part of Sigma-Aldrich, USA) were used in the preparation of control solutions. BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) (99%) (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) was used as derivation agent and desorption tubes were purchased from Gerstel (Muehlheim a. d. Ruhr, Germany).

### **2.2 Ballpoint pen ink samples**

Samples from four different inks containing phenoxyethanol were analyzed during this study. These inks were selected from the large collection of ballpoint pens and inks of the Landeskriminalamt of Munich (48). The inks 1688, 1774, and 1892 were provided in the form of ballpoint pen cartridges filled in Munich to all laboratories participating to the InCID group. The cartridges used in this study were obtained by the three laboratories at different date: Wiesbaden (May 2009), Lausanne (May 2010) and Munich (filled in December 2009) (Table 1). These three inks were chosen by the InCID group because they showed different ageing curves. The ink 1696 was additionally provided directly by the Landeskriminalamt of Munich under the form of strokes on paper cut at the dimension of 5x1mm. This ink was chosen because ink entries up to nine years old were available.

### **2.3 Ink entries preparation**

Ink entries were prepared by three different laboratories: Lausanne, Wiesbaden and Munich. The entries made in Lausanne and Wiesbaden were analyzed using the TD-GC/MS of Wiesbaden: The entries made in Munich were analyzed partly in Munich, partly in Wiesbaden. Strokes were made with a ruler on a paper A4 sheet (80g/m<sup>2</sup>, copy paper for ink jet and laser printer) at least 2 (Munich) or 3 cm (Wiesbaden/Lausanne) apart from other ink lines. Sheets were then stored in a folder. Between each sheet with ink strokes, blank sheets of paper were inserted. This allowed to avoid cross

contamination, while remaining close to what can be observed in reality. In Lausanne the ink samples were then stored in a climatic chamber at 20°C and 55% humidity. The samples made in Wiesbaden were stored in an air conditioned laboratory at 23°C (humidity not controlled). In Munich, samples were stored in an air conditioned laboratory at 25 °C (humidity not controlled). Ink entries preparation, storage conditions and analysis laboratory are summarized in Table 1.

Table 1 : Summary of ink entries preparation and storage in three laboratories

Ink entry preparation	Lausanne	Wiesbaden	Munich
<b>Paper (80 g/m<sup>2</sup>)</b>	Xerox Business	Xerox Performer	"Nonstop" copy paper 80 g/cm <sup>2</sup>
<b>Stoke preparation :</b> Distance between stroke [cm] Separation (between sheets) Container	3 2 blank sheets folder	3 2 blank sheets folder	2 1 blank sheet folder
<b>Storage conditions :</b> Location Temperature (°C) Humidity (%) Aeration	Climatic cabinet 20.00 ± 0.02 55.00 ± 0.10 Air recycling (fan: 50%)	Laboratory 23 ± 1 Not controlled Not controlled	Laboratory 25 +/- 1 Not controlled Not controlled
<b>Ink samples (date of cartridge filling)</b>	1688 (05.2010) 1774 (05.2010) 1892 (05.2010)	1688 (05.2009)	1688 (12.2009) 1696 original samples
<b>TD-GC/MS instrument</b>	Wiesbaden	Wiesbaden	Munich (1688) Wiesbaden (1696)

#### 2.4 TD-GC/MS method

In both laboratories, 5 to 10 mm strokes (of known age) were cut from the paper with a scalpel (corresponding to a piece of paper up to 10mm length and 1mm width) and were introduced in a desorption tube. The volatile compounds were extracted from the samples with a thermal desorption system TDS3 from Gerstel preceded by an autosampler (TDSA). This unit was connected to a cryofocusing system KAS2 injector (Gerstel) in order to trap the desorbed compounds until analysis. The compounds were derivatised in situ through an external device called the derivatisation box. In this box, the entering carrier flow of helium was divided partly into the TD and partly through the derivatisation solution (BSTFA) before reaching the desorber (Figure 1). It was important to settle properly this parameter in order to obtain reproducible results. It was also complicated because the setting required manual manipulation of the two valves regulating the flow in each path (desorber or derivatizing agent). For this purpose, 1 µl of a liquid solution containing 60ng phenoxyethanol (PE) and 10ng hexadecane in acetone was desorbed at 90°C. When the obtained rate of trimethylsilyl-



phenoxyethanol (PE-TMS) was maximal, the derivatisation rate was considered optimal. A derivatisation rate up to  $98.7 \pm 0.3\%$  could be obtained. This derivatisation rate was thus considered optimal for the instrument, since the gas flow through the derivatisation agent could not be raised and the helium flow could not be reduced.

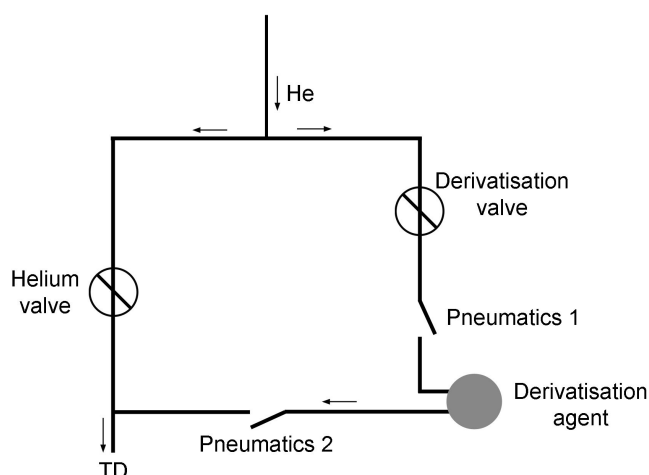


Figure 1 : Schematic representation of the derivatisation box.

The analysis units consisted of a gas chromatograph 6890N and a mass spectrometer MSD 5973N from Agilent (Santa Clara, USA) for Wiesbaden and for Munich. Thermal desorption was set at 90°C for 5 min, while a program was necessary to reach 200°C reproducibly (initial temperature of 25°C, then 60°C/min to 200°C and isotherm for 4 min). The flow during desorption was set to 40mL/min and contained BSTFA (derivatisation in situ). The compounds were trapped in a KAS system at -100°C. To inject the compounds in the gas chromatograph, the temperature of the KAS system rose from -100°C to 280°C at a rate of 60°C/s and it remained at 280°C for 3.5 min.

For the GC parameters, the column flow was set to 1.2 mL/min, the oven program was isothermal at 45°C/min for 1 min, then 45°C to 100°C at a rate of 30°C/min, then from 100°C to 190°C at a rate of 12°C/min, from 190°C to 270°C at a rate of 50°C/min and finally isothermal for 3.07 min. The transfer line was maintained at 280°C. The detector was a mass spectrometer in electron impact (EI) mode at 230 °C. Mass-to-charge ratios ( $m/z$ ) were measured in scan mode by a quadrupole mass analyzer set at 180°C. The  $m/z$  values were measured between 5 and 7.5 min in a mass range between  $m/z$  35 u to 450 u, between 7.5 and 8.5 min from  $m/z$  70 u to 220 u in order to increase the number of scan when the PE-TMS derivate elutes from the column and finally after 8.5 min from  $m/z$  35u to 500 u.

To avoid contaminations, the system was baked out between analyses and a standard solution containing PE and n-hexadecane (nC16) (both at 10ng/ $\mu$ L in acetone) was injected every day in order to ensure the quality of the instrument response. The ratio PE-TMS/n-hexadecane was thus monitored over time. It is highly recommended

to analyze the control solution in the same tube or in tubes having the same approximate number of injection. In fact, it was observed during the implementation that the ratio between the PE-TMS (m/z 151 u) and n-hexadecane (m/z 57u) of the control solution was dependent on the tube used for desorption. The ratio could be of  $2.77 \pm 0.09$  (n=3) for some tubes, while it was of  $3.21 \pm 0.04$  (n=3) for other tubes (analyses performed on one day).

## 2.5 Data treatment

For the PE-TMS the peak area of ion m/z 151 u was measured. This ion was chosen since it was specific and represented the base peak of the PE-TMS mass spectrum. For n-C16, the ion m/z 57 u was chosen. The peak areas were measured for both desorbing temperatures (PA<sub>90</sub> at 90°C and PA<sub>200</sub> at 200° C) and were used to calculate the ageing parameter V%, which represents the relative quantity of phenoxyethanol evaporated with a low temperature divided by the total amount evaporated (34):

$$V\% = \frac{PA_{90}}{PA_{90} + PA_{200}} \times 100 \quad \text{Eq.(1)}$$

Ageing curves were generated using the V% values plotted as function of the sample age. In order to model the curves, a simple exponential regression was used:

$$V\% = V_0 + A_1 \cdot \exp^{-t/\tau_1} \quad \text{Eq.(2)}$$

## 2.6 Experiments

### 2.6.1 CALIBRATION

In order to calibrate the instrument, control solutions containing PE and nC16 in concentration of 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 100 and 200 ng/μL in acetone were injected. Calibrations were performed twice during the experimental period, each time after maintenance of the instrument.

The limits of detection and quantification (LoD and LoQ) were calculated with the software BEN Version 2.03 (Walldorf, Germany) according to the norm DIN 32645, as well as with the background noise method proposed by Miller & Miller (2005) (49). For the latter, the LoD and LoQ were measured as follows:

$$LoD = \bar{X}_{blanc} + 3 \cdot SD_{Blank} \quad \text{Eq.(3)}$$

$$LoQ = \bar{X}_{blanc} + 10 \cdot SD_{Blank} \quad \text{Eq.(4)}$$

,where  $\bar{X}_{blanc}$  is the mean peak area of the background noise at the retention time of interest from a blank analysis and SD is the standard deviation measured from 10 different blank analyses.

### **2.6.2 REPEATABILITY**

The repeatability was calculated from measurements carried out with the same instrument by the same operator during one day (44, 50) (March 2011). Three replicate samples from ink 1688 strokes of different ages (2, 44 and 89 days old) were analyzed as well as three sample of the control solution. The relative standard deviations (RSD) were calculated for the quantities of PE-TMS recovered at 90°C and 200°C, as well as the resulting V% ratio for ink samples and the PE/nC16 ratio for standard solutions.

### **2.6.3 REPRODUCIBILITY**

In order to evaluate the reproducibility of ink entries measured on the same instrument by the same operator, two ageing curves were built using samples from ink 1688 prepared and stored in Wiesbaden. The first ageing curve (W1) was drawn by measuring strokes of 11 different ages (1, 3, 5, 7, 13, 22, 37, 55, 68, 82 and 89 days), while the second ageing curve (W2) was built 2 months later by measuring samples of 9 different ages between 1 and 90 days. An extensive maintenance was carried out on the instrument between both series of measurements.

The reproducibility of the ageing curves was additionally measured on ink samples measured on two different instruments by different operators (50) (in Wiesbaden and Munich). Samples of ink 1688 were prepared and stored in Munich under similar conditions as in Wiesbaden (laboratory at 23°C). A third ageing curve was thus built in Munich (M1) and compared to the curves previously obtained in Wiesbaden (W1 and W2).

### **2.6.4 INFLUENCE OF THE INK ENTRIES PREPARATION**

The influence of different ink entries preparation parameters on the ageing curves was evaluated by analyzing sample from ink 1688 prepared and stored differently. Thus, ink entries were prepared and stored in Lausanne (climatic chamber). The sample ages covered a period from 1 to 180 days and were analyzed within the same period as those prepared and stored in Wiesbaden (see W1, chapter reproducibility). The influence of the cartridge and the paper was also determined. Ink lines were drawn using cartridges from Lausanne and Wiesbaden on Xerox paper and were stored in an air conditioned laboratory (23°C). Samples from both cartridges were measured from 42 to 98 days after deposition. The influence of the paper was tested using the cartridge from Wiesbaden to deposit lines on both considered papers (Xerox Business and Xerox Performer). These were stored in an air conditioned laboratory and samples from 4 to 179 days old were then analyzed.

### 2.6.5 INTERPRETATION

Samples from three different ink formulations (1688, 1774, and 1892) were measured in Wiesbaden to approximately 1 year after deposition.

In the context of ink dating calculation of half-times was proposed by in order to compare ageing curves which were recorded by different analytical techniques (41-42). Thus, in order to compare the ageing between inks, the half-life time was first calculated from the exponential regression applied on the data (see Eq.2) :

$$T_{1/2} = \tau_1 \times \ln(2) \quad \text{Eq.(5)}$$

, where  $\tau_1$  is the exponent coefficient from Eq. (2).

The Neumann Test was also applied in order to determine “level-off” age for each ink. The Neumann test is applied on chronological data (51):

$$PG = \frac{1}{(n-1) \cdot \sigma^2} \sum_{i=1}^{i=n-1} (x_i - x_{i+1})^2 \quad \text{Eq.(6)}$$

, where n is the number of measurements,  $\sigma$  is the standard deviation measured on the data, and  $x_1, x_2, \dots, x_n$  are the chronologically ordered measurements. Several measurements made during a defined period are needed for that purpose. The Neumann test was proposed by Bügler et al. (45, 47) to interpret questioned ink data in dating caseworks, It was recommended to measure the questioned ink entry every two weeks during two to three months (i.e. 5 to 7 measurements were proposed) (45, 47).

The obtained result PG was then confronted to a critical statistical value  $X_{n,p}$  depending on the number of data points considered and a given confidence interval (e.g.  $X_{n,p}$  value for 99.5% (45, 47)). When the value PG calculated was smaller than the critical  $X_{n,p}$  value, the measurements indicated a significant trend, and are thus considered to be still ageing. In this work, the test was applied on 5 and 7 measurement (i.e. range of 60 and 74 days, respectively) of the curves 1688, 1774 and 1892 measured in Wiesbaden. The last age presenting a trend was indicated for each curves and configuration.

In addition, an alternative interpretation model was proposed and was tested on the recorded data. It is based on the same concept as the trend tests and consists to determine the inverse of the slope (-m) of a linear regression applied on measurements acquired as for the Neumann test (five or seven measurements, one each two weeks):

$$-m = -\frac{n \sum_{i=1}^n (V_i) - n \sum_{i=1}^n t_i \sum_{i=1}^n (V_i)}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n t_i \right)^2} \quad \text{Eq.(7)}$$

, Where V is the V% of the measurement and t the time of measurement.

The second step consists to determine if the slope is significant (different from 0) by using a t-test:

$$t - test = \frac{m}{S_m} \quad \text{Eq.(8)}$$

, where  $m$  is the slope and  $S_m$  is the standard deviation calculated on the slope. The value obtained is confronted to a critical value  $t$  with a degree of confidence of 0.05 corresponding to 2.78 for  $n=5$  and 2.45 for  $n=7$ .

Finally, in order to determine if inks continue ageing even after one year, a very slow ageing ink was chosen (ink 1696) and analyzed up to 9 years. From 1 week to 6 months, samples were analyzed every 2 weeks, then the age interval between samples increased (i.e. age of  $t= 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2.5, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$  years). The quantities of PE were considered as well as the resulting V% in order to determine the amount that can be found for old samples.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Calibration

Calibration of the instruments was carried out three times within this work: (1) twice in Wiesbaden with a major instrument maintenance in-between (W1 and W2) and once in Munich (M). Differences in calibration curves were observed in Wiesbaden between the desorption temperatures of 90 and 200°C (Table 2). While the first calibration yielded approximately the same amounts of PE-TMS at both desorption temperatures (i.e., slopes of the curves of 837869 and 854423 counts\* $\mu\text{l}/\text{ng}$  respectively), the second calibration yielded lower amounts at  $T=90^\circ\text{C}$  than at  $200^\circ\text{C}$ , resulting in two distinct and separated curves (i.e. slopes of the curves of 776109 and 1011619 counts\* $\mu\text{l}/\text{ng}$  respectively). The reason for that could not be determined. In Munich, the PE-TMS evaporated at  $90^\circ\text{C}$  was also in lower amount than at  $200^\circ\text{C}$  (Table 2).

The limit of applicability was first determined using the program BEN v2.03® (norm DIN 32645) with a significance of 95%. The obtained values in Wiesbaden and Munich were relatively high for all sets of

calibrations (LoD around 1.5 ng and LoQ around 5 ng for both temperatures). (see Table 2). However, these relatively high values may represent a problem when considering older samples (i.e., these limits of reliability will be reached very quickly when analyzing older samples). For example, the LoQ was already reached after 44 days for ink 1688 samples desorbed at 90°C (Table 3). Therefore, a second less conservative approach was selected to estimate the LoD and LoQ using the background noise (49). The obtained LoQ values (1.1 ng/cm for the desorption at a temperature of 90°C and 0.9 ng/cm for 200°C) were thus approximately five times lower than those calculated with the BEN software. For example, the LoQ was then never reached for the sample of ink 1688 desorbed at 90°C considered in this study (Table 3). Considering the very low amounts of PE measured in ink entries after a few days, the LoQ calculated from the background noise were deemed more appropriate for the research purpose of this study.

The instruments response was linear for concentrations between 1 and 50 ng for the first calibration W1, as well as for M. Above 50 ng the response was not linear anymore and the curve started to level off over 100 ng PE-TMS. The linearity range was slightly lower for W2 (i.e. between 1 to 40 ng).

Table2 : Results for the calibrations and the calculation of the LoD/LoQ obtained in Wiesbaden (W1 and W2) and Munich (M) with BEN software

Desorption	W1		W2		M	
	90°C	200°C	90°C	200°C	90°C	200°C
Calibration :						
Slope [counts * μl/ng]*	837869	854423	776109	1011619	447880	672980
Intercept [counts]	-138942	108991	-71906	-143106	205480	345450
R <sup>2</sup>	0.999	0.998	0.999	0.998	0.997	0.999
Limits (95%)						
LoD [ng/cm]	1.2	1.5	1.4	1.6	1.3	1.7
LoQ [ng/cm]	4.3	5.4	4.9	5.8	4.7	6.5
Working range [ng/cm]	4.3 – 50.0	5.4 - 50.0	4.9 – 40.0	5.8 - 40.0	4.7-50.0	6.5-50.0

### 3.2 Repeatability

Replicate analyses of strokes from ink 1688 at three different ages were carried out the same day by the same operator. Relative standard deviation (RSD) were calculated both for the absolute peak area of PE-TMS and for the resulting V% - ratio. Results showed a higher variability for the amount of PE-TMS recovered than for V% for 2 and 89 days old samples (Table 3). At 90°C, the RSD was slightly above

10 %, while the RSD observed for 200°C were generally lower (<10%). Considering that no internal standards were used, the obtained values were acceptable for the low concentrations measured (2.28 to 16.81 ng of PE-TMS detected) (44). The calculation of the V%-ratio allowed to decrease significantly the variability of the results (i.e., obtained RSD were always lower than 5%). The variation observed for the analysis of control samples were comparable when PE-TMS peak areas were calculated (8.39 and 11.31%). This variation could also be decreased by calculating a ratio between the PE-TMS and n-C16. These results showed a good repeatability over a short period of time, meaning that the implementation and the set up of the method were successful.

Table 3 : Quantities of PE-TMS recovered and relative standard deviation calculated on three replicates of ink 1688 for the desorption of 90 and 200°C as well as for the calculated V% ratio. The results obtained for the control sample were also reported for the quantity of PE obtained for both desorption and the ratio between PE-TMS and nC16

Sample	Mean $\pm$ sd (n=3) (RSD %)		
	PE-TMS( 90°C) [ng/cm]	PE-TMS (200°C) [ng/cm]	V%
Ink of 2 days	16.71 $\pm$ 1.74 (10.75%)	16.81 $\pm$ 1.15 (6.86%)	48.97 $\pm$ 2.42 (4.93%)
Ink of 44 days	2.81 $\pm$ 0.12 (4.18%)	6.52 $\pm$ 0.24 (3.65%)	31.84 $\pm$ 0.45 (1.50%)
Ink of 89 days	2.28 $\pm$ 0.29 (12.94%)	6.29 $\pm$ 0.53 (8.44%)	26.51 $\pm$ 0.85 (3.20%)
Control sample	10.96 $\pm$ 0.92 (8.39%)	9.90 $\pm$ 0.64 (11.31%)	3.21 $\pm$ 0.04 <sup>1</sup> (1.24%)

<sup>1</sup>: ratio PE\_TMS/nC16

### 3.3 Reproducibility

Two ageing curves were measured for ink 1688 in Wiesbaden at two different times corresponding to the calibrations of the instrument (see W1 and W2 in Table 2). Both sets of measurements yielded an ageing curve following an exponential decay (see Eq. (2)) (Figure 2A). However, despite calibration of the instrument, V%-ratios calculated for samples of same age were different between both curves, corresponding to a mean gap of  $10.69 \pm 0.36$  along the curve. The applied regressions (see Table 4) showed that the obtained  $A1$  and  $\tau_1$  parameters were comparable between both curves. Only the constant  $V_0$  was significantly different, since it was of  $36.65 \pm 1.36$  and  $27.42 \pm 0.62$  for W1 and W2 respectively (this constant is actually linked to the initial V%-value on the y-axis). The difference

observed on the  $V_0$  value ( $\Delta V_0 = 9.23 \pm 1.73$ ) was consistent with the difference calculated on the real V%. The cause of the shift seemed to lay mainly in the step of the 90°C desorption. In fact, by decomposing the V% in its primary components, i.e. the quantity of PE-TMS recovered at each desorption temperature (Figure 2B and C), a clear shift appeared on the ageing curves recorded at a desorption temperature of 90°C ( $5.48 \pm 1.18$ ), twice larger than the difference observed for the desorption of 200°C ( $2.49 \pm 2.34$ ). Such differences were also observed in the calibration of the instrument (see W1, W2 and M in Table 2).

The ageing curve of the ink 1688 was additionally measured in Munich for comparison (Figure 2A). Similar differences in the curves were observed in Munich yielding a mean shift of  $8.91 \pm 1.15$  compared to W1. While the regression parameters  $A_1$  and  $\tau_1$  were also comparable to the W1 regression parameter, the constant  $V_0$  was also significantly different (see Table 4).

These three curves showed the calibration is not as reproducible as known from liquid extraction followed by GC/MS analysis. Thus two curves made on the same instrument a few months apart presented significant difference in the V%-values. However, despite the observed difference, the ageing behavior remained comparable for ink samples measured using two different instruments. Thus, in the case of implementation of this method in a new laboratory, the criteria of comparison for repeatability and reproducibility of the instrument should be the ageing behavior rather than the calculated V%-values.

Table 4 : Regression parameters for the aging curves of ink 1688 measured in Wiesbaden and Munich

Aging parameter	Calibration	$V\% = V_0 + A_1 \cdot \exp^{-t/\tau_1}$			$R^2$
		$V_0$	$A_1$	$\tau_1$	
R%	W1	$36.7 \pm 1.4$	$20.7 \pm 1.4$	$24.5 \pm 6.0$	0.97
	W2	$27.4 \pm 0.6$	$24.4 \pm 0.8$	$19.5 \pm 2.3$	0.99
	M	$25.2 \pm 1.3$	$24.0 \pm 1.4$	$24.0 \pm 3.6$	0.99
PE-TMS at 90°C	W1	$10.2 \pm 1.3$	$39.8 \pm 4.4$	$6.8 \pm 1.5$	0.95
	W2	$5.4 \pm 0.4$	$43.7 \pm 4.7$	$4.1 \pm 0.7$	0.99
PE-TMS at 200°C	W1	$16.0 \pm 1.5$	$24.0 \pm 6.7$	$4.9 \pm 2.3$	0.78
	W2	$12.5 \pm 0.6$	$40.6 \pm 8.8$	$3.1 \pm 0.8$	0.95



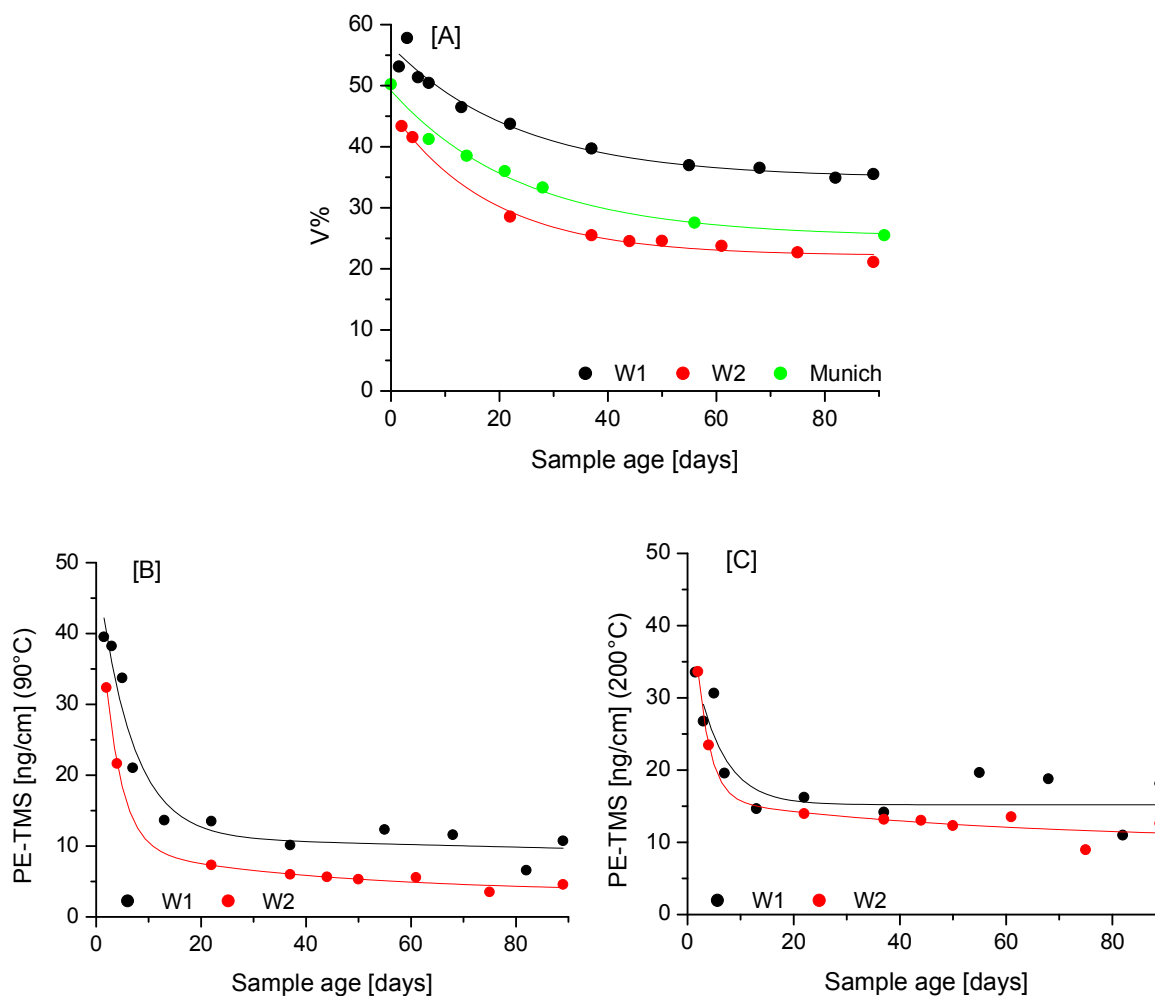


Figure 2: A. Ageing curves built with the V% of ink 1688 measured at two distinct periods in Wiesbaden (W1 and 2) as well as measured in Munich. B. Ageing curves built with the quantities of PE-TMS recovered at 90°C, measured in Wiesbaden. C. Ageing curves built with the quantities of PE-TMS recovered at 200°C measured in Wiesbaden

### 3.4 Influence of ink cartridge, paper and storage conditions

Samples from ink 1688 prepared in Wiesbaden and in Lausanne were analyzed on the same instrument and compared (Figure 3A). Both ageing curves started with a V% around 55% after 1 day. However the curve from the Wiesbaden samples started to level off already after 30 days (at a V% value of 35%), while the curve from the Lausanne samples leveled off only after 100 days (at a V% value of 15%). The initial V% decrease in the Lausanne ink samples was faster and reached lower values than the one obtained with the Wiesbaden ink samples. The regressions applied on both curves highlighted different ageing curves since all the parameters significantly differed:

$$\text{Wiesbaden: } V\% = (37.0 \pm 0.6) + (20.9 \pm 1.1) \cdot \exp^{-t/(18.0 \pm 2.6)} \quad \text{Eq.(9)}$$

$$\text{Lausanne: } V\% = (16.5 \pm 1.0) + (38.4 \pm 1.3) \cdot \exp^{-t/(41.8 \pm 4.5)} \quad \text{Eq.(10)}$$

Three influence factors may explain the observed differences (Table1): the ink entries were stored in different storage conditions (climatic chamber vs. air conditioned lab), on different paper (Xerox Performer vs. Xerox Business) and were drawn with two ink cartridges (one was filled in 2010 and the other in 2009). Thus the paper substrate and ink cartridge were tested in order to determine if they may explain some of the observed differences. New ink entries were prepared and stored in Wiesbaden (air conditioned conditions).

For papers, the results showed that it had only a small effect on values since these related on the Xerox Business paper were slightly higher than for Xerox Performer paper for same sample age (Figure 3B).

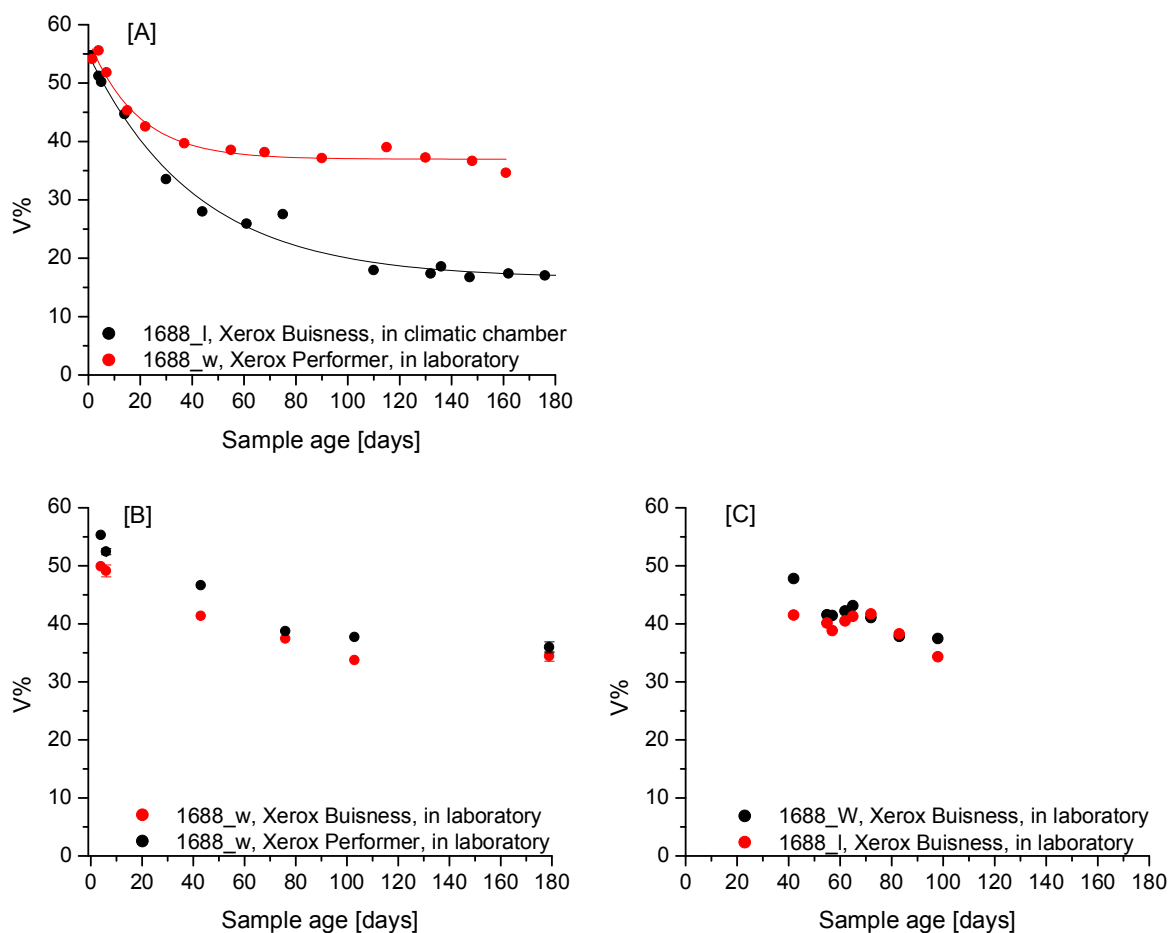


Figure 3 : A. Aging curves according to the ink entry preparation. B. Comparison of the aging curves of sample on Xerox Business and Xerox Performer papers. C. Comparison of sample made with two different cartridges (1688\_w and 1688\_l) of the same ink

However, as the V%-shift reached approximately 4%, it did not explain the whole observed disparity. The ageing curves and absolute V% values were both comparable to those obtained for the Wiesbaden samples (Figure 3A). No influence of the cartridge was observed as the V% obtained were indistinguishable for both cartridge (Figure 3C). Again, the ageing curves and V% were similar to those obtained for the Wiesbaden samples (Figure 3A).

Therefore, the results seem to indicate a strong effect of the tested storage conditions. While the temperature and humidity were slightly different (20°C/55% in Lausanne and 23°C/not controlled in Wiesbaden), the main difference seems to reside in the air fan causing strong air movement in the climatic chamber. Air flux may strongly accelerate drying processes such as the one involved in ink solvent ageing. Indeed the Lausanne samples showed different ageing curves than the Wiesbaden and Munich samples that were stored in “normal” conditions (air conditioned room). This seems to indicate that a climatic chamber is not representative of conditions usually encountered in casework because of the strong air flux provoked by the air fan. Further studies to better characterize the influence of “normal” conditions should thus be the focus of future research on ink dating.

### 3.5 Interpretation

The inks 1688, 1774 and 1892 measured in Wiesbaden presented three different ageing curves (Figure 4); all of them followed an exponential regression according to eq. 2. The determination of the behavior by the different regression parameters (Table 5) showed that the more negative the term ( $-1/\tau_1$ ) was, the quicker the ageing curve leveled off. This was also showed by the half life time calculated from the curves (eq.3) that were 7.4 days for ink 1892, 30.2 for ink 1688 and 328.5 days for 1774 for the ink in Wiesbaden. Thus ink 1892 was considered as a rapidly drying ink, followed by ink 1688 and finally ink 1774. For the latter, the obtained  $V_0$  for the regression was negative and very variable ( $-5.7 \pm 42.2$ ) (Table6). This was probably caused by the fact that it is a very slowly ageing ink, (i.e., after one year it is probable that the curve did not level off yet). Moreover, the variability of the points around the curve did surely raise the uncertainty on the calculated parameters.

The quantities of PE found in ink samples were not necessarily correlated with the ageing speed (see Table 5). For example, ink 1688 showed the highest content of PE per cm ink: 85.2 ng/cm at seven days (Sum of the quantities recovered at 90 and 200°C) and 19.3 ng/cm at one year, while ink 1892 had the lowest content of PE: 13.3 ng/cm at seven days and 3.6 ng/cm at one year. The quantities recovered in one year old samples also confirmed that small quantities of phenoxyethanol remained in the paper for a long time after deposition (20, 24, 52). Generally ink samples containing more PE at the beginning contained also more residual solvent after one year on paper, but exceptions were observable, e.g. ink 1892 had a higher total amount of PE after one year than ink 1774 (Table 5).

Table 5 : Regression parameters, half-life times and total amount of PE recovered (90+200°C) at two different ages for ink 1688, 1774, 1892 and 1696 measured in Wiesbaden.

Ink	$V\% = V_0 + A_1 \cdot \exp^{-t/\tau_1}$			R <sup>2</sup>	T ½ days	Total quantity of PE (90+200°C) [ng/cm]	
	V <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	τ <sub>1</sub>			7 days	1 year
1688	16.0 ± 0.5	38.8 ± 1.0	43.5 ± 3.3	0.99	30	85.2	19.3
1774	-5.7 ± 42.2	84.5 ± 41.0	474.0 ± 323.9	0.90	328	34.9	3.2
1892	19.3 ± 0.7	25.8 ± 2.9	10.7 ± 2.6	0.88	7	13.3	3.6
1696	15.9 ± 0.5	38.8 ± 1.0	43.5 ± 3.3	0.92	349	81.0	30.4

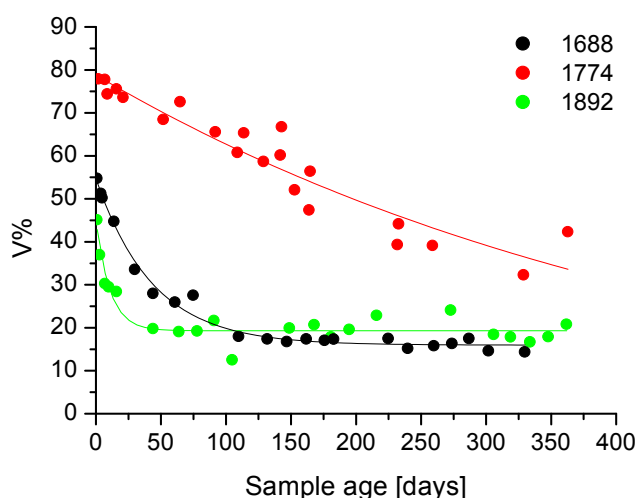


Figure 4 : Ageing kinetic of ink 1688, 1774, 1892 from 1 day to 1 year approximately, obtained in Wiesbaden

It was already reported that an interpretation based on V%-thresholds was not suitable to interpret the results of solvent analysis (34). This was confirmed by the observed shift in ageing curves calculated from the same ink (see Figure 2A). In order to practically use V%-thresholds for decisions regarding ink age, a new validation should be carried out after each maintenance in each laboratory (for a wide range of inks). This would imply a lot of analyses with a non-negligible risk that maintenance may be needed in-between. This is why the Neumann test was proposed as alternative (34). It allows the detection of a tendency (i.e. a statistical trend) on several measurements made over time. If a tendency is detected, it is concluded that the ink is still ageing (e.g. less than 6 months old). If no trend is detected, then no conclusion can be drawn concerning the age of the ink entry. This model is more suitable because the ageing curves proved to be more reproducible than absolute V%-values. In this situation, a false positive result meant that a tendency was falsely detected while the ageing clearly stopped. A false negative meant that no tendency was detected despite the fact that the ink was still ageing. A false positive has generally worse legal consequence than a false negative following the rule "in dubio pro reo" (translated from the latin to "when in doubt, for the accused"). Another important

problem, not treated in this work, is the significance of the detected trend on the age of the ink entry (i.e. the legal meaning).

This model was applied on the obtained ageing data of the three inks. Five and seven data points (one every two weeks) were considered in the calculation for the Neumann test (see Table 6). With five data, the critical value (0.804 with a confidence limit of 95%) was quickly reached, since no trend was detected after 14 and 10 days for ink 1688 and 1892 respectively. For ink 1774, the obtained Neumann value was already above the critical limit for fresh samples (i.e. no trend was statistically observed on the whole curve). While one false positive was obtained (i.e. a trend was detected while the ageing curve had clearly leveled off) for ink 1892 (at 216 days), these results nevertheless seemed very conservative. Ideally a statistical test should detect a trend until the curve levels off. However, no conclusion could be reached after 14 days for ink 1688 using this test, while visually on the whole curve the V% of ink 1688 continued to decrease until approximately 110 days (see Figure 4). With seven data in the calculation, trends were observed over a longer period for ink 1688 (61 days) as well as for ink 1774 (16 days). For ink 1892, the maximum age was the same as with five data in the calculation and one false positive was again detected at 105 days. However, this trend corresponded to an ascending trend and would therefore normally not yield to a false conclusion. False positive seemed to result from the high variability in the measured data points; this should carefully be considered in order not to reach a false conclusion. Using more data points generally yielded better results. However, this may be a problem in practice, as it may not be possible to sample the required amount of ink on a questioned signature. This would also yield a significant increase in the analysis time (i.e. one more month).

Therefore an alternative model based on the calculation of slopes based on linear fits of the ageing curves obtained with the five (see Figure 5) or seven datapoints considered was proposed and tested in this work. While the slopes of ink 1892 and 1688 decreased to reach a value around 0, the slopes for ink 1774 were more variable and remained mainly above 0.1. By applying a significance test, results showed a significant slope until 75 days for ink 1688 (for both 5 and 7 data points) (see Table 6). For ink 1892, a slope was detected until 10 days and interestingly, no false positive were recorded with 7 datapoints (while 1 was recorded using five data at 273 days). The most difficult ageing curve to interpret remained the one of ink 1774. A slope was observed for a longer time period than the Neumann test. Using 7 datapoints, the slope was continuously significant until 52 days, then again from 129 days to 153 days. In-between the variation was too high and no slopes could be detected.

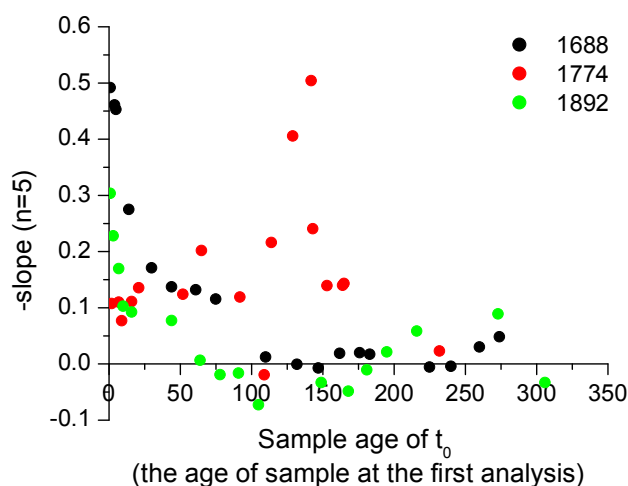


Figure 5 : Minus of the slopes calculated on 60 days (i.e. five datapoints) for inks 1688, 1774 and 1892.

These results may represent false negatives (i.e. no conclusion could be reached, while the ink visually seemed to be still ageing considering the whole ageing curve).

The calculation of slopes followed by the significance test actually gave better results than the Neumann test. While the number of measurements considered was less critical than for the Neumann test, the use of 7 instead of 5 data points allowed to eliminate the false positive result for ink 1892. However, this should further be tested on a higher number of data. Additional advantage lies in the possibility to determine the nature of the trend (ascending, descending) contrary to the Neumann test. While the slope approach takes into account the data variability, this remained an important limitation (i.e. limitation of the cases where a conclusion can be reached). Interestingly, the ink with the smallest amount of PE yielded the three false positive of this study. In practice it is therefore advised to relate the absolute amount of PE to the V% in the interpretation and this may indeed limit the number of false positive conclusions.

Table 6 : Statistical tests to determine the age until when an ink entry was still aging (n is the number of measurements used to perform the tests). The given limit is the age of the ink the day of the first analysis. In brackets, the age of the false positives is indicated.

Ink	Neumann trends [days] (age of false positives)		F-Test on slopes [days] (age of false positives)	
	n=5	n=7	n=5	n=7
1688	14	61	75	75
1774	0	16	21	52
1892	10 (216)	10 (105)	10 (273)	10

Finally, measurements were performed on samples of ink 1696 with an age of up-to-9 years. The obtained ageing curves demonstrated that the quantities of PE in strokes still decreased until an approximate age of 1.5 years before the curves leveled off (Figure 6A). This ink actually contained a relatively high initial quantity of PE (80.1 ng/cm were recovered from a sample with an age of 7 days (Table 5). After 1 year, the recovered PE still reached 30.4 ng/cm (sum of the quantities of PE recovered at 90 and 200°C). This ink was actually considered to age particularly slowly (i.e. the half life time of 349.16 days was the longest measured during this study).

However, no slope was detected due to the high variability of the V% values (particularly up to 2 years). This problem was also highlighted for ink 1774. This tends to demonstrate that interpretation models based on threshold decision do not cope well with extreme values and high variability. The development of another kind of approach is therefore necessary to improve the reliability and the scope of ink dating methods. A probabilistic model such as the likelihood ratio already proposed earlier for ink dating (45-46) and more recently for the interpretation of dating evidence in other forensic fields (53) would probably represent a good solution. However, more data will be needed in order to investigate and implement such a probabilistic model.

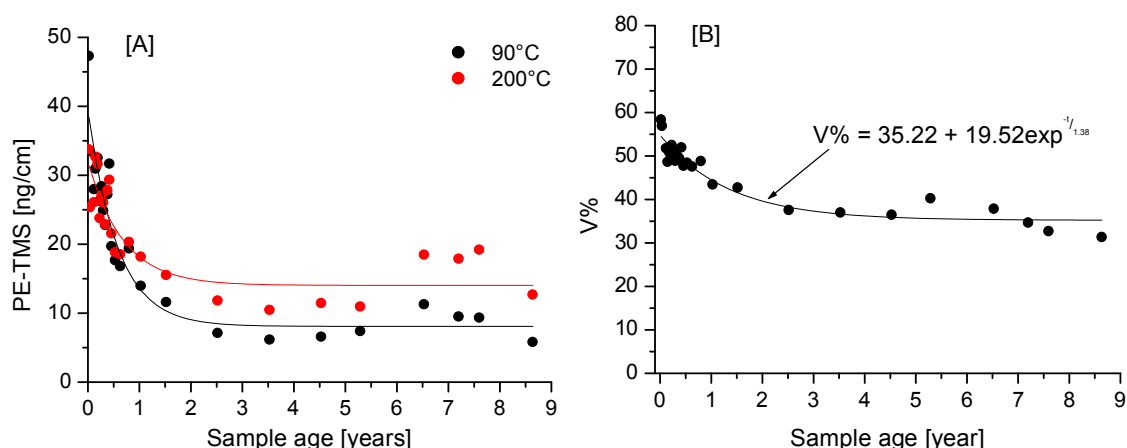


Figure 6 : A. Ageing curves built with the quantity of PE-TMS recovered for both desorption temperature for ink 1696. B. Ageing curve of the resulting V%.

#### 4 Conclusion

The presented results demonstrated the possibility to implement the TD-GC/MS ink dating method developed in Munich in another laboratory. However, the task was not trivial and validation results showed that, while measurement repeatability was reliable over a small period of time, the method proved to be very sensitive to maintenances. The response obtained over a longer time period in a laboratory and between laboratories varied for the ageing parameter V%. In fact, significant shifts in absolute V%-values were observed when analyzing samples of the same ink stored under the same

conditions. In spite of this phenomenon, the ageing kinetics calculated with a single exponential regression proved to be comparable between instruments over the whole time period of this study. Therefore, it is strongly advised to evaluate the method implementation and the dating results using the observed kinetics rather than absolute V%-values.

In addition, it was also demonstrated that if the ageing curves remained comparable for samples of the same ink stored in the same storage conditions, this was not the case when storage conditions were modified (for example using a climatic chamber with an air fan). As storage conditions may not be known in practice, this fact should be considered for further interpretation of the results. Further studies should thus aim at characterizing the influence of small differences in document storage on the dating results.

A very important step in ink dating developments also lies in the interpretation of the data in a legal perspective. Two different models based on ageing behaviors were evaluated: the Neumann trend test and an alternative model based on the calculation of slopes from linear regression fits. Results highlighted that the Neumann test was strongly influenced by the number of data points used in the calculation. The presented alternative, the slope model, proved to be more suitable even if the variability remained an important issue for both statistical tests. On the other hand, the variation in results did not originate only from analytical limitations, and could therefore not simply be reduced. Variability was also partly due to the inhomogeneity of ink entries, a particularity of all forensic samples in practice. Thus, other interpretation models, not based on decision threshold, should be investigated to take this particularity into account. A probabilistic approach may be the solution and will therefore be further studied.

Finally, it is important to stress again the extreme care that must be taken in the manipulation of the instrument and samples, as well as for data interpretation. In order to properly implement and use the method in a laboratory, collaboration with laboratories having already implemented this method is strongly recommended, followed by blind testing on realistic samples,.

## **5 Acknowledgments**

The authors wish to thank all the members of the KT-12 and 41 at the Bundeskriminalamt for their help and support as well as the Swiss National Science Foundation.



## 6 References

1. Cantu AA. A sketch of analytical methods for document dating Part I. The static approach: determining age independent analytical profiles. *Int J Forensic Doc Examiners*. 1995;1(1):40-51.
2. Cantu AA. A sketch of analytical methods for document dating part II. The dynamic approach: determining age dependent analytical profiles. *Int J Forensic Doc Examiners*. 1996;2(3):192-208.
3. Weyermann C, Kirsch D, Vera CC, Spengler B. Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods. *J Forensic Sci*. 2009 Mar;54(2):339-45.
4. Ezcurra M, Góngora JMG, Maguregui I, Alonso R. Analytical methods for dating modern writing instrument ink on paper. *Forensic Sci Int*. 2010;197(1-3):1-20.
5. Brunelle RL, Breedlove CH, Midkiff CR. Determining the relative age of ballpoint inks using a single-solvent extraction technique. *J Forensic Sci*. 1987;32(6):1511-21.
6. Brunelle RL, Lee H. Determining the relative age of ballpoint ink using a single-solvent extraction, mass-independent approach. *J Forensic Sci*. 1989 Sep;34(5):1166-82.
7. Aginsky V. Determination of the age of ballpoint pen ink by gas and densitometric thin-layer chromatography. *J Chromatogr A*. 1994;678:119-25.
8. Brunelle RL. A sequential multiple approach to determining the relative age of writing inks. *Int J Forensic Doc Examiners*. 1995;1(2):94-8.
9. Brunelle RL, Speckin EJ. Technical report with case studies on the accelerated aging of ball-point inks. *Int J Forensic Doc Examiners*. 1998;4(3):240-54.
10. Andrasko J. HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different light conditions. *J Forensic Sci*. 2001 Jan;46(1):21-30.
11. Grim DM, 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. *J Forensic Sci*. 2002 Nov;47(6):1265-73.
12. Hofer R. Dating of ballpoint pen ink. *J Forensic Sci*. 2004 Nov;49(6):1353-7.
13. Weyermann C, Kirsch D, Costa-Vera U, Spengler B. Photofading of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS. *J Am Soc Mass Spectrom*. 2006 Mar;17(3):297-306.
14. 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. *J Forensic Sci*. 2007 Jan;52(1):216-20.
15. 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 Sci Int*. 2008;180(1):43-9.
16. Midkiff CR, Starrs JE. Ink dating - in footsteps of cold fusion. *Scientific Sleuthing Review*. 1994;18(1):1-6.

17. Hicks Champod T, Khanmy A, Margot P, editors. Ink aging: perspectives on standardization. 13th Meeting of the International Association of Forensic Sciences, Duesseldorf, 1993, *Advances in Forensic Sciences* 3, *Forensic Criminalistics* 1; 1995; Duesseldorf. Verlag Dr. Koester, Berlin.
18. Margot P, Hicks Champod T, Khanmy A. Ink Dating Up-Dated and Up-Ended – Correspondance of Prof. Starrs. . *Int J Forensic Doc Examiners*. 1995;1(1):2-5.
19. Starrs JE. Ink Dating Up-Dated and Up-Ended. *Int J Forensic Doc Examiners*. [Correspondence]. 1995 Jan / Mar 1995;1(1):3 - 5.
20. Aginsky VN. Accelerated Aging- Its Use in Methods for Dating Ink. *Int J Forensic Doc Examiners*. 1996;2(3):179-81.
21. Aginsky VN. 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. *Int J Forensic Doc Examiners*. 1998;4(3):214-30.
22. Andermann T. Solvent extraction techniques-possibilities for dating ball point pen inks. *Int J Forensic Doc Examiners*. 1998;4(3):231-9.
23. Stewart LF. Ballpoint ink age determination by volatile component comparison - a preliminary study. *J Forensic Sci*. 1985;30(2):405-11.
24. Aginsky VN. Some new ideas for dating ballpoint inks-a feasibility study *J Forensic Sci*. 1993;38(5):1134-50.
25. Aginsky V. Dating and characterizing writing, stamp, pad, and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry. *Int J Forensic Doc Examiners*. 1996;2(2):103-16.
26. Gaudreau M, Brazeau L. Ink dating, a solvent loss ratio method. 6th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners, 2002; San Diego, California. 2002.
27. Andrasko J. A simple method for distinguishing between fresh and old ballpoint pen ink entries. *Forensic Sci Int*. 2003 Sep;136:80-1.
28. Locicero S, Dujourdy L, Mazzella W, Margot P, Lock E. Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS. *Sci Justice*. 2004 Jul-Sep;44(3):165-71.
29. Andrasko J, Kunicki M. Inhomogeneity and aging of ballpoint pen inks inside of pen cartridges. *J Forensic Sci*. 2005 May;50(3):542-7.
30. Xu Y, Wang J, Yao L. Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV-vis spectrophotometer. *Forensic Sci Int*. 2006;162(1-3):140-3.
31. 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(2):223-6.

## Annexe 1

32. Brazeau L, Gaudreau M. Ballpoint pen inks: The quantitative analysis of ink solvents on paper by solid-phase microextraction. *J Forensic Sci.* 2007 Jan;52(1):209-15.
33. Berger-Karin C, Hendriks U, Geyer-Lippmann J. Comparison of natural and artificial aging of ballpoint inks. *J Forensic Sci.* 2008;53(4):989-92.
34. Bugler JH, Buchner H, Dallmayer A. Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *J Forensic Sci.* 2008 Jul;53(4):982-8.
35. Ezcurra M, Velasco I, Góngora JMG, Maguregui I, Alonso R. Analysis of bic crystal medium ball point pen inks. *J Am Soc Questioned Doc Examiners.* 2009;12(2):57-68.
36. Ezcurra M, Góngora JMG, 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. *J Am Soc Questioned Doc Examiners.* 2010;13(1):9-14.
37. Gaudreau M, Aginsky V. Essentials of the solvent loss ratio method. 68th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE), 2010 August 28th-september 2nd 2010 Victoria, USA. 2010.
38. Bugler JH, Buchner H, Dallmayer A. Characterization of ballpoint pen inks by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *J Forensic Sci.* 2005 Sep;50(5):1209-14.
39. LaPorte GM, Wilson JD, Cantu AA, Mancke SA, Fortunato SL. The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry-relevance to ink dating. *J Forensic Sci.* 2004 Jan;49(1):155-9.
40. Weyermann C, Kirsch D, Vera CC, Spengler B. A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. *Forensic Sci Int.* 2007 May 24;168(2-3):119-27.
41. Kirsch D, Guillou V, Anheier B, Seiler P, Köhler F, editors. Different analytical methods of dating ball point ink entries. in: ENFSI, 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) conference; 2010; Dubrovnik, Croatia.
42. Kirsch D, Seiler P, Anheier B, Koehler F. A new approach for dating of ballpoint ink entries. 69th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE), 2011 August 20-25th 2011; Philadelphia, USA. 2011.
43. <http://www.enfsi.eu/about-enfsi/structure/working-groups/documents>. Last access: 20.08.2013.
44. Horwitz W. Evaluation of analytical methods for regulation of foods and drugs. *Anal Chem.* 1982;52:67-76.
45. Weyermann C, Almog J, Bügler J, Cantu AA. Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Sci Int.* 2011;210(1-3):52-62.

46. Weyermann C, Schiffer B, Margot P. A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. *Sci Justice*. 2008 Sep;48(3):118-25.
47. Bügler JH, editor. Method validation for age determination of ballpoint inks. 5th Annual Conference of the European Document Experts Working Group (EDEWG); 2008; Bunratty, Ireland.
48. Bügler JH, Graydon M, Ostrum B, editors. The practical use of the Munich ink reference collection in daily casework. 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) Conference; 2010; Dubrovnik, Croatia.
49. Miller JN, Miller JC. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry* fifth edition. Harlow: Pearson Education Limited, 2005.
50. E.M. A. ICH topic Q2 (R1). *Validation of analytical procedure: text and methodology*. London: EMEA; 2006.
51. Neumann J, Kent R, Bellison B, Hart B. The mean square successive difference. *Ann Math Stat*. 1941;12:153-62.
52. Weyermann C. *Mass spectrometric investigation of aging processes of ballpoint ink for the examination of questioned documents [dissertation]*. Giessen: Justus-Liebig-University, 2005.
53. Gallidabino M, Weyermann C, Romolo FS, Taroni F. Estimating the time since discharge of spent cartridges: A logical approach for interpreting the evidence. *Sci Justice*. 2013;53(1):41-8.



## **Annexe 2:**

*A. Koenig, S. Magnolon, C. Weyermann, A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. Forensic Science International, 252 (2015), pp 93-106*

### **A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS**

Agnès Koenig<sup>1</sup>, Sophie Magnolon<sup>1</sup>, Céline Weyermann<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Ecole des Sciences Criminelles, Université de Lausanne, Batochime 1015 Lausanne-Dorigny, Switzerland*

Corresponding author: Agnès Koenig (agnes.koenig@unil.ch)

**Abstract:**

For more than a decade scientists tried to develop methods capable of dating ink by monitoring the loss of phenoxyethanol (PE) over time. While many methods were proposed in the literature, few were really used to solve practical cases and they still raise much concern within the scientific community. In fact, due to the complexity of ink drying processes it is particularly difficult to find a reliable ageing parameter to reproducibly follow ink ageing. Moreover, systematic experiments are required in order to evaluate how different factors actually influence the results over time. Therefore, this work aimed at evaluating the capacity of four different ageing parameters to reliably follow ink ageing over time: (1) the quantity of solvent PE in an ink line, (2) the relative peak area (RPA) normalising the PE results using stable volatile compounds present in the ink formulation, (3) the solvent loss ratio (R%) calculated from PE results obtained by the analyses of naturally and artificially aged samples, (4) a modified solvent loss ratio version (R%\*) calculated from RPA results. After the determination of the limits of reliable measurements of the analytical method, the repeatability of the different ageing parameters was evaluated over time, as well as the influence of ink composition, writing pressure and storage conditions on the results. Surprisingly, our results showed that R% was not the most reliable parameter, as it showed the highest standard deviation. Discussion of the results in an ink dating perspective suggests that other proposed parameters, such as RPA values, may be more adequate to follow ink ageing over time.

Keywords: Questioned documents; ink dating; ageing parameters; solvent drying; phenoxyethanol; GC/MS.

## 1 Introduction

Ink dating is a major issue in the field of questioned document examination [1-5]. For about a century, scientists have addressed more or less successfully the development of methods to date ink entries [6-32]. Indeed, the task proved to be particularly difficult as many parameters have to be studied in order to develop a validated ink dating method accepted by the scientific community. It is not sufficient to select a parameter to monitor the ageing (i.e., an ageing parameter). The resulting ageing dynamics must be reproducible in realistic conditions such as those encountered in forensic caseworks [33]. For example, ink dating methods targeting dyes were highly controverted in forensic science because identified ageing parameters were too dependent on ink composition and exposure to light [34-39]. While most of the methods reported in the literature considered the influence of ink initial composition, many neglected the influence of the substrate and the storage conditions.

Recent research has focused mainly on developing methods based on ink volatile compounds analysis [6-14,16,21-26,28,33,34,40-50]. They generally targeted one specific solvent called phenoxyethanol (PE), because it is present in more than 80% of the ballpoint pen ink formulations [28,51,52]. While measuring the decrease of PE was found problematic in terms of reproducibility and/or small time frame of detection [9,22,28,41], alternative ageing parameters were proposed in order to reduce variability and increase the time frame of reliable measurements [6,10,14,16,21,22,41,42,48-50,53]. Among them, methods based on the calculation of a solvent loss ratio (R%) were reported for practical use in North America [14,21,41]. These methods proposed sequential analysis of two samples (which, ideally, contain the same amount of ink) from the questioned ink entry using gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS): the first sample is directly extracted, while the second is artificially aged before extraction. The results are used to calculate the ageing parameter referred as R%. In order to date the ink entry, interpretation of the R% values is made through the definition of decision thresholds representing the maximal possible age of a questioned ink entry. While used to solve practical cases, very few researches were published on methods using artificial ageing to calculate R% values [14,21,41]. Thus, the added value of this particular ageing parameter in comparison to others such as the quantity of PE and the calculation of relative peak areas [22,42,50] was never thoroughly evaluated.

This article aims at comparing objectively four ageing parameters to study the decrease of ballpoint pen solvents in ink entries over time. Ink entries from three representative ballpoint inks, chosen in the frame of the International Collaboration on Ink Dating (InCID) [54], were studied over one year using GC/MS, including the analysis of naturally and artificially aged samples (in order to be able to calculate R% values). Validation criteria, such as sensitivity and repeatability of the method were first



determined. Then, the reproducibility of the different ageing parameters was evaluated for the first time over ca. 1 year for samples from one ink as well as for samples from different inks. Influence factors, such as storage conditions and line pressure, were also evaluated over time. Finally, the results were then discussed in an ink dating perspective.

## **2 Material and method**

### **2.1 Products and material**

Chloroform (99.9%) was purchased from Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany). The reference substance phenoxyethanol (PE) 99.5% was purchased from Fluka (Buchs, Switzerland) and the internal standard was deuterated phenoxyethanol (PE-D<sub>2</sub>) from EGT Chemie (Tägerig, Switzerland).

For sample preparation, 1.5 mL vials, 300 µL and 50 µL inserts as well as springs were obtained by Swiss Lab (Basel, Switzerland).

### **2.2 Sample preparation**

The analysed samples were drawn with three different inks labelled 1688, 1774 and 1892, supplied in pen cartridges. These were chosen and sent by the Landeskriminalamt (LKA) in Munich in the frame of the International Collaboration on Ink Dating (InCID) of the European Network of Forensic Science Institutes [54]. The LKA München has a large collection of inks and ballpoint pens [55] and selected these three inks because they represented different ageing rates (so-called middle, slow and fast respectively).

Lines were drawn on a white copy paper of 80 g/m<sup>2</sup> (Xerox Business paper) with a ruler by a single operator. The pressure was not controlled in order to remain close to real cases conditions. The strokes were made 3 cm apart and two white pages were inserted between sheets with ink strokes to avoid cross-contaminations. The pages were stored in folders located in an air conditioned laboratory at 23°C or in a climatic chamber at 20°C and 55% of humidity with an air fan set at 50%. Additional ink 1688 entries were made at controlled pressure 100 g, 250 g and 350 g with a homemade device [56].

The principle of the solvent loss ratio method is to compare the quantity of PE extracted from two sets of samples collected from the same ink entry, one being artificially aged at 70°C during 2h [14,21]. Thus, sample collection represented a particularly critical step since both sets must contain the same amount of ink for the calculation of the R%. Because questioned ink entries are considered to be inhomogeneous, sample collection from the paper was carried out according to a previously reported procedure [21]. It was performed with a microplunger of 1 mm diameter (Sigma-Aldrich, Buchs,

Switzerland). Two sets of 1 cm of ink were collected (10 dots/punches for each set). For each dot taken for the “natural” set, a second was collected next to it for the “heated” set, in order to reach a homogeneous distribution of dots in both sets (see Figure 1).

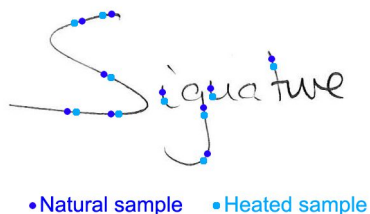


Figure 1 : Sample collection procedure [14,21]

While the “natural” sample was introduced into a conical insert of 300µL for extraction, the “heated” sample was introduced in a 1.5 mL vial and aged artificially in a dry bath (VWR, Nyon, Switzerland) for 2h at 70°C. The dots inside the vial were positioned to avoid overlapping between them. After artificial ageing, the dots were transferred from the vial to a 300 µL insert. After five minutes (in order for the heated samples to reach again room temperature), the PE of both sets was extracted using 15 µL of chloroform containing PE-D<sub>2</sub> as internal standard (4 ng/µL) during 3 minutes. Every minute the liquid was mixed with the tip of a syringe. Before analysis, the liquid was collected with a syringe and introduced in a 50 µL insert that was then placed on a spring in a 1.5 mL sealed vial in order to avoid the solvent to evaporate too quickly.

### 2.3 GC/MS analysis

The analytical method was adapted from the method proposed by Brazeau & Gaudreau (2002) [14,21]. The analyses were performed with a gas chromatograph (6890 Agilent technologies) coupled with a mass spectrometer (5790C, Agilent technologies). Separation was carried out on a HP5-MS column (30m x 0.25mm x 0.25µm) with a flow of 1 mL/min of Helium. For each analysis, 1 µL of solution were collected and injected in splitless mode in the GC by an autosampler (GC7890; Agilent technologies) with a purge time of 1 min. The injector was settled at 270°C. The program of temperature started at 50°C for 3 min, and then the temperature increased at 25°C/min to 110°C. A new rate was performed from 110°C to 300°C at 45°C/min and finally 300°C was maintained for 3 min. The whole run lasted 12.6 min with a solvent delay of 4.5 min. The transfer line was maintained at 250°C and the electron impact (EI) ion source was maintained at 230°C. The ions were filtered through a quadrupole set at 150°C in single ion monitoring [57]. The main solvents of each ink were actually monitored additionally to phenoxyethanol (see details in Table ). The following ions were analysed as a function of time:

- From 4.5 to 6.0 min.: ions 59.1, 85.1 and 103.0 (dwell time 100 ms);
- From 6.0 to 7.0 min.: ions 59.0, 79.1, 89.1, 103.1, 108.1 (dwell time 80 ms)
- From 7.0 and 8.0 min.: ions 45.1, 138.1, 47.1; 140.1 (dwell time 80 ms)
- From 8.0 to 23 min. ions 77.0, 94.0, 182.1 (dwell time 100 ms).

In order to control the GC/MS performances, a solution containing 1.7 ng/μL of PE (26 ng/cm) and 4 ng/μL of PE-D<sub>2</sub> was analyzed daily.

Calibration was performed by analyzing control solutions containing PE at concentrations of 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 400, 600 ng/μL in chloroform containing 4 ng/ul of PE-D<sub>2</sub>. The concentrations were extrapolated to ng/cm, yielding quantities from 0.075 to 9000 ng in 1 cm of ink.

The limits of detection (LoD) and quantification (LoQ) were estimated by the signal to noise method [58]:

$$LoD = \bar{X}_{Blank} + 3 \cdot SD_{Blank} \quad (11)$$

$$LoQ = \bar{X}_{Blank} + 10 \cdot SD_{Blank} \quad (12)$$

,where  $\bar{X}_{Blank}$  is the mean peak area and  $SD_{Blank}$  is the standard deviation of the background noise at the retention time of the solvent PE calculated on 12 blank analyses.

#### 2.4 Data treatment

The peak areas (PA) of the ink solvents were calculated using selected target ions (see Table ). They were chose because they represented the most abundant ion of the compound spectra. However, the PA calculated for the internal standard PE-D<sub>2</sub> had to be corrected, because this molecule is a natural isotope of the target compound (PE). According to the software ISOTOPE (BASF AG, 1990), ion 140 m/z (molecular and target ion of PE-D<sub>2</sub>) is naturally present at a proportion of 0.78% in relation to ion 138 m/z (molecular ion of PE) in PE. As the natural quantity of PE varies a lot between fresh and old samples, the contribution of the natural isotope (ion 140 m/z) significantly modifies the peak area of the internal standard. Therefore the following correction was applied to the PA (PE-D<sub>2</sub>):

$$PA(PE - D_2) = PA(ion 140) - \frac{0.78 \times PA(ion 138)}{100} \quad (13)$$

, where  $PA_{(ion 138)}$  is the peak area of ion 138 m/z and  $PA_{(ion 140)}$  the peak area of ion 140 m/z obtained at a retention time of 7.42 min.

Relative peak areas (RPA) for the different solvents recorded in the ink samples were calculated as follows in order to monitor their ageing:

$$RPA(X/Y) = \frac{PA(X)}{PA(Y)} \quad (14)$$

, where X is the solvent decreasing over time and Y a stable compound (i.e., it is stable over time and thus does not change with age). Y can be the internal standard PE-D2 or an ink volatile component such as those listed in Table 1, provided they are shown to be stable (this is considered in more details in section 3.2).

The ratio R% was calculated using the quantities of PE extracted from both natural ( $PE_n$ ) and heated ( $PE_h$ ) samples [21,41,59]:

$$R\% = \frac{PE_n - PE_h}{PE_n} \times 100 \quad (15)$$

Ageing curves were built by plotting the different ageing parameters as a function of time (t). A double exponential regression was used to model the ageing dynamics of the PE quantity extracted from the natural samples ( $PE_n$ ), RPA and R% values in natural samples, following the model proposed by Cantu (2012) [60]:

$$Y = Y_0 + A_1 \times \exp(-t/\tau_1) + A_2 \times \exp(-t/\tau_2) \quad (16)$$

In order to characterize the obtained ageing curves, an inflexion point was calculated to evaluate the moment when the fast falling rate of Eq. (6) (i.e.,  $A_1 \times \exp(-t/\tau_1)$ ) had no more than  $1 \pm 0.5\%$  contribution in the regression. Accordingly, after the inflexion point, the regression was mainly explained by the second falling rate. The inflexion point intervals were obtained through the following equation:

$$IP = A \times T \frac{1}{2} \quad (17)$$

. where A was calculated as follows (with  $p$ =percentage at which the contribution to the regression is no more than  $1 \pm 0.5\%$ ):

$$A = \frac{\ln(100/p)}{\ln(2)} \quad (18)$$

.  $T \frac{1}{2}$  was the half-life time calculated for the first exponential decay function as follows:

$$T \frac{1}{2} = \ln(2) \times \tau_1 \quad (19)$$

A second parameter was used to determine how long the ageing was still significant, through calculation of linear slopes ( $m$ ) on two sets of data points: (1) from the inflexion point to 1 year and (2) from 100 days to 1 year. A test was then applied to determine whether or not the slope was indeed significant (i.e. whether a descending trend was detected or not) [19]:

$$t_{\text{exp}} = \frac{m}{sm} \quad (20)$$

, where  $m$  was the slope and  $sm$  the standard deviation calculated on the slope. If  $t_{\text{exp}}$  was above the student value  $t_{(0.05, n-1)}$ , then the slope was considered significant.

Table 1 : Solvents detected in ink 1688, 1774 and 1892, as well as their retention time and target ion.

Rt (min)	Solvent	Mass of target ion	1688	1774	1892
5.45	hexylene glycol (HG)	59		x	x
6.36	dipropylene glycol 1 (DPG1)	89			x
6.42	benzyl alcohol (BA)	79	x		x
6.49	dipropylene glycol 2(DPG2)	59			x
6.51	dipropylène glycol (DPG3)	59			x
6.58	dimethylcyclohexadienone (DMCH)	79		x	x
7.42	phenoxyethanol (PE)	138	x	x	x
8.47	phenoxyethoxyethanol (PEE)	94	x	x	x
7.42	doubly deuterated phenoxyethanol (PE-D <sub>2</sub> ) *	140			

\*Internal Standard

### 3 Results and discussions

#### 3.1 Limits of reliable measurements and repeatability

Calibration of the instrument for the quantification of PE allowed determining the limits of reliable measurements of the method. Thus, a LoD of 0.05 ng per cm of ink stroke (0.003 ng/ $\mu\text{L}$ ) and a LoQ of 0.14 ng per cm of ink stroke (0.010 ng/ $\mu\text{L}$ ) were obtained. Concentrations up to 1500 ng/cm (100 ng/ $\mu\text{L}$ ) could be measured. The smallest PE concentration measured in ink entries was 5.49 ng/cm (ink 1774, 419 days old, heated sample) and the largest reached 1434 ng/cm (ink 1688, 2 minutes old, natural sample). Hence, the developed method allowed quantification of the solvent fraction in all samples measured in this study whatever their age.

While the limits of reliable measurements were rarely presented in the literature for GC/MS analysis of ink samples, obtained concentrations were comparable to those mentioned in three studies using liquid extraction [9,14,21]. In comparison to thermodesorption (TD) - GC/MS, the LoQ obtained in this work was approximately 5 times lower (0.14 vs 1.1 ng/cm [19]) and much higher concentrations could be measured (1434 vs 50 ng/cm).

The concentration of PE measured in the control solution was repeatable even for analyses carried out on different days. A value of  $1.98 \pm 0.02$  ng/ $\mu$ L was obtained yielding a RSD of 0.8% (Table 2). On the other hand, measurements of the quantity of PE within ink strokes (ink 1688) yielded a higher RSD value of 5.1% for one week old samples, indicating that ink strokes inhomogeneity significantly increased the variability of obtained results (Table 2). It is well known that ink repartition along a stroke may vary significantly even when using a constant writing pressure [41,50]. This may be explained by the uneven structure of the paper fibres [61], as well as the fact that the ball of the pen tip can produce random striation or gooping [61]. This also explains the increased RSD value of 21.1% obtained when different ink lines of the same age (2 minutes) and same composition (ink 1688) were analysed. This demonstrated a significant impact on the PE quantity recovered from different straight ink lines written by the same person using the same pen.

In fact, the high variability within and between ink samples was previously observed. For this reason, ink dating methods proposed to minimize the measurement variation by calculating different ageing parameters [10,14,19,21,22,41,42,50]. These are generally under the form of ratios between several ink samples (e.g., R%) and/or endogen compounds within the ink (eg. RPA).

Table 2 : Mean quantity, standard deviation and relative standard deviation (RSD) of PE in a control solution, within samples from the same ink line and between samples from different ink lines (ink 1688).

	PE quantity	RSD
Control solution (n=40)	$1.98 \pm 0.02$ ng/ $\mu$ L	0.8 %
Same ink line (n=6) (t=7days)	$96.2 \pm 4.9$ ng/cm	5.1 %
Three different ink lines (n=3) (t=2 min)	$1327.5 \pm 280.1$ ng/cm	21.1%

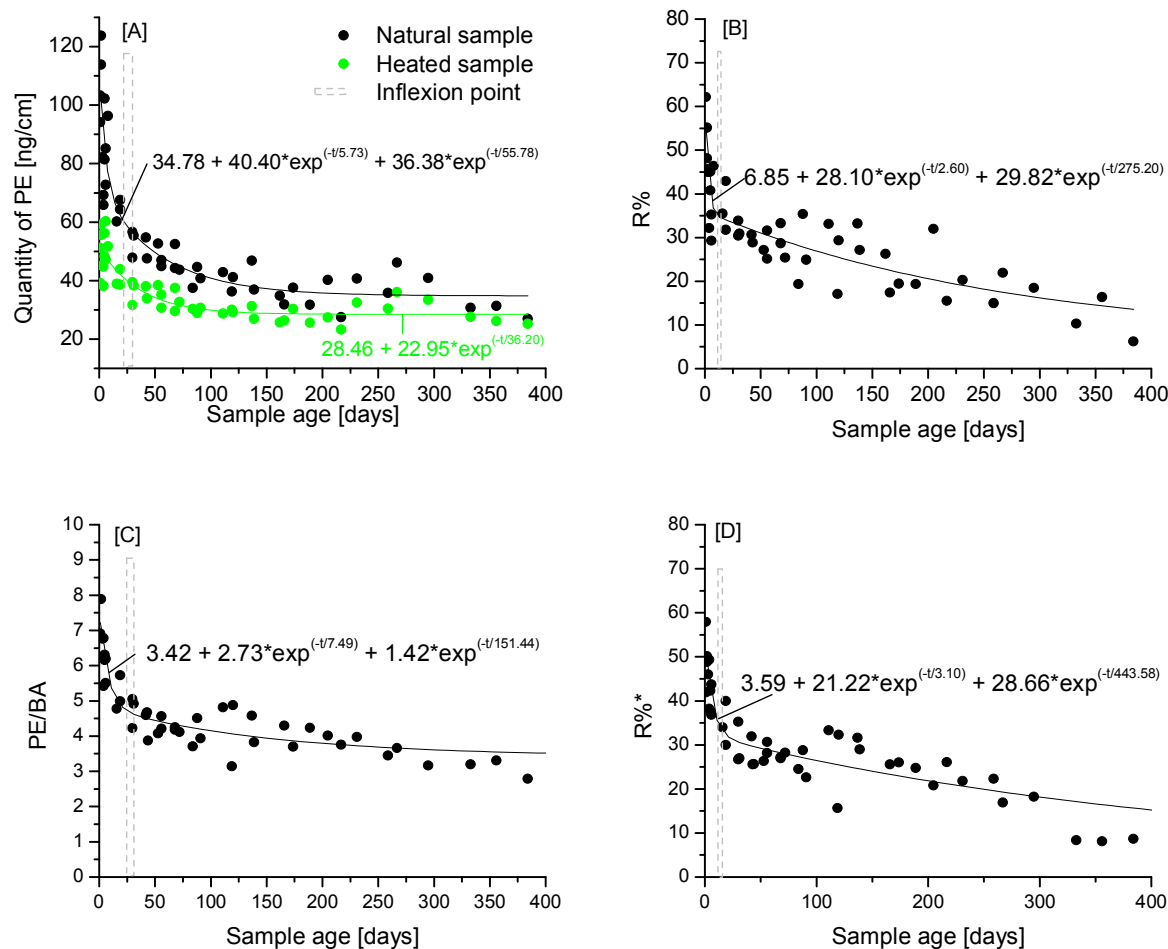


Figure 2 : Ageing curves obtained for 1 to 395 days-old samples from ink 1688: A. quantities of PE recovered in natural and heated samples.; B. calculated R%; C. RPA(PE/BA), D. R%\* calculated from RPA(PE/BA). The inflexion intervals at which the 1<sup>st</sup> falling rate did not significantly contribute to the regression anymore are indicated with grey dotted lines.

### 3.2 Ageing curves and parameters

Four different phases were previously described for solvent drying of ink on paper [9,22,60]. While the increasing and constant rates of drying last only a few minutes to hours, the next two stages last much longer and can be separated in two phases: the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> falling rates. Those actually are the processes modelled by the ageing curves as proposed by Cantu [60], where each exponential of equation (6) represents a falling rate [9,22,60]. Additionally to the decrease in PE quantity, several ageing parameters can potentially be used to reliably model the drying of ink entries on paper over several months to years. In this section, the repeatability (variability of the measurement of ink strokes coming from the same pen, prepared, collected and analysed by the same operator) of four ageing parameters was evaluated and compared over time. For that purpose, samples of ink 1688 were measured by the same operator on the same instrument using different ink lines up to 390 days old (n=41 measurements over time). To compare the different ageing parameters, the inflexion interval (i.e.,

time at which the regressions are almost exclusively explained by the second falling rate), the detection of significant slopes after the inflexion point and after 100 days, as well as the RSD values were used.

### Quantity of PE

The quantity of PE in ink represents the most basic and used ageing parameter for the monitoring of solvent loss as a function of time [8,9,22,41,50] (see Figure 2A). While it is not the only solvent decreasing over time (see Figure 4), it is the most commonly used for ink dating purpose. After an interval of  $27 \pm 3$  days, the diminution of PE in ink 1688 entries reached its inflexion point at a value of  $57 \pm 8$  ng/cm (see Table 4). After that point the quantity of PE kept decreasing very slowly (2<sup>nd</sup> falling rate), and no decrease was statistically observed anymore after 100 days. The curve levelled off at a quantity of  $37 \pm 6$  ng/cm (calculated on samples from 100 to 390 days) (see Table 4). The obtained RSD value varied between 6 to 21% (Table 3).

### Solvent loss ratio R%

The calculation of the ageing parameter referred in the literature as the *solvent loss ratio* (R%) [14,21,41] theoretically aims at measuring the ageing while minimizing the variability due to ink line inhomogeneity through normalisation. This requires the analysis of a second sample artificially aged at 70°C during 2h. In theory, heating the second sample should accelerates its ageing [14] until the lowest quantity that can be found naturally in old inks on paper is reached (i.e., once the evaporation and migration of solvent theoretically stopped) [41,62]. Mathematically speaking, this level should correspond to the constant calculated in the regression model of the natural samples ageing curve ( $Y_0$  in Eq.6), namely  $37 \pm 6$  ng/cm for ink 1688 (level-off value in Table 4). While generally presented as a theoretical flat line in the literature [21,41], the ageing curves built with the quantities of PE recovered in the artificially aged samples could be modelled using an exponential regression (see Figure 2A). This showed that artificial ageing of ink 1688 samples at 70°C for 2h did yield PE quantities above the natural samples level-off values up to 166 days old and reached then a lower level-off value of  $28 \pm 1$  ng/cm. However, the effect of artificial ageing is known to be dependent on the ink composition [62] and indeed, other ink reacted differently (see Figure 3).



**Table 3 :** Mean ageing parameter values and relative standard deviation calculated on ink 1688 samples of different ages.

Ages [days]	1688 (RSD)			
	Quantity PE [ng/cm]	R%	RPA(PE/BA)	R%*
5	85 (± 18%)	40 (± 12%)	6.0 (± 8%)	39 (± 6%)
17	64 (± 6%)	37 (± 15%)	5.2 (± 10%)	35 (± 15%)
55	48 (± 8%)	27 (± 12%)	4.3 (± 6%)	28 (± 8%)
70	47 (± 11%)	29 (± 14%)	4.2 (± 2%)	27 (± 2%)
115	40 (± 9%)	26 (± 32%)	4.3 (± 23%)	30 (± 16%)
200	36 (± 21%)	23 (± 38%)	4.0 (± 4%)	23 (± 11%)

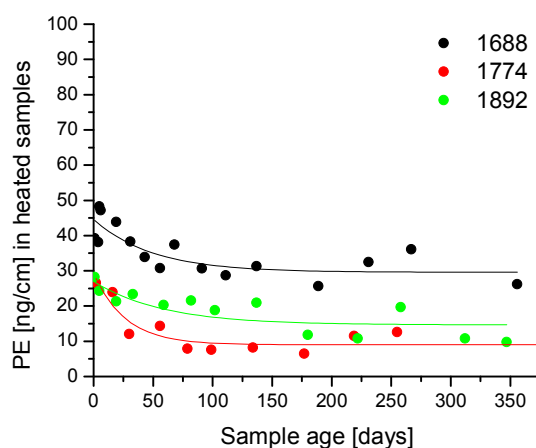


Figure 3 : Ageing curves of the quantity of PE recovered in the heated samples of ink 1688, 1774 and 1892.

The resulting R% values were fitted with a double exponential decay (see Figure 2B). After an interval of  $12 \pm 2$  days, the diminution of R% values reached its inflexion point at a value of  $35 \pm 4$  % (see Table 4). The calculated slopes after the inflexion point and after 100 days were both significant and no level-off was identified after 1 year. The calculated RSD for R% values increased significantly over time. Up to 70 days, RSD values varied between 12 and 15%, while older samples showed RSD up to 38% (see Figure 2B and Table 3). This actually is the first time that RSD values were evaluated over time (and not only at time  $t=0$ ). Surprisingly, the variation of R% values increased over time, while PE quantities in the natural and heated samples (used to calculate R%) showed significantly lower variations. This may be due to the fact that after 75 days, both the quantities of PE in natural and heated samples showed very low and close concentrations. Thus, the calculation of R% value may yield propagation of the

uncertainty because two different samples were used. These results actually showed that the ageing parameter R% did not minimize the variability of measurement, but in contrary did yield increased RSD values for older samples compared to PE quantities. This was not expected from earlier publications [14,21,41] and the fact that measurements of older samples was less reproducible than fresh ones may represent a particular issue in real case situations (i.e., questioned ink entries are often older than 75 days). On the other hand, R% did indeed allow following the ageing over a longer time period as it did not level off after 1 year like the PE quantities in ink samples.

### **Relative peak areas between compounds (RPA)**

Another solution proposed in the literature to develop “*mass-independent*” ageing parameters suggests normalising PE quantities using different results recorded from the same ink sample or other endogen compounds. This may be realised either by calculating a ratio based on different amounts of PE measured through sequential extractions of the same sample [23,34,40-42,62] or by calculating the relative peak area (RPA) between different compounds detected in the ink lines [16,22,41,42,48,50]. The former solution was first proposed by Aginsky and requires a delicate and complex liquid extractions procedure that was never reproduced in other researches [62]. Later, Bügler et al. proposed sequential extractions of PE using thermal desorption [10,49]. For the second proposition based on RPA calculation, the criteria to select appropriate compounds were previously discussed [22,41]. Ideally, the numerator is the concentration of a compound that decreases over time (e.g., PE generally remains the selected target), while the denominator should be the concentration of a compound remaining stable over time. So far, proposed compounds for the denominator were dyes [7,16,24,40,42,48] or phthalic anhydride [22,41]. In this study, other volatile compounds detected in ink 1688 were considered and studied over time: Benzyl alcohol (BA) and phenoxyethoxyethanol (PEE). PEE dried very slowly as previously reported [9], it was thus not stable over time (see Figure 4A). On the other hand BA also showed ageing, but so rapid that RPA (BA/PE-D<sub>2</sub>) dropped from  $2.4 \pm 0.6$  to  $0.13 \pm 0.03$  in the first 3 days, representing a loss of 95%. While its quantity still decreased very slowly to reach a value of  $0.075 \pm 0.001$  after 1 year, it was considered as negligible compared to PE. The RPA(BA/PE-D<sub>2</sub>) observed for artificially aged samples showed the same tendency. Thus, for ink 1688 the following new ageing parameter was calculated (Eq. 4):

$$\text{RPA(PE/BA)}$$

The obtained ageing curve presented a strong decrease and reached the inflexion point after  $19 \pm 2$  days, representing a decrease of the RPA-value from  $7.3 \pm 0.8$  to  $4.9 \pm 0.4$  (see Table 4). Significant slopes were obtained (even after 100 days) showing no real level-off until one year (Figure 2C). Thus, this ageing parameter also allowed following the ageing of ink samples over a longer time than when

using only PE quantities. In terms of reproducibility, RSD values varied comparatively to PE quantities between 2 and 23% (Table 3). While this ageing parameter seems particularly promising, its usefulness should be further evaluated by considering other ink formulations. Indeed, while PE is found in 85% of ballpoint pen, the solvent BA is present in only approximately 60% of the ink formulations [9].

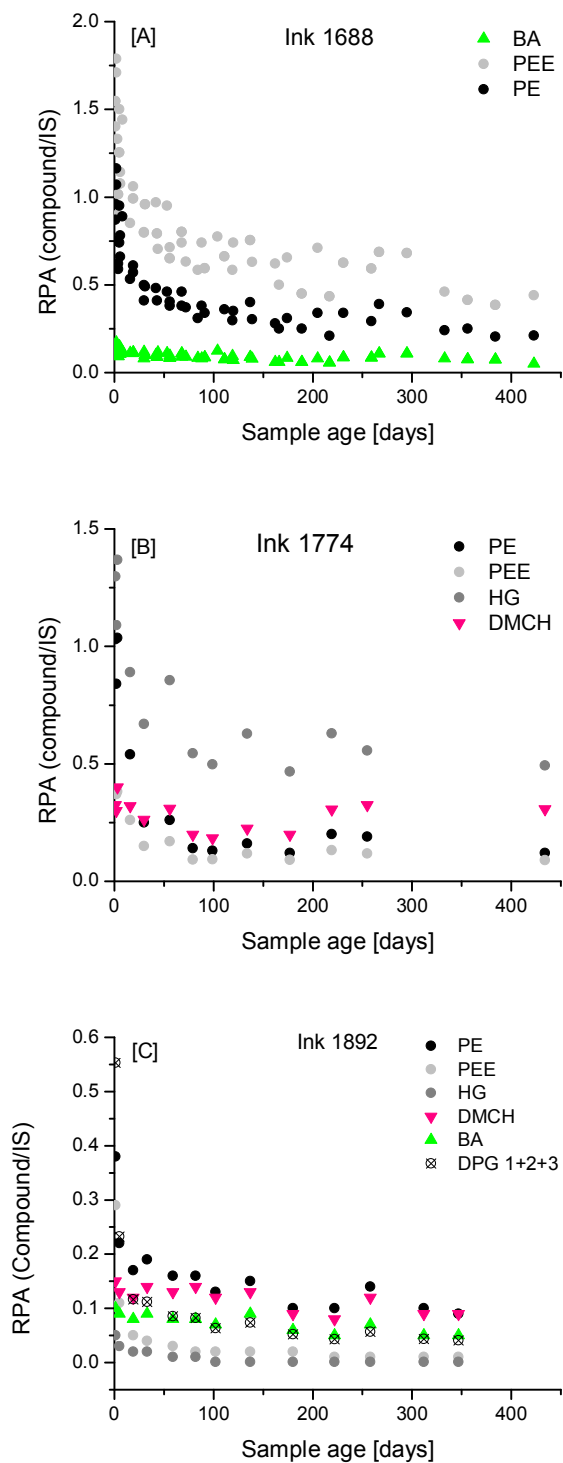


Figure 4: Ageing curve of the different solvents present in ink 1688 (A) in ink 1774 (B) and in ink 1892 (C). IS = Internal standard; PEE = Phenoxyethoxyethanol; BA = Benzyl alcohol; HG = Hexylene glycol; DPG= dipropylene glycol; DMCH= dimethylcyclohexadienone

**R%\***

Finally, an alternative *solvent loss ratio* R%\* was proposed in this work using RPA values instead of PE quantities from natural and heated samples, this allowed the parameter to be mass independent. Obtained R%\* values actually were of the same magnitude as the original R% (Table 3) and the ageing curve showed comparable regression parameters (Figure 2B and D and Table 4), as well as similar inflexion point and slopes values. Additionally, the RSD values were significantly better than the one calculated for the other parameters with a maximal value well under 20% (Table 3). Thus, the proposed new R%\* seemed particularly promising compared to the other ageing parameters. Indeed, it did not level off after one year and actually allowed minimizing significantly the variability. However, it presupposed the identification of stable volatile compounds whatever the ink in order to be applicable to casework situations (i.e. particularly when the ink is unknown).

### 3.3 Factors influencing the ageing

#### 3.3.1 INK FORMULATION

Ink formulation is one of the factors known to influence greatly the ageing dynamics [9,10,14,19,21,33,40,41,43,45]. Thus, the influence of three different inks on the ageing parameters was evaluated using samples stored in an air conditioned laboratory. These inks were selected by the InCID group as representative of slow (1774), middle (1688) and fast (1892) ageing dynamics. As expected three considerably different ageing curves were obtained for each ink no matter the calculated ageing parameter (Figure 5).

#### Quantity of PE

The initial quantities of PE were significantly different between the inks confirming previous results [28]:

- $1276 \pm 228$  ng/cm for ink 1688,
- $682 \pm 38$  ng/cm for ink 1774,
- $603 \pm 61$  ng/cm for ink 1892.

These amounts decreased very quickly the first hours, and after 1 day, the amounts were only 7 to 16% of the initial quantities (see start values in Table 4). After that, the decrease slowed down and the residual amount of PE in ink lines after one year reached (see level-off values in Table 4):

- $37 \pm 6$  ng/cm for ink 1688,
- $22 \pm 4$  for ink 1774,

- $16 \pm 5$  ng/cm for ink 1892

The inflexion intervals were also significantly different and non-correlated to the initial amounts:

- $27 \pm 3$  days for ink 1688,
- $81 \pm 10$  days for ink 1774,
- $9 \pm 1$  days for ink 1892.

These values actually corroborated the classification established by the InCID with ink 1688 as middle, 1774 as slow and 1892 as fast ageing inks. After the inflexion point, inks 1688 and 1892 still presented significant slopes, while after 100 days, no ageing was statistically detected in any of the investigated inks (Table 4).

In terms of intervariability (i.e., variability between different inks), the RSD reached 42 % (1 day) and 43% (level-off values).

#### **Relative peak areas between compounds (RPA)**

While the RPA previously determined for ink 1688 was applicable to ink 1892, the solvent BA was not contained in the formulation of ink 1774. Thus, new RPA had to be defined and evaluated. In order to identify as many candidates as possible to calculate alternative RPA, the solvents contained in inks 1774 and 1892 were studied over time (Figure 4B and C): dimethylcyclohexadienone (DMCH), hexylene glycol (HG) and dipropylene glycols isomers (DPG1, 2 and 3) were additionally detected (see Table ). The DMCH was indeed stable over time in both inks (Figure 4B and C). While for ink 1774, RPA(DMCH/IS) value was  $0.29 \pm 0.06$  from 0 to 1 year, for ink 1892, this value quickly decreased the first day (approximate loss of 90%) to reach a stable value of  $0.12 \pm 0.02$  up to 1 year. DMCH was thus considered as a suitable denominator. In opposition, the amount of solvent HG detected in ink 1774 and 1892 decreased over time until approximately 100 days as well as DPG 1-3 in ink 1892 (Figure 4B and C). Thus, only DMCH was considered as additional compound to calculate RPA. As ink 1892 possessed both BA and DMCH, two RPA were calculated for this ink in order to compare their reliability. The following RPA were calculated:

- For ink 1688 and 1892: 
$$RPA(PE/BA) = \frac{PA(PE)}{PA(BA)}$$

- For ink 1774 and 1892: 
$$RPA(PE/DMCH) = \frac{PA(PE)}{PA(DMCH)}$$

The amounts used as denominator were very different (Figure 4) and yielded RPA that were not only different between inks, but also within ink 1892 (see Figure 5B). The obtained inflexion intervals varied between  $19 \pm 2$  days for ink 1688,  $64 \pm 8$  days for ink 1774,  $5 \pm 1$  and  $4 \pm 1$  days only for ink 1892 (Table 4), again confirming the InCID classification. After this point, the RPA calculated for inks 1688, 1774 and 1892 (PE/DMCH) still showed significant slopes (Table 4). After 100 days, only ink 1688 still presented a significant slope. The obtained correlation coefficients  $R^2$  calculated for the regressions were particularly high showing the potential of such ageing parameters to reduce variability (Table 4).

#### **Solvent loss ratios R% and R%\***

R% and R%\* values also showed large differences between inks (Figure C). Ink 1774 possessed the highest values going from  $70 \pm 3\%$  (1 day) to  $59 \pm 6\%$  (level-off), while ink 1892 possessed the smallest values from  $36 \pm 5\%$  (1 day) to  $7 \pm 5\%$  (level-off) (Table ). The inflexion intervals were lower than for the quantity of PE with  $12 \pm 2$  days for ink 1688,  $22 \pm 3$  days for ink 1774 and  $6 \pm 1$  days for ink 1892 (Table 4), but still corroborated the InCID classification. A significant slope was detected only for ink 1688 irrespective of the period considered in the calculation. While this visually seemed correct for ink 1892, the values obtained for ink 1774 did not distinctively level off for ink 1774 after 100 days (Figure C). This may be explained by a lower regression correlation coefficient  $R^2$  (Table 4), indicating a lower reproducibility of measurements for this ink. The alternative proposition R%\* yielded values comparable to R% (see Table 4). The only exception was the calculated inflexion interval for ink 1774 that extended to  $65 \pm 8$  days, as well as a higher  $R^2$  value. This may indicate a significant reduction of the variability of data points (visible in Figure 5C). As a direct consequence, a significant slope was observed after the inflexion point for ink 1774 (Table 4).

In terms of intervariability, the calculation of RSD between inks confirmed the tendency to increased RSD for R%\* values over time going from 23% (start values) to 120% (level-off or values after ca. 1 year). The same order of magnitude was observed for R%.

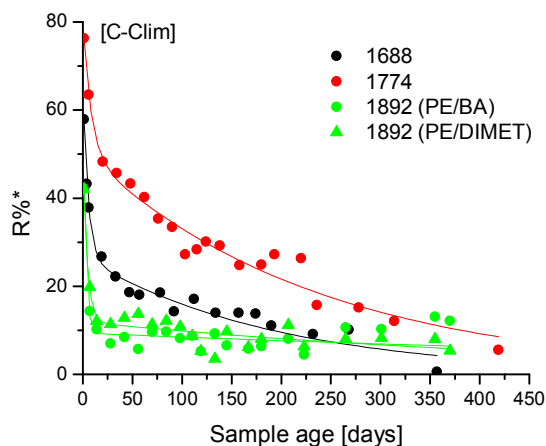
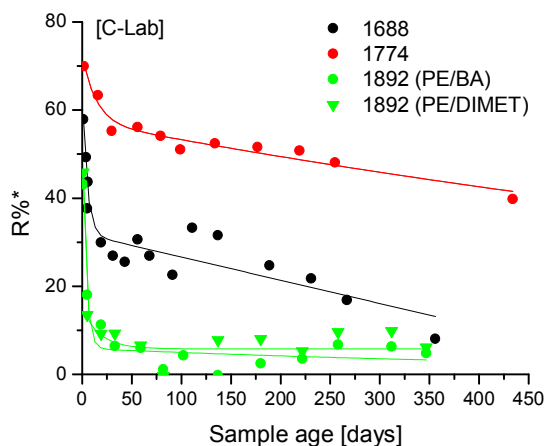
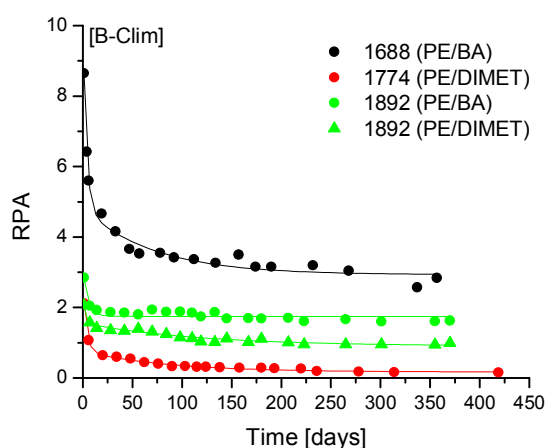
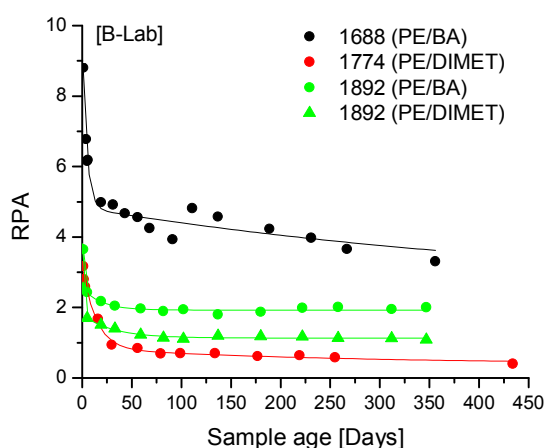
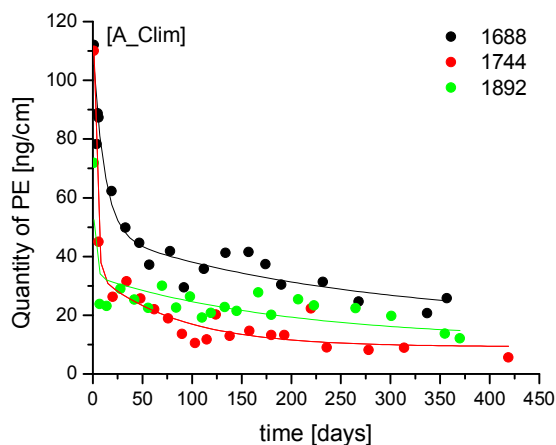
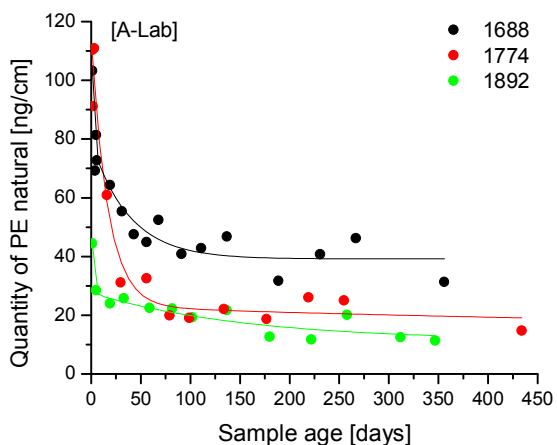


Figure 5: Ageing curve of ink 1688, 1774, 1892 stored in the laboratory and built with A: the natural quantities of PE, B. ratios of ink compounds, C. R% calculated with RPA.

Figure 6: Ageing curve of ink 1688, 1774, 1892 stored in the climatic chamber and built with A: the natural quantities of PE, B. ratios of ink compounds, C. R% calculated with RPA.

Table 4 : Data extracted from the calculated regressions for three inks 1688, 1774 and 1892: ageing parameter (AP) values, correlation coefficient of the fit ( $R^2$ ), start value (t=1 day), level-off value (t=1 year), inflexion point value and interval (IP), and obtained slopes after IP interval and 100 days.

AP	ink	$R^2$	Start AP value (t=1 day)	Level-off AP value (1 year)	Inflexion point		Slope	
					AP value	Interval [days]	IP – 356 days	100 – 365 days
PE [ng/cm]	1688	0.93	103 ± 15	37 ± 6	57 ± 8	27 ± 3	-0.0730	n.s.
	1774	0.97	110 ± 11	22 ± 4	23 ± 10	81 ± 10	n.s.	n.s.
	1892	0.91	44 ± 6	16 ± 5	27 ± 5	9 ± 1	-0.0400	n.s.
RPA	1688 (PE/BA)	0.96	7.3 ± 0.8	n.l. (3.3)	4.9 ± 0.4	19 ± 2	-0.0035	-0.0050
	1774 (PE/DMCH)	0.99	3.2 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.2	64 ± 8	-0.0006	n.s.
	1892 (PE/BA)	0.99	3.6 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2.7 ± 0.3	5 ± 1	n.s.	n.s.
	1892 (PE/DMCH)	0.99	2.5 ± 0.1	1.1 ± 0.0	2.1 ± 0.1	4 ± 1	-0.0010	n.s.
R%	1688	0.92	62 ± 8%	n.l. (16%)	35 ± 4 %	12 ± 2	-0.0580	-0.0580
	1774	0.80	70 ± 3%	59 ± 6 %	63 ± 10 %	22 ± 3	n.s.	n.s.
	1892	0.99	36 ± 3%	7 ± 5 %	15 ± 12 %	6 ± 1	n.s.	n.s.
R%*	1688 (PE/BA)	0.90	58 ± 8%	n.l. (8%)	35 ± 5 %	14 ± 2	-0.0540	-0.0810
	1774 (PE/DMCH)	0.96	70 ± 3%	50 ± 1 %	55 ± 1 %	65 ± 8	-0.0240	n.s.
	1892 (PE/BA)	0.97	43 ± 5%	5 ± 2 %	33 ± 13 %	4 ± 0	n.s.	n.s.
	1892 (PE/DMCH)	0.99	48 ± 7%	6 ± 4 %	12 ± 7 %	7 ± 1	n.s.	n.s.

n.l. no level off observed    n.s. not significant



### 3.3.2 WRITING PRESSURE

The pressure applied to the ballpoint pen when a questioned ink entry is written is an important influence factor. In fact, questioned ink entries will never be straight lines applied with controlled pressure on paper, but will be applied with uncontrolled and varying form and pressure along the line (i.e., it is more a specimen than a sample [63]). Thus, the ageing parameters should ideally be unaffected by the pressure. However, preliminary results on the subject indicated a significant influence on some ageing parameters [10]. In order to evaluate this influence, ink 1688 samples were applied at different controlled pressure of 100, 250 and 350g [56], as well as uncontrolled pressure from two different writers.

#### Quantity of PE

Logically, the more pressure was applied to draw the line, the more PE was transferred on paper (Figure 7A). After 2 minutes, the quantity of PE in the 100 g ink lines was  $195 \pm 19$  ng/cm, for 250 g it was of  $557 \pm 125$  ng/cm, and for 350 g it was  $992 \pm 16$  ng/cm, namely 5 times more than the quantity in 100 g ink lines. The difference between the different pressures was more important for fresh samples than for older samples (see 1 and 98 days values in Table 5). While, RSD values between different pressures reached 69% initially, it decreased to 22% for 1 day old inks and 13% for 98 days old inks. The resulting ageing curves were indeed different especially the 100g pressure curve that yielded an inflexion interval of  $8 \pm 1$  days (Figure 7A). Curves for 250 and 350 g were more similar, since both sets of measurements overlapped after 20 days and their inflexion intervals were both at  $12 \pm 1$  days. The quantities obtained from two different writers using uncontrolled pressure showed the considerable differences obtained in realistic conditions. While the first writer drew lines with a pressure lower than 100 g, the second writer yielded results between 100 g and 250 g pressures (Figure 7A).

In addition, it was also observed that the ink line width changed with the pressure (n=12): 100 g pressure yielded an ink line width of  $269 \pm 13$   $\mu\text{m}$ , 250 g yielded  $351 \pm 20$   $\mu\text{m}$  and 350 g yielded  $396 \pm 13$   $\mu\text{m}$ . Thus, normalisation of the quantity of PE by the mean ink line surface was used to significantly reduce the influence of different writing pressures (Figure 8A). Indeed, normalised data for 1 day old samples yielded values of  $19 \pm 4$ ,  $24 \pm 2$  and  $26 \pm 3$  ng /mm<sup>2</sup> of ink line for 100, 200 and 350 g respectively (RSD of 7%). Normalisation for 98 days old samples yielded values of  $9 \pm 3$ ,  $10 \pm 2$  and  $11 \pm 2$  ng/mm<sup>2</sup> of ink line for 100, 200 and 350 g respectively (RSD= 7%). In practice, calculating the ink line surface may thus help to considerably reduce the influence of uncontrolled writing pressure. However, as pressure and width are rarely homogeneous along writing, it should then be calculated

for each sampled microplug or averaged for a given questioned ink. This might be a difficult task and it should be tested on realistic samples such as signature to insure its practical feasibility.

### RPA

The calculation of RPA (PE/BA) allowed obtaining values and ageing curves that were very close from each other, even overlapping (Figure 7B). This was shown with the values for 1 day-old samples that were of  $8.8 \pm 0.6$ ,  $8.0 \pm 0.2$  and  $8.2 \pm 0.2$  for 100, 250 and 350g respectively (RSD of 8.0%) (Table ). The values for 98 days samples were of  $2.9 \pm 0.2$  (100 g) and  $3.1 \pm 0.2$  (250 and 350g), namely a RSD of 3.4% (Table ). This variability was actually lower than the one obtained for the quantity of PE normalised to the ink line surface. The inflexion intervals were also comparable:  $5.7 \pm 0.2$  (100g),  $5.3 \pm 0.3$  (200g) and  $5.7 \pm 0.5$  (300g) days (Table ). In terms of uncontrolled pressures, samples from both writers were logically more variable, but still showed values close to those of controlled pressures (see Figure 7B). These results showed that writing pressure had little influence on RPA values and these can thus be considered as *mass-independent* ageing parameters.

### Solvent Loss Ratio R% and R%\*

Like for PE quantity, low pressure affected more significantly the solvent loss ratios (R% and R%\*) than higher pressures (see Figure 7C and Table 5). The R%\* values obtained for 1 day-old sample were  $46 \pm 9\%$  (100g),  $52 \pm 4\%$  (250g) and  $51 \pm 2\%$  (350g) , yielding a RSD of 12%. For 98 days samples, the R%\* were  $5 \pm 2\%$ ,  $7 \pm 4\%$  and  $12 \pm 3\%$ , yielding a RSD of 47%. On the contrary to PE quantities, these results indicated that R%\* of older sample were more influenced by the pressure than younger samples. This was also confirmed by the results obtained for two different writers, yielding similar values for 1 day old samples ( $50 \pm 6$  and  $51 \pm 6$ ), while values obtained for older samples were significantly different ( $15 \pm 4$  against  $26 \pm 2$ ). In terms of ageing curves, the calculated inflexion intervals for the different pressure remained comparable:  $7 \pm 1$  days (for 100g and 250g) and  $9 \pm 1$  days (for 350g).

As R%\* was significantly influenced by the writing pressure and not RPA (from which the ratio is calculated), this indicated that pressure influenced more particularly the artificial ageing step. In fact the heated RPA values obtained for 100g were distinctly above the others. More research will be needed to determine exactly if it is possible to reduce pressure influence in uncontrolled conditions. One possibility would be to reduce the variation through normalisation of R% and R%\* values using the ink line surface. Similarly to PE quantity, this allowed reducing the differences between the 100g curve and the 250 and 350g curves (see Figure 8B). However, RSD remained significant.

Table 5 : Data extracted from the calculated regressions for ink 1688 at different writing pressures: ageing parameter values (AP), correlation coefficient of the fit ( $R^2$ ), start value (t=1 day), end value (t=98 days), inflexion point value and interval (IP).

AP	Pressure [g]	$R^2$	Start AP value (1 day)	End AP value (98 days)	Inflexion point	
					AP value	Interval [days]
PE [ng/cm]	100	0.92	107 ± 23	28 ± 7	56 ± 7	8 ± 1
	250	0.90	123 ± 11	36 ± 10	82 ± 15	12 ± 1
	350	0.95	161 ± 21	36 ± 6	97 ± 12	12 ± 1
RPA	100	0.98	8.8 ± 0.6	2.9 ± 0.2	5.7 ± 0.2	5 ± 1
	250	0.96	8.0 ± 0.2	3.1 ± 0.2	5.3 ± 0.3	9 ± 1
	350	0.98	8.2 ± 0.3	3.1 ± 0.2	5.7 ± 0.5	5 ± 1
R%	100	0.55	47 ± 8 %	18 ± 7 %	36 ± 7 %	2 ± 0
	250	0.88	48 ± 4 %	15 ± 5 %	42 ± 6 %	14 ± 2
	350	0.91	47 ± 3 %	28 ± 4 %	42 ± 8 %	13 ± 2
R%*	100	0.9	46 ± 10 %	5 ± 2 %	31 ± 6 %	7 ± 1
	250	0.94	44 ± 4 %	7 ± 4 %	41 ± 5 %	7 ± 1
	350	0.90	47 ± 4 %	12 ± 3 %	40 ± 3 %	9 ± 1

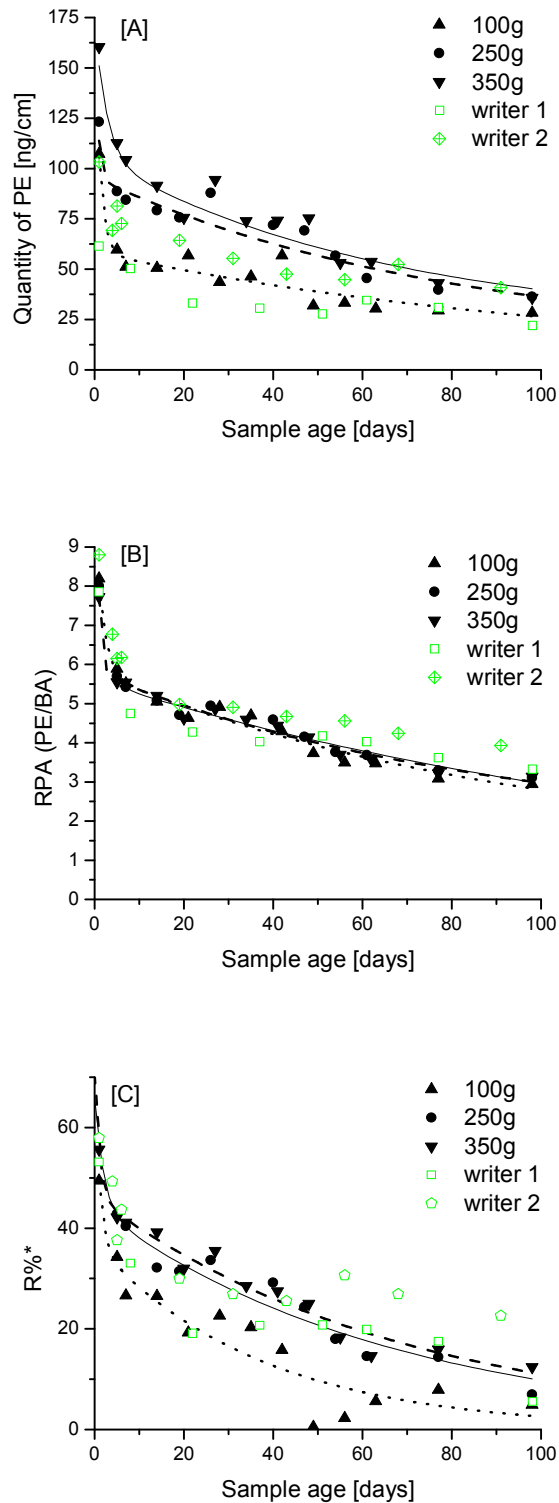


Figure 7 : Influence of different initial writing pressures on the ageing curve of ink 1688: 100g, 250g, 350 g as well as lines written with uncontrolled pressure from two different •writers. Three ageing parameters were represented A. Quantity of PE, B. RPA(PE/BA) C. R%\*.

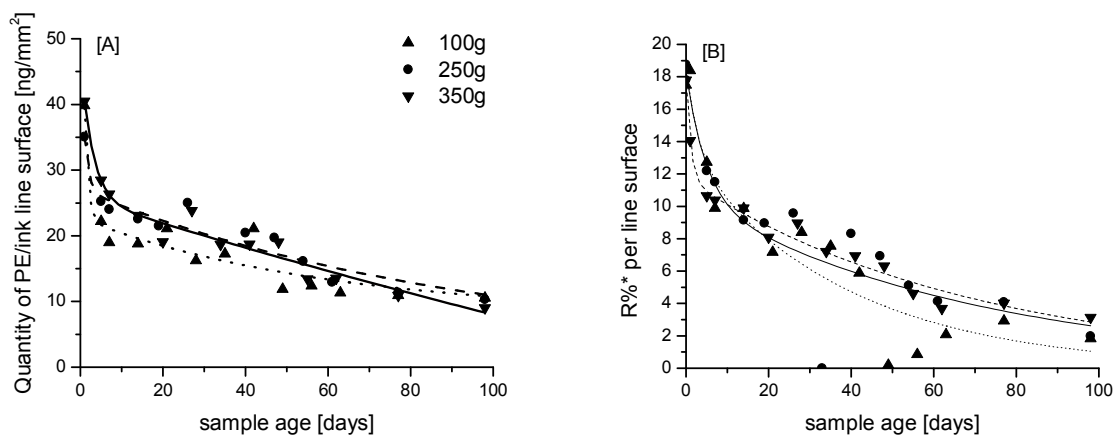


Figure 8 : Normalisation of the ageing curves obtained for different writing pressures using the ink line surfaces of ink 1688 (mm<sup>2</sup>) for: (A) the quantity of PE, and (B) the R%\*.

### 3.3.3 STORAGE CONDITIONS:

While the effect of temperature on the solvent ageing dynamics was previously studied [9,62], the influence of different kind of realistic conditions was never evaluated. Therefore, entries from inks 1688, 1774 and 1892 were stored in a laboratory (air conditioned at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) and in a climatic cupboard ( $20^\circ\text{C}$  and 55% of humidity). The results showed that the influence of the storage conditions was complex and difficult to characterize. In fact, it differed depending from the ageing parameter and ink considered (see Figure )

#### PE quantity

The quantities of PE recovered in samples stored in a climatic cupboard were slightly lower than those in samples stored in the laboratory for all inks until 100 days (see Figure A and level-off values in Table compared to Table 4). After 1 year, no more differences between storage conditions could be observed for ink 1892. The obtained inflexion intervals were significantly different for ink 1688 and 1774 indicating two different ageing dynamics:

- For ink 1688, the mean value raised from  $27 \pm 3$  (laboratory) to  $51 \pm 6$  days (climatic cupboard),
- For ink 1774, the mean value decreased from  $81 \pm 10$  (laboratory) to  $20 \pm 2$  days (climatic cupboard),

For ink 1892, the mean value remained comparable with  $9 \pm 1$  (laboratory) and  $7 \pm 1$  days (climatic cupboard).

The quantity of PE found in ink 1892 samples stored in the climatic cupboard after 1 year was similar to the quantity found in the laboratory (Table 4 and 6), while it was 1.4 and 2.5 times smaller for inks 1688 and 1774 respectively. These results showed that the influence of storage conditions was lower

for the fast ageing ink (1892). For samples from ink 1774, the inflexion interval was lower than for ink 1688 in the climatic cupboard (thus inverting the InCID classification). In addition descending slopes were observed longer for all inks.

The main difference between the two storage conditions lies in the presence of an air fan in the climatic cupboard to maintain a constant humidity. This induces air movements inside the chamber that may considerably accelerate the solvent evaporation, explaining why the PE quantity in ink stroke decreased more significantly in the climatic cupboard (particularly for inks 1688 and 1744). This may also explain why decreasing slopes could be detected over longer periods of time.

### **RPA**

The RPA values obtained for samples stored in the climatic cupboard were also lower than for samples stored in the laboratory (see Figure 6B and Table 6). Their inflexion intervals were reached before 20 days:

- For ink 1688, the inflexion point values and intervals remained comparable between the different storage conditions (18-19 days). However after that point, the ageing dynamics were significantly faster in the climatic cupboard. After 100 days, the values differed of 30% between the two storage conditions.
- For ink 1774, the inflexion interval decreased from  $64 \pm 8$  (laboratory) to  $18 \pm 2$  days (climatic cupboard). After that point the RPA values kept decreasing for samples stored in the climatic cupboard, while it stopped after 100 days for sample stored in the laboratory.
- For ink 1892, the inflexion interval increased from  $5 \pm 1$  (laboratory) to  $11 \pm 2$  days (climatic cupboard) for both calculated RPA. After those points, values kept decreasing after 100 days, indicating that the ageing occurred over longer periods of time compared to samples stored in the laboratory.

Interestingly, the “stable” compounds BA and DMCH were not influenced significantly by the storage conditions proving their actual stability. These results show a similar impact of the storage conditions on the RPA ageing kinetic compared to PE quantity. Indeed, the level-off values for inks 1688 and 1774 were 1.2 and 3 times lower in the climatic cupboard. For ink 1892, the level-off RPA (PE/BA) were 1.2 times lower in the climatic cupboard, while the level-off RPA (PE/DMCH) were similar between storage conditions.

### **Solvent Loss Ratio R% and R%\***

The solvent loss ratios were also influenced by the storage conditions; especially inks 1688 and 1774 (see Figures 5 and 6; and Table 6). The obtained values as well as the ageing dynamics were significantly different. For example, obtained inflexion intervals for R%\* differed as follows between the storage conditions:

- For ink 1688, the interval increased from  $14 \pm 2$  (laboratory) to  $25 \pm 3$  days (climatic cupboard).
- For ink 1774, the interval decreased from  $65 \pm 8$  (laboratory) to  $43 \pm 2$  days (climatic cupboard).
- For ink 1892, the interval increased from  $4 \pm 0$  (laboratory) to  $13 \pm 2$  days (climatic cupboard) for RPA(PE/BA). A comparable diminution was observed for RPA(PE/DMCH) (see Table 6).

While the inflexion intervals were similar for R% values, the inflexion values obtained for R% generally differed from the R%\* (see Table 6). This may partly be explained by lower correlation coefficient values obtained for this parameter compared to R%\* ( $R^2$  values, Table 6), thus influencing the regression parameters.

While globally the InCID classification was confirmed for samples stored in the climatic chamber, the R% and R%\* values were significantly affected by this kind of storage. In fact, the values found at the level-off stage for the climatic cupboard was 4 times lower for 1774 and 8 times lower for ink 1688 than the values obtained for the laboratory. No differences was observed for ink 1892 irrespective of the RPA used in the R% and R%\* calculation. These differences may be explained by the fact that PE quantities in the heated samples used to calculate the R% and R%\* were only slightly influenced by storage conditions in comparison to PE quantities in natural samples, thus yielding lower R% and R%\* for the climatic cupboard. This was more pronounced for slower ageing inks.

These results were similar to those obtained in a previous study that tested the influence of storage conditions using the TD-GC/MS [49]. The calculated ageing parameter V% was also significantly influenced by the storage in the climatic chamber with the same conditions (20°C, 55% humidity, and air fan at 50%).

Table 6 : Characteristics of ageing curves of ink 1688, 1774 and 1892 stored in the climatic cupboard for the ageing parameter PE, RPA, and R%\*.

AP	ink	R <sup>2</sup>	1 day AP value	Level-off AP value (1 year)	Inflexion point		Slope	
					AP Value	Interval [days]	IP – 365 days	100 – 365 days
PE [ng/cm]	1688	0.95	112 ± 22	n.l (26)	42 ± 8	51 ± 6	-0.0556	-0.0746
	1774	0.93	73 ± 14	9 ± 3	30 ± 6	20 ± 2	-0.0542	n.s.
	1892	0.92	71 ± 14	n.l (12)	32 ± 12	7 ± 1	-0.028	-0.031
RPA	1688 (PE/BA)	0.99	8.6 ± 0.2	n.l.(2.8)	4.5 ± 0.4	18 ± 2	-0.0040	-0.0028
	1774 (PE/DMCH)	0.98	2.1 ± 0.1	n.l.(0.2)	0.7 ± 0.1	18 ± 2	-0.0016	-0.0008
	1892 (PE/BA)	0.96	2.8 ± 0.2	n.l.(1.6)	2.0 ± 0.1	11 ± 2	-0.0009	-0.0008
	1892 (PE/DMCH)	0.98	2.1 ± 0.1	n.l.(1.0)	1.5 ± 0.2	12 ± 1	-0.0013	-0.0005
R%	1688	0.86	58 ± 6 %	11 ± 3 %	15 ± 4 %	56 ± 6	n.s.	n.s.
	1774	0.71	55 ± 5 %	n.l.(2 %)	55 ± 10 %	24 ± 3	-0.1117	-0.1270
	1892	0.52	34 ± 7 %	7 ± 7 %	11 ± 7 %	12 ± 2	n.s.	n.s.
R%*	1688 (PE/BA)	0.97	58 ± 6 %	n.l.(1 %)	24 ± 4 %	25 ± 3	-0.0630	-0.0714
	1774 (PE/DMCH)	0.96	76 ± 6 %	n.l.(12 %)	42 ± 5 %	43 ± 5	-0.1017	-0.0818
	1892 (PE/BA)	0.98	42 ± 5 %	8 ± 2 %	10 ± 6 %	13 ± 2	n.s.	n.s.
	1892 (PE/DMCH)	0.91	42 ± 6 %	7 ± 2 %	13 ± 6 %	20 ± 2	n.s.	n.s.

n.l. no level off observed    n.s. not significant



Table 7: Summary of the advantages and disadvantages of four ageing parameters (IP = inflexion point)

Ageing parameter	PE quantity	RPA	Solvent loss ratio	
			R%	R%*
Mass independence	no	yes	no	yes
Reproducibility (RSD)	$6 < x < 21 \%$	$2 < x < 23\%$	$12 < x < 38\%$	$2 < x < 16\%$
Slope detection [days]				
ink 1688	$IP < x < 100$	$100 < x$	$100 < x$	$100 < x$
Ink 1744	$x < IP$	$IP < x < 100$	$x < IP$	$IP < x < 100$
Ink 1892	$IP < x < 100$	$IP < x < 100$	$x < IP$	$x < IP$
Influenced by:				
Ink composition	yes	yes	yes	
Pressure	yes (possibility to normalise)	no	yes (possibility to normalise)	
Storage conditions	yes	yes	yes	

#### 4 From an ageing parameter study through an ink dating method

Each ageing parameters has practical advantages and disadvantages (see Table 7). While the PE quantity and RPA do require only 1 cm samples, the R% and R%\* approaches require 2 cm samples. In terms of repeatability, the R% yielded the highest RSD values particularly for older samples (such as may be encountered in practical cases), while RPA gave the lowest RSD values. All parameters were significantly influenced by ink composition and storage conditions, while the writing pressure only influenced PE quantities and R% and R%\*. However, the influence of the writing pressure could be significantly reduced by normalising the results to the sampled ink surface. In terms of time range of ageing, the decrease of PE could generally be observed over shorter range compared to the other ageing parameters (see Table 7). Detection of slopes could be detected over longer time range for RPA values compared to R% and R%\*.

Previous studies proposed interpretation models applicable for R% and R%\*. Thus, the use of other ageing parameters would require new studies on representative ink populations in order to define appropriate interpretation approaches. Three main interpretation models were proposed so far in the literature to interpret ink dating results in a legal perspective [33]. These approaches are discussed below considering the specificities of each proposed ageing parameters.

### Decision thresholds

Decision threshold values generally indicate the maximal possible age for a questioned ink entry [14,21,41,43]. These values are determined on a population of representative inks within a confidence interval (ideally taking into consideration influence factors). Among the proposed ageing parameters, threshold values were only proposed for the solvent loss ratio R% so far in the literature. Previous studies indicated that a R% value above 50% meant that the ink entry was less than 6 months old [14,21], and a value above 35 % meant that the ink entry was less than 18 months [14]. As the R%\* yielded comparable absolute values, the same model could be used. However, application of such thresholds on the presented results showed that, for slow ageing curves such as the one obtained for samples from ink 1774 stored in an air-conditioned laboratory, R% and R%\* values above 50% were obtained until 7 to 8 months (namely up to 255 and 217 days respectively). These values would correspond to false positive results (i.e., using the pre-defined threshold of 6 months, one might conclude wrongly that a 255 days old ink 1774 entry is actually less than ca. 186 days). Other studied influence factors did not yield problematic results as they induced a faster decrease of the R% and R%\* values, preventing the occurrence of false positive conclusions. In order to evaluate the potential of threshold values for the other ageing parameters, namely PE quantity and RPA values, a representative population of ink should be investigated. However, such interpretation models do not allow explicitly taking into account outliers and limit the range of application (e.g., it does not work for fast ageing inks as their values falls too quickly under the thresholds).

### Trend tests

The trend tests are based on several measurements over time in order to evaluate if the sample still ages within a confidence interval. It was previously proposed to sample the questioned ink every two weeks after its reception (corresponding to 5 samples over 2 months) [19,33,64]. The Neumann test and the calculation of linear slopes were proposed to evaluate if an ink entry was still significantly ageing. In theory, such tests could be applied on all ageing parameters evaluated in this work. However, since they require the collection of several samples at regular time intervals, they do not seem adapted to the R% and R%\*. Indeed, it would require the analysis of 10 cm samples to calculate such ratios and this seems excessive in the perspective of a practical case (especially when investigating a questioned signature). Trend tests should then preferably be considered for the quantity of PE and RPA values (i.e. it still requires 5 cm ink). This type of interpretation model is negatively influenced by large RSD (i.e., high error rate may yield false positive or negative results [19]). Thus, normalised ageing parameters seemed to be more appropriate for these tests as they present a lower variability. Studied

influencing factors did not yield problematic results as they induced a faster decrease of the ageing parameter values, preventing the detection of a trend or slope after a shorter time and also limiting the range of application. This model should also be evaluated on a population of representative inks in order to determine its actual potential to interpret dating results. More thoughts should be given to standardised storage conditions between the measurements in order to harmonise the conditions between reference population and questioned documents.

### **Likelihood ratios**

Likelihood ratio calculations were proposed in order to determine under which alternative hypotheses the obtained results were more probable [65]. While this probabilistic model has the advantage of considering explicitly the error rate and can be applied in all kind of practical cases for all proposed ageing parameters, it also requires a population of representative inks. Moreover, at least two alternatives hypotheses about the age of the questioned inks should be formulated. These are generally the date on the document (hypothesis of the defence) and an ulterior date (hypothesis of the accusation). Such models still need to be tested on practical data.

## **5 Conclusion**

This work confirmed that ink dating methods using liquid extraction followed by GC/MS analysis were easily applicable in a laboratory, proved to be sensitive enough for dating purpose and allowed measuring a wide range of concentrations corresponding to the concentrations commonly found in ink strokes. Four different ageing parameters were evaluated: the quantity of PE, the relative peak area (RPA) between different solvents and two solvent loss ratios calculated respectively from the PE quantity (R%) and the RPA values (R%\*). Among those, two particularly interesting parameters, RPA and R%\* values for slow, medium, and fast drying inks were reported for the first time in the literature. In terms of variability, R%\* proved to be the most repeatable parameter as the maximal RSD obtained was 16%. In opposition, the R% showed the highest variability with RSD values going up to 38% for older samples. Thus when RPA can be calculated, the R%\* should always be preferred to the R% in order to reduce significantly the variability for the analysis of older ink samples.

Three influence factors were then tested: ink composition, writing pressure and storage conditions. As expected, the ink composition significantly influenced all tested parameters. This confirmed the need to extend this study to a representative ink reference population. RPA values were the most robust parameter as the pressure showed no influence, while normalisation should be considered to reduce the influence of varying writing pressure on the other parameters. Finally, the effect of storage

conditions was correlated to the ink composition, as slow ageing inks were generally more influenced than the fast ageing ink. Although all ageing parameters were influenced by the storage conditions, R% and R%\* values proved to be the most sensitive to storage in the climatic chamber.

If we assume that a good ageing parameter should:

- require as little ink sampling as possible,
- be repeatable for sample written and stored in similar conditions,
- present a large time frame of reliable measurements,
- be influenced as little as possible by the different factors typically encountered in caseworks,
- should work for as many ink formulations as possible

Then, the calculation of RPA values proved to be the most promising ageing parameter in this study, while the least reproducible was astonishingly the R%. The parameters RPA and R%\* (which is built from RPAs) require the identification of a stable volatile component in the analysed ink. This requirement will have to be tested on a larger and representative population of inks to evaluate its feasibility.

Thus, further work will focus on the testing of the proposed ageing parameters using a larger population of inks, and on the development of a reliable interpretation model for ink dating results.

## **6 Acknowledgements**

The authors wish to thank Dr. Valéry Aginsky and Luc Brazeau for fruitful exchanges about their solvent loss ratio methods. They also thank the Swiss National Science Foundation for supporting this work (grant n°PP00P1\_150742).

## 7 References

- [1] R.L. Brunelle, K.R. Crawford, *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink*. Charles C. Thomas Publisher, Ltd. Springfield, (2003).
- [2] A.A. Cantu, A sketch of analytical methods for document dating Part I. The static approach: determining age independent analytical profiles. *International Journal of Forensic Document Examiners* 1 (1) (1995) 40-51.
- [3] A.A. Cantu, A sketch of analytical methods for document dating part II. The dynamic approach: determining age dependent analytical profiles. *International Journal of Forensic Document Examiners* 2 (3) (1996) 192-208.
- [4] M. Ezcurra, J.M.G. Góngora, I. Maguregui, R. Alonso, Analytical methods for dating modern writing instrument ink on paper. *Forensic Science International* 197 (1-3) (2010) 1-20.
- [5] C. Weyermann, *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* 3 (LXI) (2008) 359-376.
- [6] Y. Wang, L. Yao, P. Zhao, J. Wang, Y. Wang, Determining the relative age of blue ballpoint ink by gas chromatography. *Frontiers of Chemistry in China* 1 (2) (2006) 223-226.
- [7] Y. Xu, J. Wang, L. Yao, Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV-vis spectrophotometer. *Forensic Science International* 162 (1-3) (2006) 140-143.
- [8] L. Brazeau, M. Gaudreau, Ballpoint pen inks: The quantitative analysis of ink solvents on paper by solid-phase microextraction. *Journal of Forensic Sciences* 52 (1) (2007) 209-215.
- [9] C. Weyermann, D. Kirsch, C. Costa-Vera, B. Spengler, A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. *Forensic Science International* 168 (2-3) (2007) 119-127.
- [10] J.H. Bugler, H. Buchner, A. Dallmayer, Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences* 53 (4) (2008) 982-988.
- [11] J. Andrasko, Some Examples of Applications of a Microthermal Desorption Device in the Forensic Laboratory. *Journal of Forensic Sciences* 54 (5) (2009) 1055-1058.
- [12] M. Ezcurra, I. Velasco, J.M.G. Góngora, I. Maguregui, R. Alonso, Analysis of bic crystal medium ball point pen inks. *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners* 12 (2) (2009) 57-68.
- [13] Y.-T. Yao, J. Song, J. Yu, X.-F. Wang, F. Hou, A.-L. Zhang, Y. Liu, J. Han, M.-X. Xie, Differentiation and dating of red ink entries seals on document by HPLC and GC/MS. *Journal of Separation Science* 32 (17) (2009) 2919-2927.
- [14] M. Gaudreau, V. Aginsky, Essentials of the solvent loss ratio method, 68th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE), Victoria, USA, 2010.

- [15] P.M. Lalli, G.B. Sanvido, J.S. Garcia, R. Haddad, R.G. Cosso, D.R.J. Maia, J.J. Zacca, A.O. Maldaner, M.N. Eberlin, Fingerprinting and aging of ink by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. *Analyst* 135 (4) (2010) 745-750.
- [16] D. Kirsch, P. Seiler, B. Anheier, F. Koehler, A new approach for dating of ballpoint ink entries, 69th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE), Philadelphia, USA, 2011.
- [17] Y. Wu, C.X. Zhou, J. Yu, H.L. Liu, M.X. Xie, Differentiation and dating of gel pen ink entries on paper by laser desorption ionization- and quadruple-time of flight mass spectrometry. *Dyes and Pigments* 94 (3) (2012) 525-532.
- [18] B. Li, P. Xie, Y.-m. Guo, Q. Fei, GC Analysis of Black Gel Pen Ink Stored under Different Conditions. *Journal of Forensic Sciences* (2013) n/a-n/a.
- [19] A. Koenig, J. Bügler, D. Kirsch, F. Köhler, C. Weyermann, Ink dating using thermal desorption and gas chromatography / mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories. *Journal of Forensic Sciences* In press (2014).
- [20] B. Li, P. Xie, Y.-m. Guo, Q. Fei, GC Analysis of Black Gel Pen Ink Stored under Different Conditions. *Journal of Forensic Sciences* 59 (2) (2014) 543-549.
- [21] M. Gaudreau, L. Brazeau, Ink dating, a solvent loss ratio method, 6th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners, San Diego, California, 2002.
- [22] S. Locicero, L. Dujourdy, W. Mazzella, P. Margot, E. Lock, Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS. *Science and Justice* 44 (3) (2004) 165-171.
- [23] J.H. Bügler, H. Buchner, A. Dallmayer, Age Determination of Ballpoint Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry, in: ASQDE (Ed.), 63 rd Annual Conference of the American Society for Questioned Document Examination (ASQDE), Montréal, Canada, 2005.
- [24] Y. Wang, L. Yao, P. Zhao, J. Wang, Y. Wang, Determination of the Writing Age of Blue Ballpoint Ink by Gas Chromatography. *Chinese Journal of Chromatography* 23 (2) (2005) 202-204.
- [25] J. Andrasko, A simple microthermal desorption device. *Journal of Forensic Sciences* 51 (4) (2006) 925-928.
- [26] J.H. Bügler, H. Buchner, A. Dallmayer, Age Determination of Ballpoint Pen Inks, in: I. ENFSI (Ed.), 4th Conference of the European Document Examiners Working Group (EDEWG), The Hague, Netherlands, 2006.
- [27] V.F. Samanidou, K.I. Nikolaidou, I.N. Papadoyannis, 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* 27 (2) (2004) 215-235.

- [28] C. Weyermann, Mass spectrometric investigation of aging processes of ballpoint ink for the examination of questioned documents [dissertation], Faculty of biology and chemistry, Justus-Liebig-University, 2005.
- [29] D. Kirsch, F. Köhler, B. Spengler, Mass spectrometric investigation of resins in ballpoint ink, in: I. ENFSI (Ed.), European Academy of Forensic Science, Helsinki, 2006.
- [30] C. Weyermann, D. Kirsch, C. Costa-Vera, B. Spengler, Photofading of Ballpoint Dyes Studied on Paper by LDI and MALDI MS. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 17 (3) (2006) 297-306.
- [31] P.C. Zhao, Y.J. Wang, Y.Y. Xu, J.H. Wan, Investigation of Accelerated Aging in Light and Writing Age of Roller Pen Inks. *Spectroscopy and Spectral Analysis* 28 (10) (2008) 2348-2351.
- [32] V. Freidenfelds, P. Mekss, Determination of the relative age of ballpoint pen ink by HPLC, ENFSI, 6th European Document Examiners Working Group conference, Dubrovnik, Croatia, 2010.
- [33] C. Weyermann, J. Almog, J. Bügler, A.A. Cantu, Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International* 210 (1-3) (2011) 52-62.
- [34] V.N. Aginsky, 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* 4 (3) (1998) 214-230.
- [35] T. Andermann, Solvent extraction techniques-possibilities for dating ball point pen inks. *International Journal of Forensic Document Examiners* 4 (3) (1998) 231-239.
- [36] T. Hicks Champod, A. Khanmy, P. Margot, Ink aging: perspectives on standardization, in: W.B. B. Jacob, W. Huckenbeck & P. Pieper (eds) (Ed.), 13th Meeting of the International Association of Forensic Sciences, Duesseldorf, 1993, *Advances in Forensic Sciences* 3, *Forensic Criminalistics* 1, Verlag Dr. Koester, Berlin, Duesseldorf, 1995, pp. 304-309.
- [37] P. Margot, T. Hicks Champod, A. Khanmy, Ink Dating Up-Dated and Up-Ended – Correspondance of Prof. Starrs. . *International Journal of Forensic Document Examiners* 1 (1) (1995) 2-5.
- [38] C.R. Midkiff, J.E. Starrs, Ink dating - in footsteps of cold fusion. *Scientific Sleuthing Review* 18 (1) (1994) 1-6.
- [39] J.E. Starrs, Ink Dating Up-Dated and Up-Ended. *International Journal of Forensic Document Examiners* 1 (1) (1995) 3 - 5.
- [40] V. Aginsky, Determination of the age of ballpoint pen ink by gas and densitometric thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A* 678 (1994) 119-125.
- [41] V. Aginsky, Dating and characterizing writing, stamp, pad, and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Forensic Document Examiners* 2 (2) (1996) 103-116.
- [42] V.N. Aginsky, Some new ideas for dating ballpoint inks-a feasibility study *Journal of Forensic Sciences* 38 (5) (1993) 1134-1150.

- [43] V.N. Aginsky, Current Methods for Dating Ink On Document, 60th annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiner, San Diego, 2002.
- [44] V.N. Aginsky, Using TLC and GC/MS to Determiner Wheteher Inks Came from the Same Manufacturing Batch. The American Society of Questioned Document Examiners 9 (1) (2006) 19-27.
- [45] V.N. Aginsky, Current Methods for Dating Ink on Documents, 65th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners, Boulder, Colorado, 2007.
- [46] J. Andrasko, Ink Dating Using SPME and Methanol Extraction, 3rd meeting of the European Network of Forensic Science Institutes, Istanbul, 2003.
- [47] M. Ezcurra, J.M.G. Góngora, I. Maguregui, R. Alonso, 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 13 (1) (2010) 9-14.
- [48] D. Kirsch, V. Guillou, B. Anheier, P. Seiler, F. Köhler, Different analytical methods of dating ball point ink entries, in: ENFSI, 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) conference, Dubrovnik, Croatia, 2010.
- [49] A. Koenig, J. Bügler, D. Kirsch, F. Köhler, C. Weyermann, Ink dating using thermal desorption and gas chromatography / mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories. Forensic Science International Submitted the 30th of September 2012 (2012).
- [50] L.F. Stewart, Ballpoint ink age determination by volatile component comparison - a preliminary study. Journal of Forensic Sciences 30 (2) (1985) 405-411.
- [51] J.H. Bugler, H. Buchner, A. Dallmayer, Characterization of ballpoint pen inks by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Forensic Sciences 50 (5) (2005) 1209-1214.
- [52] G.M. LaPorte, J.D. Wilson, A.A. Cantu, S.A. Mancke, S.L. Fortunato, The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry-relevance to ink dating. Journal of Forensic Sciences 49 (1) (2004) 155-159.
- [53] V. Aginsky, A new Approach to determining the age of ballpoint ink using densitometric thin-layer chromatography, 1993.
- [54] ENFSI, <http://www.enfsi.eu/about-enfsi/structure/working-groups/documents>, 03.2015.
- [55] J.H. Bügler, M. Graydon, B. Ostrum, The parctical use of the Munich ink reference collection in daily casework, 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) Conference, Dubrovnik, Croatia, 2010.
- [56] I. Montani, W. Mazzella, M. Guichard, R. Marquis, Examination of heterogeneous Crossing Sequeneces Between Toner and Rollerball Pen Strokes by Digital Microscopy and \*-D Laser Profilometry. Journal of Forensic Sciences 57 (4) (2012) 997-1002.



- [57] S. Sami, Electrical Properties, Handbook of Physical Testing of Paper, CRC Press, 2001.
- [58] J.N. Miller, J.C. Miller, Statistics and chemometrics for analytical chemistry fifth edition, Pearson Education Limited, Harlow, 2005.
- [59] D.M. Grim, J. Siegel, J. Allison, Does ink age inside of a pen cartridge? Journal of Forensic Sciences 47 (6) (2002) 1294-1297.
- [60] A.A. Cantu, A study of evaporation of a solvent from a solution-Application to writing ink aging. Forensic Science International 219 (1-3) (2012) 119-128.
- [61] B.S. Lindblom, Pens and Pencils, Scientific Examination of Questioned Documents, Second Edition, CRC Press, 2006, pp. 147-158.
- [62] V.N. Aginsky, Accelerated Aging- Its Use in Methods for Dating Ink. International Journal of Forensic Document Examiners 2 (3) (1996) 179-181.
- [63] P. Margot, Traceology: The trace as the fundamental vector of police science/forensic science. Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique 67 (1) (2014) 72-97.
- [64] J.H. Bügler, Method validation for age determination of ballpoint inks, in: i. ENFSI (Ed.), 5th Annual Conference of the European Document Experts Working Group (EDEWG), Bunratty, Ireland, 2008.
- [65] C. Weyermann, B. Schiffer, P. Margot, A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. Science and Justice 48 (3) (2008) 118-125.

## **Annexe 3:**

Koenig, A. and Weyermann C., Ink dating part 1: Statistical description of selected ageing parameters in a ballpoint ink reference population, Science & Justice, 2017, In press

### **Ink dating part 1: statistical description of selected ageing parameters in a ballpoint ink reference population**

Agnès Koenig<sup>1</sup>, Céline Weyermann<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ecole des Sciences Criminelles, Université de Lausanne, Batochime 1015 Lausanne-Dorigny, Switzerland

Corresponding author: Agnès Koenig (agnes.koenig@unil.ch)

## Annexe 3

### **Abstract:**

The development of ink dating methods requires an important amount of work in order to be reliably applicable in practice. Major tasks include the definition of ageing parameters to monitor ink ageing. An adequate parameter should ideally fulfil the following criteria: it should evolve as a function of time in a monotonic way, be measurable in a majority of ink entries, be as accurate and reproducible as possible, and finally it should not be influenced too much by transfer and storage conditions. This work aimed at evaluating the potential of seven ageing parameters for ink dating purposes: the phenoxyethanol quantity, relative peak areas (RPA), three solvent loss ratios (R%, R%\*, NR%) and two solvent loss parameters ( $R_{NORM}$ ,  $NR_{NORM}$ ). These were calculated over approximately one year for 25 inks selected from a large database to represent different ageing behaviours. Ink entries were analysed using liquid extraction followed by GC/MS analysis. Results showed that natural ageing parameters (NR% and  $NR_{NORM}$ ) were not suitable ageing parameters for ink entries older than a few weeks. RPA used other compounds present in ink formulations in combination to PE in order to normalise the results. However, it presented particular difficulties as they could not be defined for all inks and were thus applicable only for 64% of the studied inks. Finally, the PE quantity, R% and  $R_{NORM}$  allowed to follow the ageing of the selected inks over the whole time frame and were identified as the most promising. These were thus selected to test three different interpretation models in the second part of this article. The possibilities and limitations of ink dating methods will be discussed in a legal perspective.

**Keyword: Questioned document; Ink analysis; Ink dating; Ageing parameters; Statistics; Interpretation.**

## 1 Introduction

Ink dating remains a particularly challenging forensic task. Despite almost a century of research [1-4], only few methods have been reported as being used in practice [5-11]. This can mainly be explained by the complexity of the ageing processes and the amount of experiments needed to correctly interpret the results in actual caseworks. Several steps were previously described as minimum requirements to reliably estimate the age of an ink entry [12]: method development and validation, aging parameters selection, data collection under different influencing factors and finally, data interpretation in a legal perspective. Indeed, a method must first be developed and validated in order to insure reliable and sensitive analysis of selected ink ageing parameters over time. This step generally represents the easiest task and is well described in the (forensic) literature [13]. More recently proposed approaches focused on the analysis of ink volatile compounds, and mainly phenoxyethanol (PE) and its decrease over time [5-10, 14-32]. While gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) was mainly used to analyse PE and other ink solvents, high performance liquid chromatography (HPLC) was also recently proposed to simultaneously analyse dyes and solvents [10, 11, 23]. Different extraction methods were also proposed such as liquid extraction [6, 8, 9, 12, 21, 22, 25-27, 29, 31, 32], thermodesorption [7, 18, 24, 33] or solid phase microextraction (SPME) ([17, 19].

Once the method is developed and validated, ageing parameters must be selected to monitor ageing according to the following criteria [12, 25, 34]:

- they must evolve as a function of time in a monotonic way (ascendant or descendent). The ageing must be measurable over a large time scale (ideally months to years for ink dating).
- they must be measurable in most ink formulations using the chosen method. It is generally known that ink composition has a significant influence on ink ageing [7, 31]. Thus, analysing representative ink reference populations is essential to insure that the selected ageing parameter can be implemented in most cases.
- they should be as reliable as possible yielding precise and accurate measurements, ideally even on different ink specimens of the same age.
- they should be influenced as little as possible by external factors typically encountered in caseworks (such as paper properties, transfer and storage conditions).

In a previous paper using liquid extraction followed by GC/MS [25], four ageing parameters were tested over time under different influence factors: the quantity of PE, different relative peak areas (RPA) and solvent loss ratios using two samples of the same ink entry, one of them artificially aged. These ratios were calculated from the quantities of PE (R%) or from the RPA values (R%\*). While data was collected on a limited ink population (n=3), obtained results were promising. RPA proved to be the most

## Annexe 3

repeatable ageing parameter and the least influenced by the different tested conditions, the solvent loss ratios were the less reproducible parameters.

Finally, an adequate interpretation model must be developed to estimate the age of a questioned ink entry in a legal perspective. Several constraints are attached to this task such as the fact that the “source” ink or pen is generally unknown and thus, a representative ink population has to be considered to adequately interpret the results.

In this article, liquid extraction followed by GC/MS was used to analyse samples from 25 different inks provided by the LKA München. These were selected from a large ballpoint pen ink collection as representative of the ageing behaviours measured in previous studies [7, 35]. Ink lines were aged from 4 to 304 days on paper before analysis. Seven ageing parameters, including the PE quantity, the relative peak areas (RPA), three solvent loss ratios (R%, R%\*, NR%) and two solvent loss parameters ( $R_{nom}$  and  $NR_{nom}$ ) were calculated. The first part of this paper focused on the evaluation of the collected data. The distribution of each aging parameters over time was used to estimate their potential for ink dating purposes. The second part of this paper focused on testing different interpretation models on selected ageing parameters in order to reliably estimate the age of an ink entry in a legal perspective.

## 2 Material and Méthod

### 2.1 Material

Chloroform (99.9%) was purchased from Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany). The reference substances phenoxyethanol (PE) 99.5%, benzyl alcohol 98% and heneicosane were purchased from Fluka (Buchs, Switzerland) and the internal standard was deuterated phenoxyethanol (PE-D<sub>2</sub>) from EGT Chemie (Tägerig, Switzerland),

For sample preparation, 1.5 ml vials, 300 µl and 50 µl inserts as well as springs were obtained from Swiss Lab (Basel, Switzerland).

### 2.2 Samples

The analysed samples were drawn with 25 different inks chosen as representative of the different ageing behaviours observed in previous studies [7, 36-38]. The ink were provided by the LKA Munich from their large collection of inks and ballpoint pens [35] and were of different brands, models and countries (mainly european and american). The chosen inks were divided in the following brands: BIC (2 inks), Papermate (2), Pilot (2), National Ink (2), Dokumental (2), Sanford (1), Formulabs (2),

Waterman (2), Staedler (1), Lamy (1), Pelikan (1), Rosinco (1), Pentel (1), Reinol (1) and unknown (4) were analysed in this study. Among them 12 inks were blue and 13 were black.

The samples of each ink consisted in 4 lines drawn on a white copy paper of 80 g/m<sup>2</sup> (Xerox Business paper) with a ruler. The strokes were placed 4 cm apart and two white pages were inserted between sheets to avoid cross-contaminations, according to a protocol discussed within the *International Collaboration for Ink Dating* (InCID)<sup>1</sup>. The pages were stored in folders located in an air conditioned laboratory at 23±1°C.

### 2.3 Sample collection

Samples were collected at times  $t = 4, 8, 23, 39, 52, 77, 101, 138, 165, 227, 274, 304$  days after the ink lines were written on the paper. The sample were collected in 2 sets of 1 cm; one being artificially aged. Collection from the paper was performed with a microplunger of 1 mm diameter (Sigma-Aldrich, Buchs, Switzerland). 10 dots/punches were taken on different locations of the four lines for each set. For each dot taken for the “natural” set, a second was collected right next to it for the “heated” set in order to limit variations between the two sets [6, 8, 9, 25].

The “natural” sample was introduced into a conical insert of 300 µl and extracted, while the “heated” sample was inserted in a 1.5 ml vial and artificially aged in a dry bath (VWR, Nyon, Switzerland) during 2h at 70°C. Precautions were taken to avoid overlapping inside the vial. After the artificial ageing, the dots were transferred to a 300µl insert through a paper funnel. Once the samples reached room temperature, the extraction was carried out.

The PE of both sets was extracted using 15 µL of chloroform containing PE-D2 as internal standard (1 ng/µl) during 3 min. Every minute the liquid was mixed with a tip. Then, the liquid was collected with a syringe and introduced in a 50 µL insert that was placed on a spring in a 1.5 mL vial. The vial was finally sealed and analysed.

### 2.4 GC/MS analysis

The analyses were performed with a gas chromatograph (6890 Agilent technologies) coupled with a mass spectrometer (5790C, Agilent technologies). Separation was carried out on a HP5-MS column (30m x 0.25mm x 0.25µm) with a flow of 1 ml/min of helium. For each analysis, 1 µl of solution were collected and injected in splitless mode in the GC by an autosampler (GC7890; Agilent technologies) with a purge time of 1 min. The injector was settled at 270°C. The program of temperature started at

---

<sup>1</sup> <http://enfsi.eu/about-enfsi/structure/working-groups/documents-page/>

## Annexe 3

50°C for 3 min, and then the temperature increased at 25°C/min to 110°C. A new rate was performed from 110°C to 300°C at 45°C/min and finally 300°C was maintained for 3 min. The whole run lasted 12.6 min with a solvent delay of 4.5 min. The transfer line was maintained at 250°C and the electron impact (EI) ion source was maintained at 230°C. The ions were filtered through a quadrupole set at 150°C in scan mode from 30 to 550 m/z.

In order to control the GC/MS performances, a solution containing 1.7 ng/μl of PE (26 ng/cm), 1 ng/μl of PE-D<sub>2</sub>, 4 ng/μl of BA and 4 ng/μl of heneicosane was analysed daily.

Calibration was performed by analysing control solutions containing PE at concentrations of 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 200 ng/μL in chloroform containing 1 ng/ul of PE-D<sub>2</sub>. The concentrations were transformed in ng/cm (= ng/ul x15), yielding quantities from 0.15 to 3000 ng in 1 cm of ink.

The limit of detection (LoD) and limit of quantification (LoQ) were determined using the signal to noise method [39]:

$$LoD = \bar{X}_{Blank} + 3 \cdot SD_{Blank} \quad \text{Equation 21}$$

$$LoQ = \bar{X}_{Blank} + 10 \cdot SD_{Blank} \quad \text{Equation 22}$$

,where  $\bar{X}_{Blank}$  is the mean peak area and  $SD_{Blank}$  is the standard deviation of the background noise at the retention time of the interest compound calculated on 12 extracting blank solution analyses. It was calculated for all identified compounds.

### 2.5 Data treatment

The peak areas (PA) of the ink components were calculated using selected target ions (see Table 2). Those ions were selected because they were abundant and specific to the molecule of interest in the spectra. For each molecule at least two qualifiers were determined to check the peak identification.

The calculated PA for the PE-D<sub>2</sub> (IS) had to be corrected as follows [25]:

$$PA(PE - D_2) = PA(ion 140) - \frac{0.78 \times PA(ion 138)}{100} \quad \text{Equation 23}$$

, where  $PA_{(ion 138)}$  is the peak area of ion 138 m/z and  $PA_{(ion 140)}$  the peak area of ion 140 m/z obtained at a retention time of 8.48 min.

Relative peak areas (RPA) for the different solvents recorded in the ink samples were calculated in order to monitor their ageing:

$$RPA(X/Y) = \frac{PA(X)}{PA(Y)} \quad \text{Equation 24}$$

, where X is the molecule of interest and Y a stable compound, either the internal standard or another stable ink compound over time.

The ratio R% was calculated using the quantities of PE extracted from both natural ( $PE_n$ ) and heated ( $PE_h$ ) samples [6, 9, 40]:

$$R\% = \frac{PE_n - PE_h}{PE_n} \times 100 \quad \text{Equation 25}$$

In addition, the parameter R%\* was calculated by replacing the quantity of PE in Eq. 6 by the selected  $RPA_n$  and  $RPA_h$  for a given ink.

Another ageing parameter was calculated from the nominator of Eq. 5 and was called  $R_{NORM}$ :

$$R_{NORM} = PE_n - PE_h \quad \text{Equation 26}$$

Finally a new parameter, inspired by the solvent loss ratio (Eq. 5) but using one month natural ageing instead of artificial ageing was also evaluated. It was called NR% for natural solvent loss ratio and was calculated as follows:

$$NR\% = \frac{PE_{t_0} - PE_{t_0+30}}{PE_{t_0}} \times 100 \quad \text{Equation 27}$$

; where  $PE_{t_0}$  is the quantity of PE recovered from the first ink analysis when the document is received and  $PE_{t_0+30}$  is the quantity of PE recovered from a second sample collected 30 days after the first analysis.

For each ink, the obtained aging parameter, values were plotted as a function of time. When possible a regression was applied according to the model proposed by Cantu [41, 42]:

$$AP = AP_0 + A_1 \times \exp(-t/\tau_1) + A_2 \times \exp(-t/\tau_2) \quad \text{Equation 28}$$

, where AP is the ageing parameter and  $t$  is the age in days

A trend test was applied in order to statistically determine if an ageing was observed or not over a determined time range. In order to achieve this goal, a slope was calculated [24]:

$$-m = -\frac{n \sum_{i=1}^n (AP_i) - n \sum_{i=1}^n t_i \sum_{i=1}^n (AP_i)}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n t_i \right)^2} \quad \text{Equation 29}$$



## Annexe 3

, where AP is the ageing parameter of the measurement and t the corresponding time of measurement. Then, a t-test was used to determine if the slope was significant (different from 0):

$$t - test = \frac{m}{S_m} \quad \text{Equation 30}$$

, where  $m$  is the slope and  $S_m$  is the standard deviation calculated on the slope. The value obtained was confronted to a critical value  $t$  with a degree of confidence of 0.01 (i.e., more conservative than the generally used value of 0.05). If the value was smaller than the chosen critical value (degree of freedom  $n-2$ ), then the measured slope was not considered to be significant. This test was applied to select compounds for RPA calculations in order to determine if these compounds were “stable” or still ageing for a given ink (i.e. the data followed a normal distribution).

Boxplots were additionally constructed using results obtained for all inks with the software Origin Pro 9.0. The box limits represent the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentile and the whiskers show the 5<sup>th</sup> and 95<sup>th</sup> percentile (Figure 1). The median is indicated by a straight line in the box and the mean by a small square. The maximal and minimal values are represented by a cross.

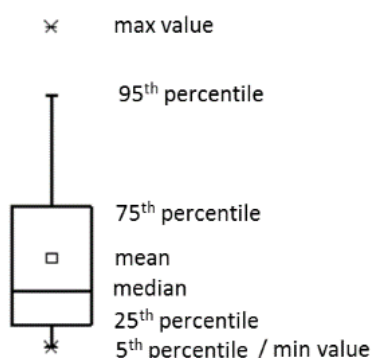


Figure 7 : Scheme of the boxplot signification

Calculation of the mean and variance of the ageing parameters over time were additionally built as a function of time [39].

## 3 Results and discussion

### 3.1 Ink population composition

As expected, different ink formulations were observed for the 25 inks of the reference population using GC/MS (**Table 1**). 19 compounds were identified with the help of the NIST library in 4 days old samples. Among them, well known ballpoint pen ink volatile components were found such as benzyl alcohol

(BA), hexylene glycol (HG), 2,2-ethoxyethoxyethanol (EEE), dipropylene glycol derivatives (DGP 1, 2 and 3), phenoxyethanol (PE) and phenoxyethoxyethanol (PEE) [9, 25, 26, 31, 43-45]. Other compounds related to colorants were also identified such as leucocrystal violet (LCV), aniline (A), diphenylamine (DPA) or michler ketone (MK) [46]. Phthalic anhydride (PA) was also found in a majority of the ink formulations [26].

All studied inks contained PE, because only such inks were selected for the present study. Indeed, all calculated ageing parameters were based on the presence of PE. Precedent studies reported PE in about 80% of the inks for north America [9, 44] and 92 to 98% for Europe [31, 43], making it an ideal target for ink dating studies. In real casework, it must be kept in mind that up to 20% of the ballpoint pens would produce useless entries for ink dating if we target only PE to calculate ageing parameters. Other compound could then be used, however few were present in a majority of ink and they generally presented an ageing over only a few weeks. In term of initial PE quantity (at  $t = 4$  days), values between 4 and 165 ng/cm of PE were observed. Four ink classes were defined based on their PE quantities (see Figure 2 and Table 1):

- 1) 0-40ng/cm (8 inks);
- 2) 40-80 ng/cm (8 inks);
- 3) 80-130ng/cm (4 inks);
- 4) 130-180ng/cm (5 inks).

64% of the inks contained less than 80 ng/cm tending to show that highly concentrated PE in inks are less frequent on the ink market than lower concentrations.

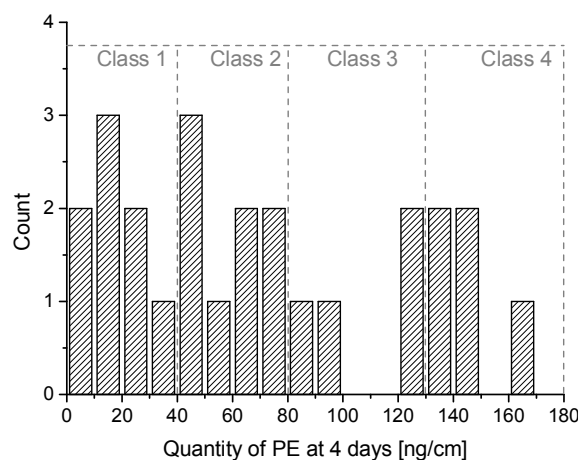


Figure 8 : Histogram of the quantity of PE in 4-days-old samples. The ink population of 25 ballpoint pens was divided in 4 classes according to their initial PE quantity.

### Annexe 3

Other compounds identified in the composition of the measured inks might also be useful for dating purposes, at least to normalise PE quantities through the calculation of RPA ratios [25]. While BA was present in all samples at time t=4 days, about 24% of the inks contained only traces of BA (i.e. their BA quantity was between the LoD and LoQ). In previous studies, BA appeared in 43% of the analysed ballpoint ink samples from a North American study [9] and in 60% of the samples from a European one [31]. PEE was found in 60% of the studied population similarly to previous European studies [31, 43]. However, North American studies reported PEE in only about 20% of the inks [9, 44]. Thus, while this compound is known to evaporate in a slower rate than PE [31, 45], it is less common in ballpoint pen inks. PA, DPA and MK were also found in 48% of the studied inks, but were rarely reported in previous studies. The remaining compounds including DMCH were present in less than 30% of the inks (see Table 1).

The percentages of compounds found in the current study were more similar to those from European studies (n=31 [31] and n=121 [43]) rather than Americans ones (n=63 [9] and n= 633 [44]). The differences between the studies could be explained by different factors such as the geographical situation (different continent and countries). The time range can also be a factor. While comparable studies were published between 2002 and 2005, the manufacturing date of the studied inks were not specified and could also have influenced the results. Finally the sampling size and selection criteria could have an influence. The reason for these differences should be further studied and ink populations should ideally be updated regularly with new manufactured inks in order to ensure the contemporaneity and reliability of the reference population. Different LoD and LoQ of the methods used to analyse the ink populations may also explain some differences.

Table 7 : List of compounds detected in the 25 different inks (at time t = 4 days after deposition on paper). Their retention time (min) target ions (m/z) and percentage of inks containing them are indicated. For each compound the percentage of ink containing it is indicated (TOT) as well as the percentage present in traces (< LoQ, i.e. limit of quantification) and in measurable quantities (>LoQ).

RT (min)	N° Ink composition	Target Ion (m/z)	# inks <LOQ	# inks >LOQ	TOT # (%)
5.71	Hexylène Glycol (HG)	59	0	3	(3) 16%
6.36	Aniline (A)	93	1	4	(5) 20%
6.60	Ethoxyethoxyethanol (EEE)	45	0	6	(6) 24%
6.78	1,1'-oxybis-2-propanol (DPG1)	45	0	4	(4) 16%
6.92	Benzyl alcohol (BA)	79	3	22	(25) 100%
6.95	2(2-hydroxypropoxy)-1-propanol (DPG 2)	59	0	4	(4) 16%
6.98	2,2'-oxybis-1-propanol (DPG 3)	59	0	4	(4) 16%
7.08	dimethylbenzenemethanamine	58	0	1	(1) 4%
7.19	Dimethylcyclohexadienone (DMCH)	79	1	5	(6) 24%

8.48	<b>Phenoxyethanol (PE)</b>	138	0	25	(25) 100%
<b>8.65</b>	Phenoxypropanol (PP)	94	0	3	(2) 12%
<b>9.14</b>	Phthalic anhydride (PA)	104	7	5	(12) 48%
<b>10.12</b>	Phenoxyethoxyethanol (PEE)	94	0	15	(15) 60%
<b>10.64</b>	Diphenylamine (DPA)	169	1	11	(12) 48%
<b>10.93</b>	diethylaminobenzaldehyde	162	4	1	(5) 20%
<b>12.50</b>	leucocrystal violet (LCV)	253	3	3	(6) 24%
<b>13.15</b>	methylenebisbenzeneamine	254	4	3	(7) 28%
15.19	michler ketone (MK)	268	4	8	(12) 48%

### 3.2 Ageing Parameter

#### 3.2.1 PE QUANTITY

The quantity of PE in the 25 measured inks varied greatly as a function of ink composition irrespective of the considered age (Figure 3A and B). Concentrations between 4 and 165 ng/cm were obtained at 4 days ( $RSD_{\text{all inks}} = 72\%$ ) and between 1 and 84 ng/cm at 304 days ( $RSD_{\text{all inks}} = 87\%$ ) (Figure 3A). Inks initially containing higher PE concentrations also showed higher decrease over time (e.g. inks A, G and I in Figure 3). As expected from drying theories [31, 41, 42], the mean concentrations dropped from 70 ng/cm ( $t=4$  days) to 22 ng/cm ( $t=304$  days). The strongest decrease happened during the first 23 days (-20 ng/cm). However, very low concentrations of PE (few ng) were also detected at time  $t=4$  days (e.g. inks L, D and F). This demonstrated that finding small quantities of PE in an ink entry is not related to the ink age, while finding high concentration generally is. Indeed, high concentrations (class 3-4) are only found in young ink entries and may thus significantly contribute to estimate the age of the ink entry. The most concentrated inks were ink A and G.

The decrease of the mean PE quantity was modelled with a double exponential decay ( $R^2 = 0.97$ , Figure 3C). The variance of the quantity also decreased as a function of time and could be modelled using exponential decay ( $R^2 = 0.98$ , Figure 3D): The modelling of the mean and variance as a function of time might be useful to assess the general ageing behaviour of the ink population. It can also be used to extrapolate values for ages that were not measured in this study, theoretically even older ones. According to the model, the mean and variance kept decreasing over the whole measured time frame. It will thus stabilise or present a slower decrease for ages older than 304 days-old samples.

### Annexe 3

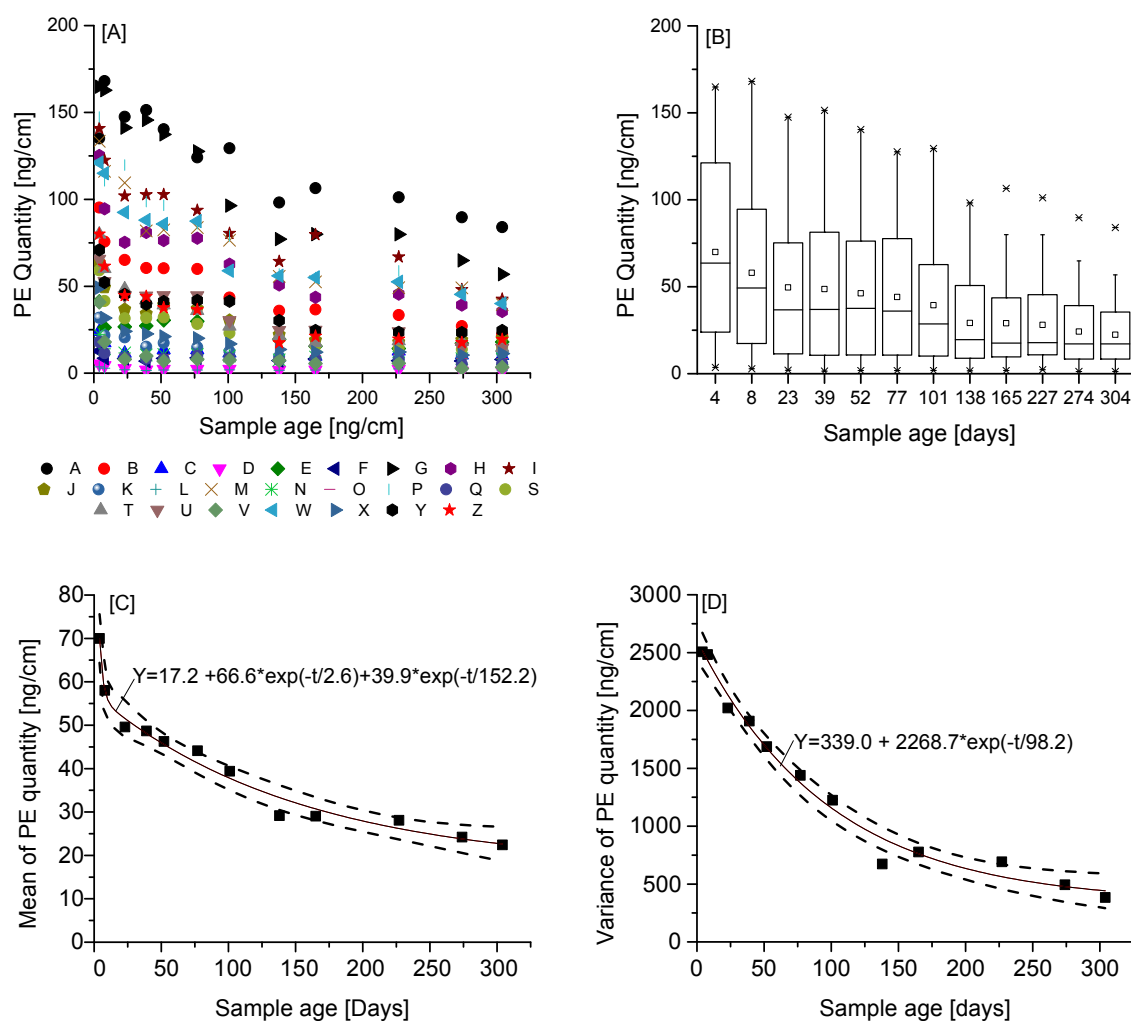


Figure 9 : Quantity of PE as a function of time: A. data for the 25 inks, B. distribution of values given by the boxplots C. Mean value for the PE quantity; D. Variance values for the PE quantity.

It was previously reported that the initial PE quantity could influence the ageing behaviour [12]. Thus, the data were compared between the four ink classes (based on initial quantities detected at time  $t = 4$  days) (Figure 1). Inks containing little PE (class I) tended to age more quickly and no significant differences between median values could be detected after 8 days (Figure 4A). For the most concentrated inks (class IV), the medians kept decreasing slowly over the whole measured time frame. The decrease started to slow down after 138 days (Figure 4B). The middle classes (II and III) presented a decrease that slowed down after 23 days. After 138 days, no significant decrease was detected in inks from class II, while it was possible to see an ageing over a longer period for ink from class III (see Supporting Information).

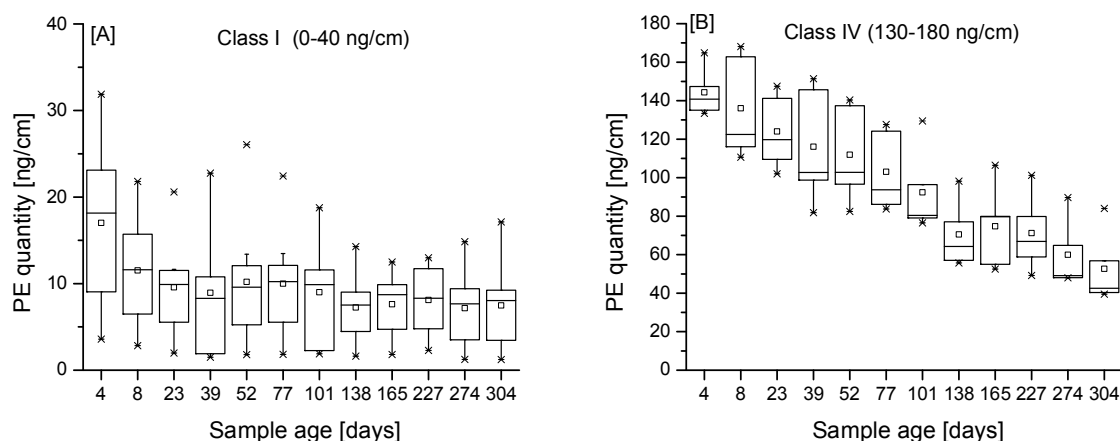


Figure 10 : Quantity of PE per « initial » quantity of PE. A. initial quantity from 0 to 40 ng/cm B. A. initial quantity from 130 to 180 ng/cm

Differences between the black inks ( $n=13$ ) and blue inks ( $n=12$ ) were evaluated for each age with a Student test. In fact both populations were normal (this was confirmed using the *Kolmogorov and Smirnov* test) and their variance showed no differences except 274 and 304 days (this was confirmed using a F-test) [39]. The application of a Student-test showed that no significant statistical differences could be seen between black and blue inks (Figure 5), more studies should be carried out using a larger ink population to confirm these results. The same general observation was made for the other studied ageing parameters. Thus, blue and black inks results are presented together.

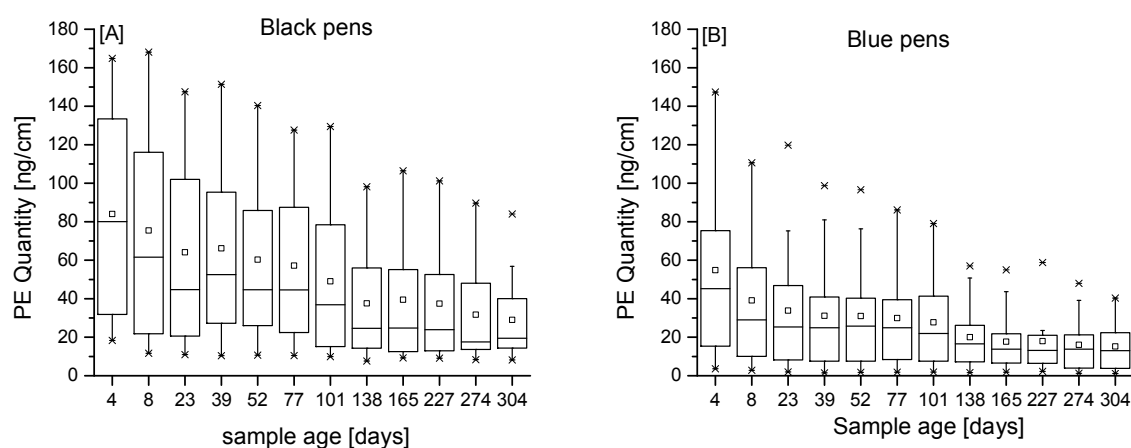


Figure 11 : Quantity of PE according to the ink color, (A) black inks ; (B) blue ink s

The PE quantity tended to significantly decrease as a function of time. Thus, it represents a useful parameter to estimate the age of an ink entry, especially when a high PE quantity is measured. However, only 15% of all samples showed a PE quantity above 84 ng/cm (i.e., the highest quantity was measured at 304 days). This may unfortunately translates into low success rate in practical cases.

### 3.2.2 SOLVENT LOSS RATIO USING ARTIFICIAL AGEING - R%

The calculated R%-values were also very different between inks. At t=4 days, values fluctuated from 4 to 73%, while at t=304 days, they varied from -52% to 47% (Figure 6A and B). The variability increased strongly between 4 and 304 days samples, as the calculated RSD for all inks raised from 33% to 200%. R%-values decreased rather slowly as a function of time in comparison to PE quantities. Higher values were again indicative of a younger ink, while small values were spread over all ages. After 4 days, negative values were generally observed for ink samples containing less than 20 ng/cm of PE (Figure 7). As the calculation of R% requires two different samples, it was possible to have slight initial differences in the quantity of PE in each (even when being particularly careful during the sampling procedure). These differences can lead to negative values when the ink mass of the heated sample was above the natural sample (the measured difference in PE between samples reached ca.  $\Delta 3$  ng for R% values around -50%). This means that artificial ageing did not significantly decrease the PE quantity (in such cases, the theoretical value for identical samples should be 0%). Thus, negative values can be explained by a high measurement variability mainly due to ink inhomogeneity and small PE quantities. In addition, one particular ink (ink V) proved to be particularly sensitive to this phenomenon since only about 3/4 of the values were negative (Figure 5A). Negative values coming from other inks were less commonly encountered. Compared to PE quantity, R% values presented more variation, as the median tended to be more fluctuant, confirming a previous study [25]. In fact, the maximal R% values could be attributed to 5 inks, namely P, L, M, U and W.

The mean R% tended to decrease as a function of time (Figure 6C) and could also be modelled with a double exponential decay ( $R^2$  of 0.87, Figure 6C). The poor correlation value ( $R^2$ ) can be explained by the uncertainty on the  $A_1$  and  $\tau_1$  parameters of equation 5, because they were estimated on only two points (fit between t=4 and 8 days). The variance did not show any descending or ascending tendency (Figure 6D) and showed a total mean value of  $430 \pm 110$ . Combined with a decreasing mean, the relatively constant variance lead to increasing RSD values over time.

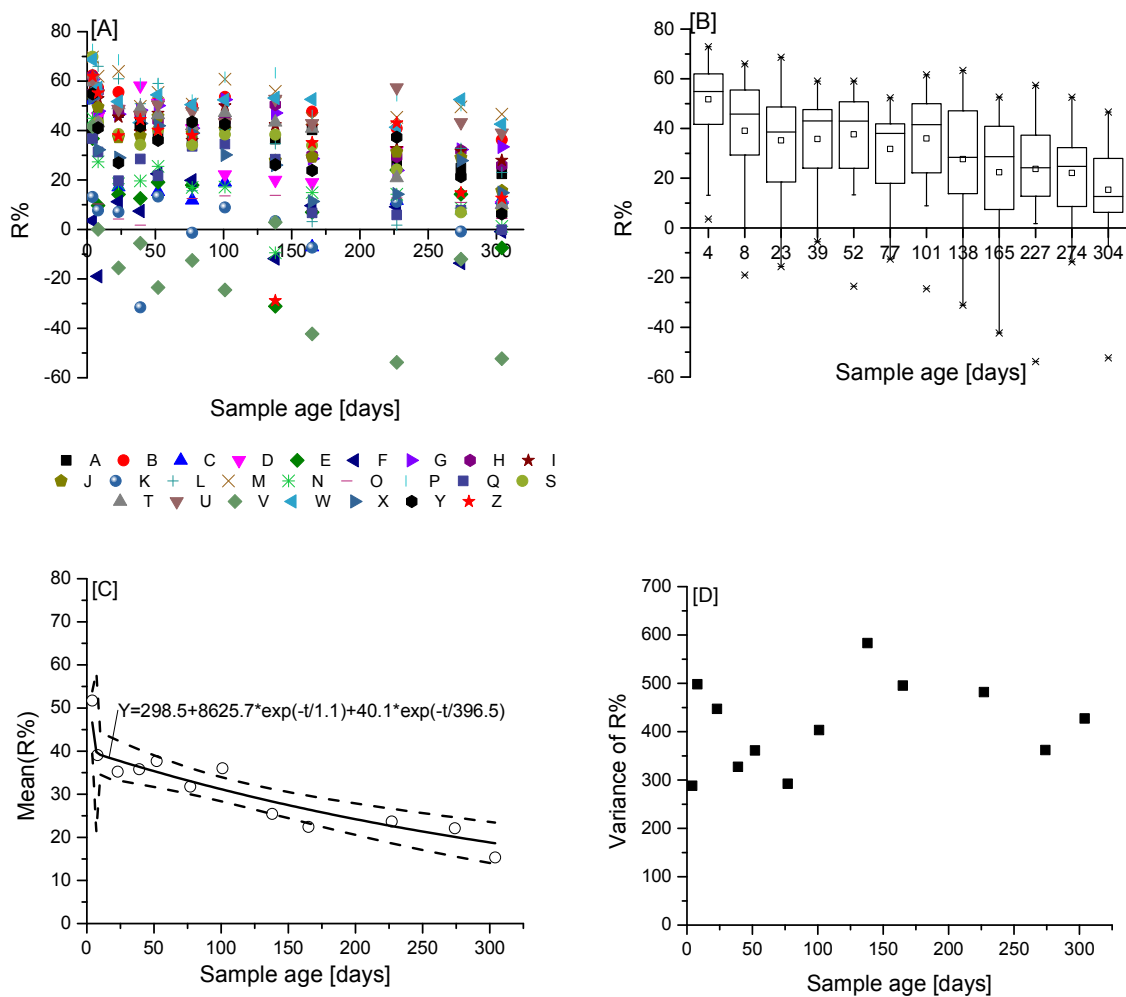


Figure 12 : Solvent loss ratio (R%) values as a function of time in days: A. data of 25 inks, distribution of values given by the boxplots C. Mean R% value; D. R% variance.

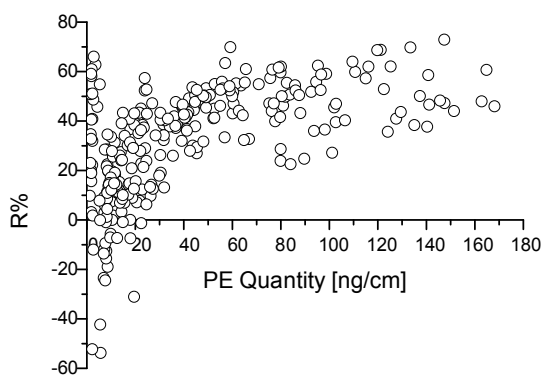


Figure 13 : Relation between the R%-values and the PE quantity measured in the natural sample (PE<sub>n</sub>)



### Annexe 3

Table 2 :Pearson Correlation between the ageing parameters

	PE	R%	R <sub>NORM</sub>	NR%	NR <sub>NORM</sub>	RPA	R%*
PE	1.00	<b>0.59</b>	<b>0.96</b>	-0.04	0.00	-0.01	0.01
R%		1.00	<b>0.68</b>	-0.02	0.05	0.05	0.00
R <sub>NORM</sub>			1.00	-0.04	0.01	0.00	0.01
NR%				1.00	<b>0.64</b>	0.03	0.11
NR <sub>NORM</sub>					1.00	0.12	0.26
RPA						1.00	0.26
R%*							1.00

A correlation was observed between obtained R% values and PE quantities (Table 2). It was shown that samples containing higher concentration of PE generally presented higher R% values (Figure 7). However, high values were also reached for samples containing lower PE amounts. For samples initially containing higher PE amounts (i.e. class IV), R% values varied from 39 to 72% at time t=4 days and from 20 to 47% at time t=304 days (Figure 8B). Class I inks (i.e, samples initially containing lower PE amounts) also showed a large range of R% values going from 2% to 64% at time t=4 days and from 0 to 25% at t=304 days (Figure 8A). Class II inks also presented negative values and a lower decrease over the measured time frame, while class III inks gave comparable results to class IV: no negative values and a slower decrease of R% over time (see Supporting Information). Thus, samples concentrated in PE presented higher initial R% values that decreased slowly over time, while samples containing low PE quantities presented a large range of R% values before 52 days (Figure 8). This may be particularly interesting for ink dating, as even an ink containing low PE may yield a high R% value when young, while no conclusion could be drawn using only the PE quantity.

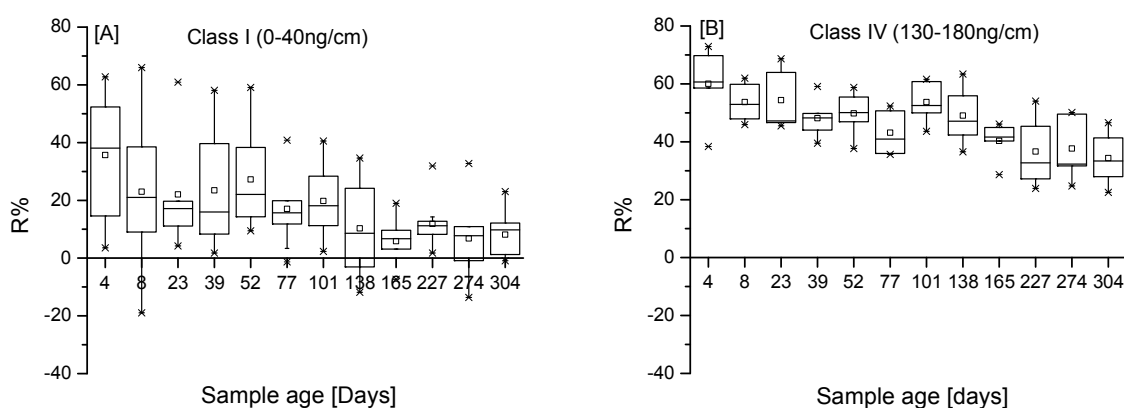


Figure 14 : Boxplot of the R% values as a function of time: A. ink specimen presenting 0-40ng/cm PE at time t= 4days, B. ink specimen presenting class of 120-180ng/cm PE at time t= 4days.

While R% values showed larger RSD than those obtained for PE quantities, their decrease over time was slower, potentially allowing a better chance to differentiate alternative hypotheses about the age of inks entries. Thus, 30% of the R% values for sample younger than 304 days were above 47% (i.e., the maximal R% value obtained at 304 days) indicating globally better feasibility than for PE quantities

### 3.2.3 PE DIFFERENCE DUE TO ARTIFICIAL AGING $R_{NORM}$

The PE quantity difference ( $R_{NORM}$ ) between the natural ( $PE_n$ ) and heated ( $PE_h$ ) sample was also considered (Eq. 6).  $PE_h$  is supposed to represent the quantity of PE when the ageing stops (i.e., level-off values) [6, 47]. It is obtained by artificially aging the samples through heating. Thus, calculation of  $R_{NORM}$  values using  $PE_h$  should allow aligning the ageing curve on the same ordinate by eliminating  $AP_0$  of equation 8. The resulting ageing curves should tend to 0 when the ageing stops. This process could be compared to a scaling of the ageing curves. However, the heating step did not exactly yielded the level-off value and was shown to be dependent of the ink formulation and age [25]. Indeed,  $AP_0$  values above zero were encountered.

Observed differences over time were more marked for  $R_{NORM}$  than R% values (see Figure 9). Negative values down to - 6 ng were also obtained even for young ink samples (Figure 9A and B). The  $R_{NORM}$  values at 4 days were comprised between 1 and 107 ng and decreased to a range from -3 to 19 ng at 304 days, namely a decrease of 88 ng between the highest  $R_{NORM}$  values of both ages. In comparison to the R%-parameter (Eq. 4),  $R_{NORM}$  showed a distinct ageing effect on the values. The RSD value ranged between 84% at 4 days and 127% at 304 days.

The mean  $R_{NORM}$  values showed a decreasing tendency as a function of time that was modelled using a double exponential ( $R^2 = 0.98$ , Figure 9C). The curve kept decreasing slightly over the measured time range with no clear level-off after 304 days. The variance also decreased exponentially as a function of time. It could be modelled with a single exponential decay ( $R^2$  of 0.94, Figure 9D). The latter tended to level-off after 200 days (Figure 9D) which indicated that the variance for samples older than 304 days would be close to level-off values.

### Annexe 3

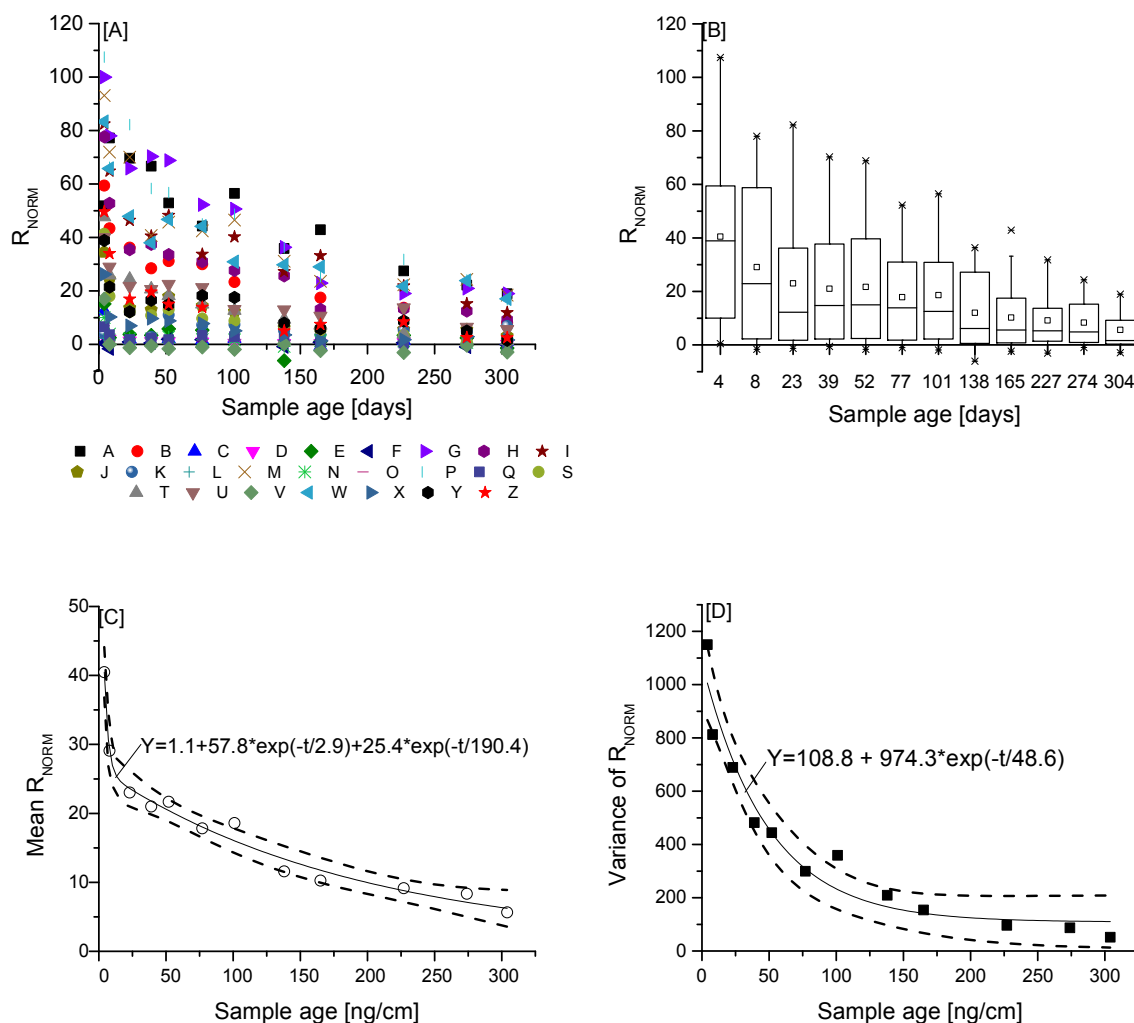


Figure 15 : Difference of quantity of PE in function of time ( $R_{NORM}$ ); A. data of 25 inks, B. boxplots C. Mean of the  $R_{NORM}$  for each age; D. Variance for each age.

The “initial” quantity of PE had an effect on the  $R_{NORM}$  values. For sample containing low initial PE quantities (class I),  $R_{NORM}$  values never exceeded 12 ng/cm and did not decrease very much after 8 days (Figure 10A). For highly concentrated samples (class IV), a constant decrease was observed as a function of time until 304 days (Figure 10B). Class II presented a large initial decrease slowing down around 23 days, while class III decreased steadily up to 274 days (see supporting information).

$R_{NORM}$  values were highly correlated with PE quantities ( $R^2=0.95$ , Table 2) and less to R% values ( $R^2=0.67$ , Table 2).

The  $R_{NORM}$  parameter presented a strong decrease over the studied time range providing a good potential for ink dating. Moreover, 38 % of  $R_{NORM}$ -values for sample younger than 304 days were above 19 ng (i.e., the maximal  $R_{NORM}$ -value obtained at 304 days). This number indicated that potentially R-

$R_{NORM}$  could lead to a higher success rate than PE (15%) and R% (30%) to estimate ink age over a one year interval.

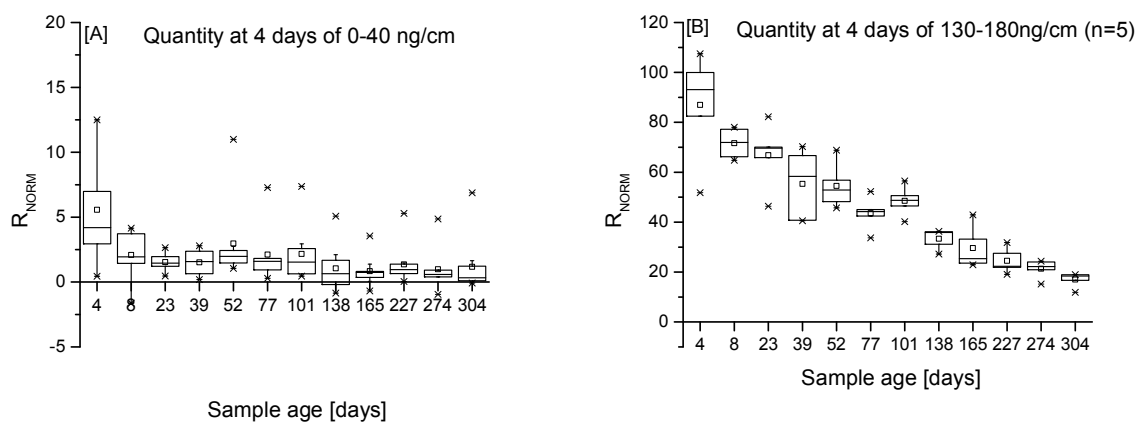


Figure 16 : Boxplot of the  $R_{NORM}$  values as a function of time: A. ink specimen presenting 0-40ng/cm PE at time  $t=4$ days, B. ink specimen presenting class of 120-180ng/cm PE at time  $t=4$ days.

### 3.2.4 SOLVENT LOSS RATIO USING 1 MONTH NATURAL AGEING - NR%

A possible alternative to the use of artificial ageing is natural ageing of the sample over a defined period of time [20, 24]. Thus, solvent loss ratios were also calculated after letting samples age naturally during 1 month (parameter NR% in Eq. 7). The questioned ink entry would then be first sampled and analysed at the time the document is received by the laboratory ( $PE_{t0}$ ) and again 30 days later ( $PE_{t30}$ ). The questioned document should be stored in the same storage conditions than the ink reference population to yield comparable ageing conditions (e.g. in a folder in an air conditioned laboratory with no direct sunlight and air flow).

NR% values at  $t=4-34$  days varied between -12 and 76% and decreased rapidly between -18 to 20% after  $t=274-304$  days (Figure 11A and B). However, large variations were encountered and values were lower at  $t=50-80$  days than later (e.g. at  $t=227-274$  days, values up to 52% were measured). The resulting RSD were similar to those obtained for R% and also increased over time: 44% for 4-39 days and up to 292% at 274-304 days. Negative values were more frequently encountered and for almost all measured inks. This can be explained by the very small difference induced by natural ageing over 1 month. The measured loss was significant only for very young samples, i.e. under 2 weeks. Longer natural ageing would probably be necessary to obtain useful results for older samples, thus considerably increasing the time needed to estimate the age of ink entries using this parameter.

The mean NR% was plotted as a function of the age of ink entries. The resulting figure showed a large dispersal of values (Figure 11 C). A single exponential regression was applied and a pearson correlation

### Annexe 3

of 0.66 was obtained. Similarly to R%, the variance showed no tendencies and the mean value was  $166 \pm 85\%$  (Figure 11 D).

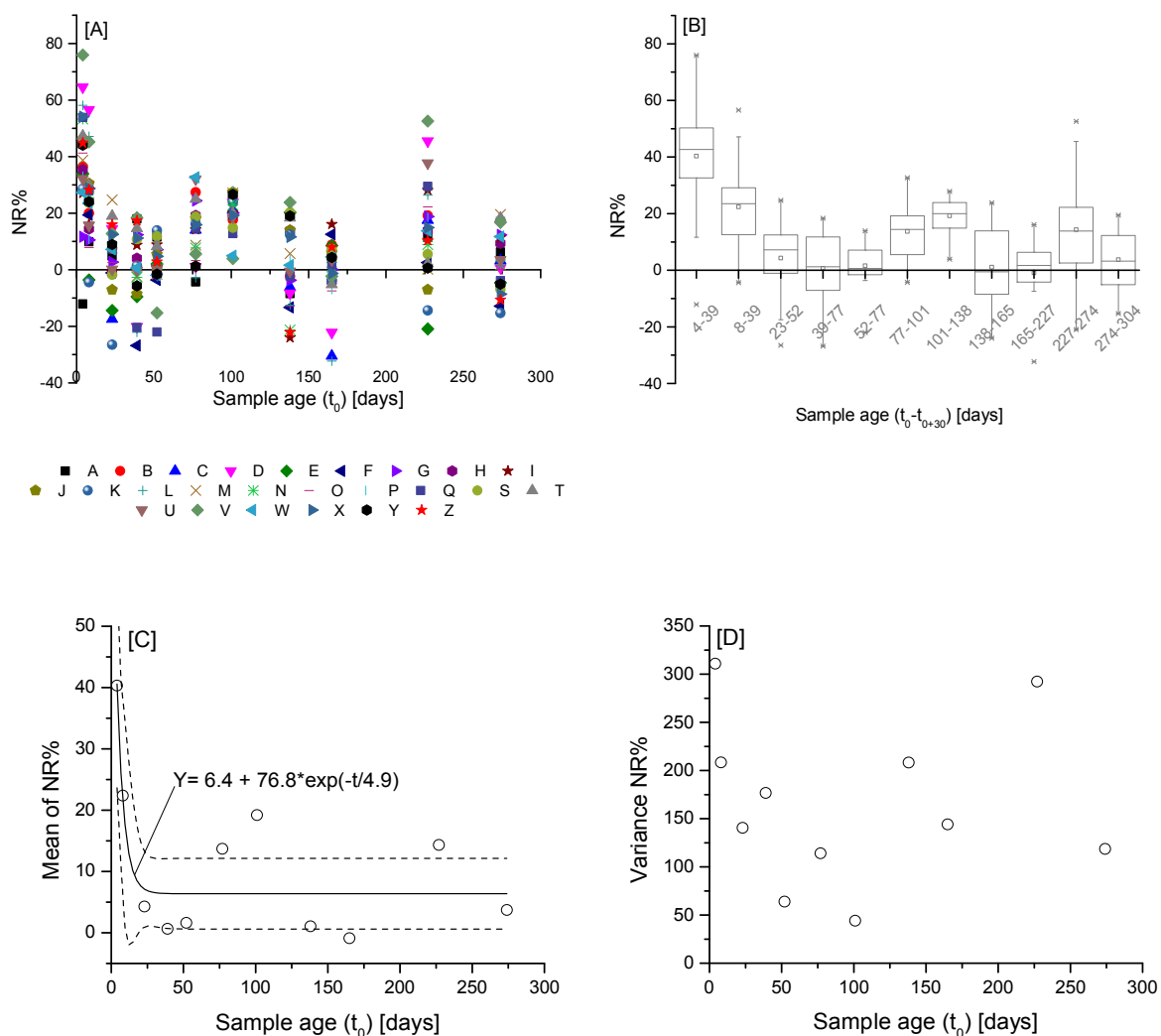


Figure 17 : Percentage of evaporation in one months as a function of time (R); A. data of 25 inks, B. boxplots C. Mean of the NR% for each age; D. Variance for each age.

By evaluating the data as a function of the quantity of PE (class I to IV), it was shown that samples of all classes presented scattered values over the ages and no significant tendencies could be observed as a function of time after one week (Figure 12). Moreover, NR% values were not correlated with the previously studied ageing parameters. Indeed, obtained Pearson's correlation values were close to 0 (Table 2).

NR% allowed seeing an ageing only for a few days old samples, showing a potential only to date very young inks. Moreover, the variability observed for old samples (older than 23 days) make it difficult to reliably discriminate between older samples. In fact, only 3% of the ink samples younger than 227 days

possessed a NR%-value above 53% (highest value obtained for 227-274 days interval). This is much less than for PE quantity (15%), R% (30%) and  $R_{NORM}$  (38%).

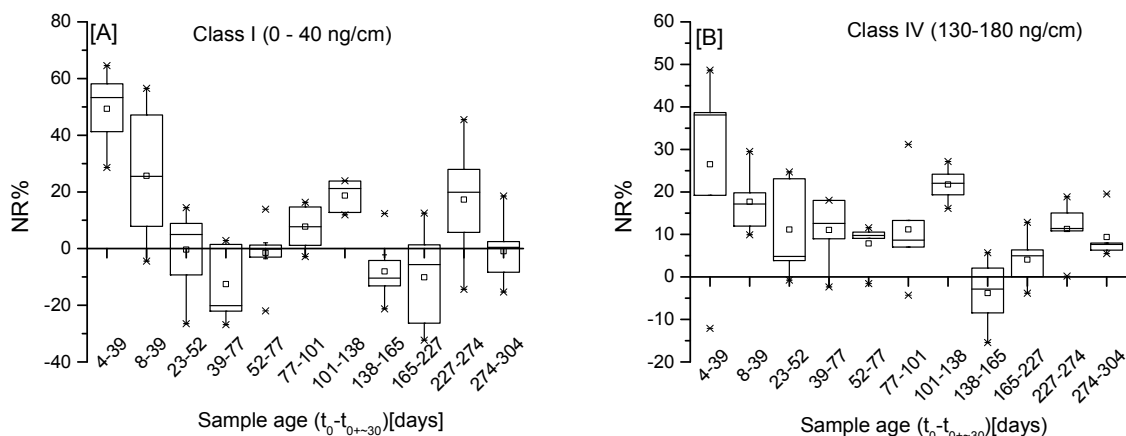
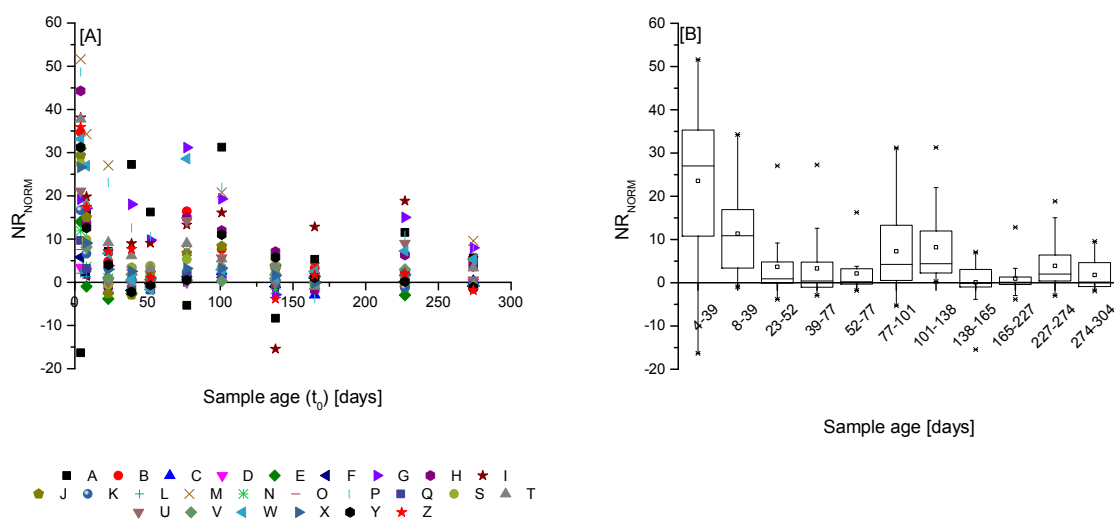


Figure 18 : Boxplot of the NR%-values as a function of time: A. ink specimen presenting 0-40ng/cm PE at time  $t=4$ days, B. ink specimen presenting class of 120-180ng/cm PE at time  $t=4$ days.

### 3.2.5 PE QUANTITY DIFFERENCE DUE TO NATURAL AGING (NR<sub>NORM</sub>)

Similarly to  $R_{NORM}$ , the difference between the quantity of PE at  $t=0$  and the quantity in the ink entry 1 month later was calculated (parameter  $NR_{NORM}$ , Eq 8).

At 4-34 days,  $NR_{NORM}$  between -16 and 52 were recovered (RSD = 70%). They decreased between -2 to 10 ng/cm at 274-304 days (RSD 192%) (Figure 13A and B). Comparably to NR%, values were very variable over time. For example, values obtained for ink A went from 16 ng/cm for 52-77 days-old sample, to -5 ng/cm at 77-101days-old samples and again 31 ng/cm for 101-138 days-samples (Figure 13A). Despite this high variability (see more particularly age of 77-101 and 101-138 days in Figure 13B), the  $NR_{NORM}$  parameter was globally decreasing over time.



### Annexe 3

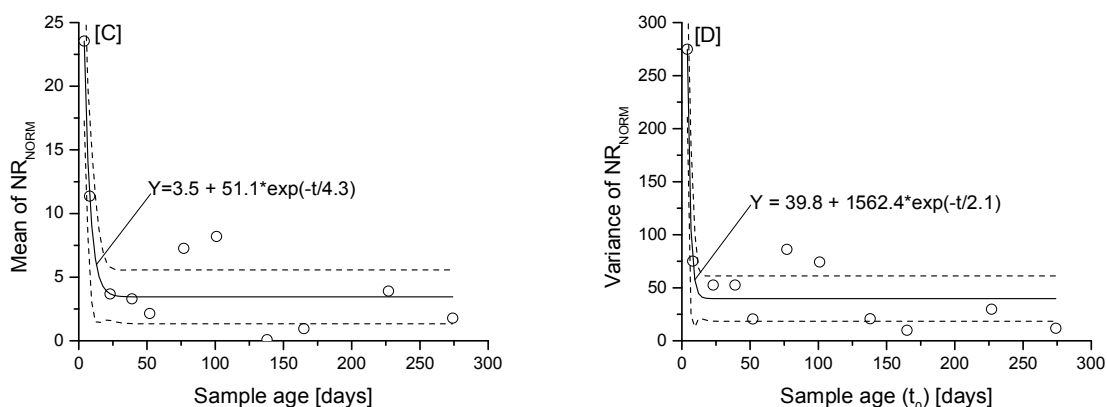


Figure 19 : Difference between the initial quantity of PE and 1 months old sample a function of time (R); A. data of 25 inks, B. boxplots C. Mean of the NR<sub>NORM</sub> for each age; D. Variance for each age.

The mean NR<sub>NORM</sub> plot showed similar spreading than the NR% plot (see Figure 13C). A  $R^2$  value of 0.84 was obtained for the model. While better than for NR%, it remains low compared to the  $R_{NORM}$  (0.98). The variance also showed a decreasing tendency as a function of time and a single exponential decay regression was applied with a  $R^2$  of 0.86 (Figure 13D). Both the mean and variance levelled off after 23 days and values scattering increased. Similarly to NR%, this indicates that dating inks over 23 days might be problematic using NR<sub>NORM</sub>.

The effect of the PE quantity at 4 days showed that higher PE quantities (class I) yielded higher NR<sub>NORM</sub> values, similarly to the  $R_{NORM}$  parameter. In opposition to RN% values, low PE quantities were less problematic and yielded less negative values inks from class IV (130-180ng/cm). For all classes, the values obtained for 4-days-old samples were significantly different from the other ages (Figure 14 A and B).

The NR<sub>NORM</sub> results showed that parameters based on 1 month natural ageing (including NR%) only yield interesting results for very young inks compared to older ones (i.e., 4-8 days vs 23-274 days). After a few days, results scatter too much to allow discrimination between different ages and no conclusions on the age can be inferred anymore. Thus, their potential to age an ink entry in practical cases is significantly lower compared to the previously studied ageing parameters.

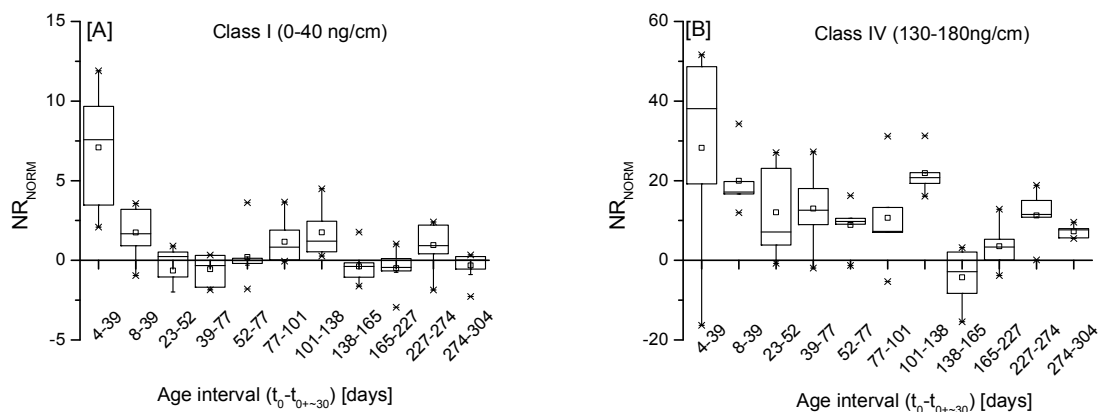


Figure 14 : Boxplot of the  $NR_{NORM}$ -values as a function of time: A. ink specimen presenting 0-40ng/cm PE at time  $t = 4$ days, B. ink specimen presenting class of 120-180ng/cm PE at time  $t = 4$ days.

### 3.2.6 RELATIVE PEAK AREA (RPA)

Previous studies proposed the use of RPA as an alternative ageing parameter in order to normalise obtained PE quantities and reduce sample variability. The ratio is calculated between PE as nominator and other ink compounds as denominator. While some studies used dyes as “stable” compounds generally by analysing them with another chromatographic or spectroscopic methods [10, 14, 23, 29, 32, 48], other proposed the use of ink volatile compounds such as PA, BA or DMCH as denominator [6, 14, 25, 27]. Little data was previously published on the potential of RPA values to date inks. Thus, such ratios must be tested in order to evaluate their reliability and actual potential. In fact, the most complicated task is to target compounds that are present in a majority of ink compositions and offer reproducible tendencies over time for unknown inks (i.e., all investigated inks).

Thus, only compounds found in approximately one quarter of the studied ink population were selected as possible candidates to calculate RPA values. In addition, only compounds found in quantities above the LOQ were considered. The most frequent compound was BA found in 88% of the inks (Table 1), followed by PEE found in 60% of the inks. DPA (40%), MK (32%) and EEE (24%) were also selected (Table 1). PA and DMCH, previously proposed for RPA calculation [25, 48], were found in only 20% of the selected ink population. The occurrence of other volatile compounds was also considered too low.

The behaviours of the selected compounds were studied over time. Thus, a slope trend test was applied on the obtained values normalised to the IS between 23 days to 304 days. The 4 and 8 days values were excluded because most volatile compounds present a trend during the first few days [25]. The selected compounds proved to have different behaviours depending on the ink composition. While BA, EEE, DPA and MK were generally stable in a majority of inks, PEE showed decreasing tendencies for a majority of inks. Thus, the stability of these compounds over time was not guaranteed for all inks. While it might be better to select “stable” compounds for normalisation, the use of RPA is



### Annexe 3

also possible using decreasing compounds, however there is a risk to reach a state where the compound is not measurable any more (i.e. amount below the LoQ). The resulting RPA values will combine the ageing behaviours of the different compounds to define new variables.

Among the 22 inks containing BA, 9 yielded a BA quantity under the LoQ after 23 days. Two reached the LoQ after 52 and 77 days (Ink M and Z respectively) preventing from using this RPA on the whole time interval considered. 11 inks presented sufficient amount over the whole time range. For these inks, the RPA presented values between 0.4 and 14.8 at 4 days and between 0.2 to 9.4 at 304 days, showing a slight decrease (Figure 15A). The resulting ageing curves did not all follow an exponential decrease and the data spreading was relatively high, especially for ink I.

The calculation of RPA using PEE was possible for 15 inks, but it did not systematically show descending trends. Values ranged between 0.9 and 3.6 at 4 days and between 1.0 and 7.4 at  $t = 304$  days (Figure 15B). Amongst the 15 inks, 6 presented an ascending trend (Inks E, K, N, O, Q and S) and their slope increased with the samples age. These ink samples actually contained low PEE amounts. These results were problematic as they show no real universal ageing trend. Only monotonic trends can be considered in ink dating, especially if the values are directly compared (for example with a threshold value).

RPA(PE/DPA) could be applied on 12 inks and the RPA values generally showed descending ageing curves (Figure 15C). However, an ascending trend was detected for ink N, this was principally due to the decrease of the amount of DPA in this ink samples over time (Figure 15C). Moreover, among the 12 inks, 3 were not measurable over the whole time range (inks K, O, S). Values ranged from 1.9 to 23.5 at 4 days and decreased to 2.9 to 5.5 at 304 days. Comparatively to RPA(PE/PEE), this RPA was also problematic.

RPA (PE/EEE) yielded 6 descending ageing curves (Figure 15D). The ageing curves did not all follow exponential regression as inks W and M presented more linear trends. Values between 0.4 and 45.3 were observed at 4 days, while values between 0.2 and 9.4 were obtained at 304 days. Ink H presented very high values because it contained very low amount of EEE and in fact this amount was under the LoQ limit at 304 days preventing from having a value for this age.

Finally, the calculated RPA (PE/MK) was highly variable as a function of time (Figure 15E). In fact, no significant trend was observed between 23 and 304 days for the 11 inks containing MK. The values at 4 days ranged between 0.3 and 15.0, and reached from 0.2 to 9.8 at 304 days. MK is a degradation product of a dye frequently contained in ballpoint inks. Thus, its increase in the sample due to the dye degradation cannot be excluded over time [49]. This RPA was judged to be inappropriate as ageing parameter.

The determination of RPAs was ultimately a complicated task. Indeed, for each ink, potential target compounds must be found in sufficient quantity and over the whole time range, however, several RPA were calculable only during a small time range for certain inks. The resulting ageing curve must be monotonic, while some RPA showed ascending as well as descending trends. Finally, the selected RPA were applicable at most to 36% of the population inks if the whole time range was considered (PE/BA) that can hardly be compared to a universal ageing parameter.

As different RPAs had to be calculated for each ink, one possibility to increase feasibility and comparability could be to combine different ink compounds in the denominator of the RPA. This combination would work as a sum of the target component present in the ink. If one is missing then the sum is calculated with the other target compounds present. Thus, several new RPA were calculated considering at first the sum of all 6 target compounds (i.e PE, PEE, BA, EEE, DPA and MK). However, using PEE in the sum yielded again ascending trends and the use of MK brought too much variability preventing the observation of any trends. These two compounds were thus removed. The most promising RPA calculation summed BA, DPA and EEE:  $PE/(BA+DPA+EEE)$ . It could be calculated on 18 inks (72% of the reference population). Among them, 2 inks were not measurable over the whole time range (inks K and O). Moreover, ink K showed an ascending trends before reaching the LoQ ( $t=77$  days). With this exception, descending ageing trends were observed for 16 inks (64%). Values between 0.1 and 45.2 for 4 days-old samples and between 0.1 and 3.8 for 304 days-old were obtained. Ink H showed very high values and did not present a RPA value at 304 days because the only compound used as denominator reached the LoQ. Thus, while using several ink compounds in the calculation allowed the calculations of an RPA ageing parameter for 16 inks, problems remained in the comparison of the results between inks (inks H and K would yield problem in the interpretation of the results).

Annexe 3

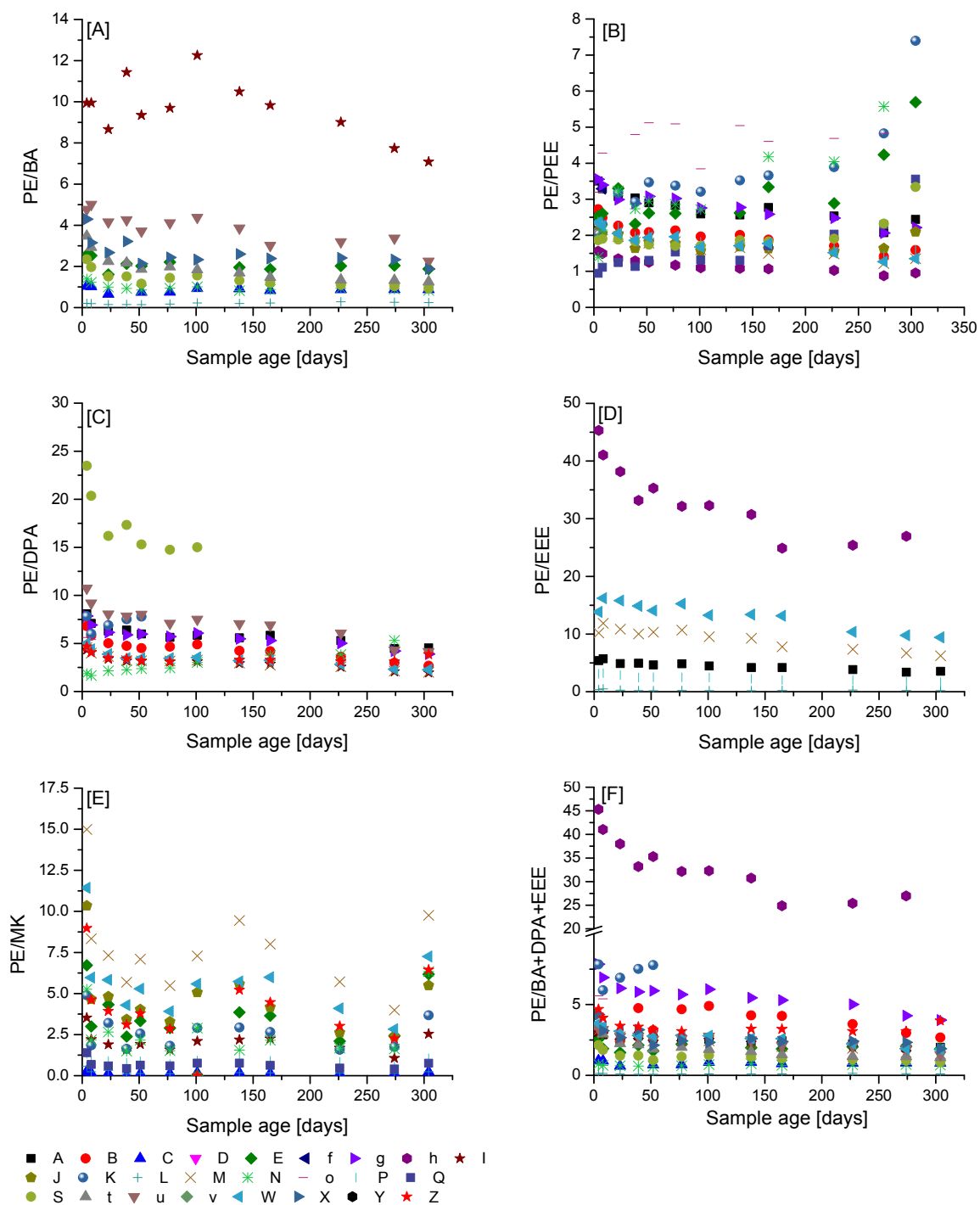


Figure 15 : Ageing curve of the resulting RPA, [A] PE/BA; [B] PE/PEE; [C] PE/DPA; [D] PE/EEE; [E] PE/MK; [F] PE/(BA+DPA+EEE)

The use of RPA previously found promising in the literature proved to be difficult to implement on a larger ink population. Most compounds detected using GC/MS are volatile and thus, showed changing behaviours as a function of time and ink composition. While interesting in terms of normalisation, it might be difficult to implement as ageing parameters to estimate the age of an ink entry. This ageing parameter was thus not considered for the interpretation in part 2 of this article.

### 3.2.7 SOLVENT LOSS RATIO CALCULATED USING RPA R%\*

It was previously proposed to calculate an alternative solvent loss ratio, called R%\*, using RPA values [25]. RPA ( $PE/(BA+DPA+EEE)$ ) seemed interesting compared to other tested RPAs. Thus, it was used to evaluate and calculate an alternative R%\* ageing parameter for 16 inks.

Values of R%\* ranged between -19% and 67% for 4 days samples (RSD = 42%) and decreased to -70% - 45% at 304 days (RSD= 148%) (Figures 15 A and B). The values were actually comparable to the one obtained for the original R% (see Figure 5). Again negative values were found for ink Z and K. These inks only possessed DPA in their denominator and for both inks, the DPA values presented significant differences between the natural and heated samples. This indicated that similarly to PE, DPA quantities were influenced by artificial ageing.

The mean R%\* and variance were also calculated on the whole population (Figure 16 C and D). The mean was best modelled using a single exponential decay regression, but the correlation coefficient was relatively lower than for R% ( $R^2=0.78$  and  $0.87$  respectively). Again, the variance did not show any clear trend and was modelled with a constant at  $451 \pm 174$ , namely slightly above the variance of R% (Figure 16D).

In contrary to previous results [24], R%\* results did not show significant improvements in comparison to R% values in terms of reproducibility and showed no correlation with other parameters (Table 2). It is additionally much more complicated to implement than other solvent loss ratios as it cannot be calculated for all inks.

Annexe 3

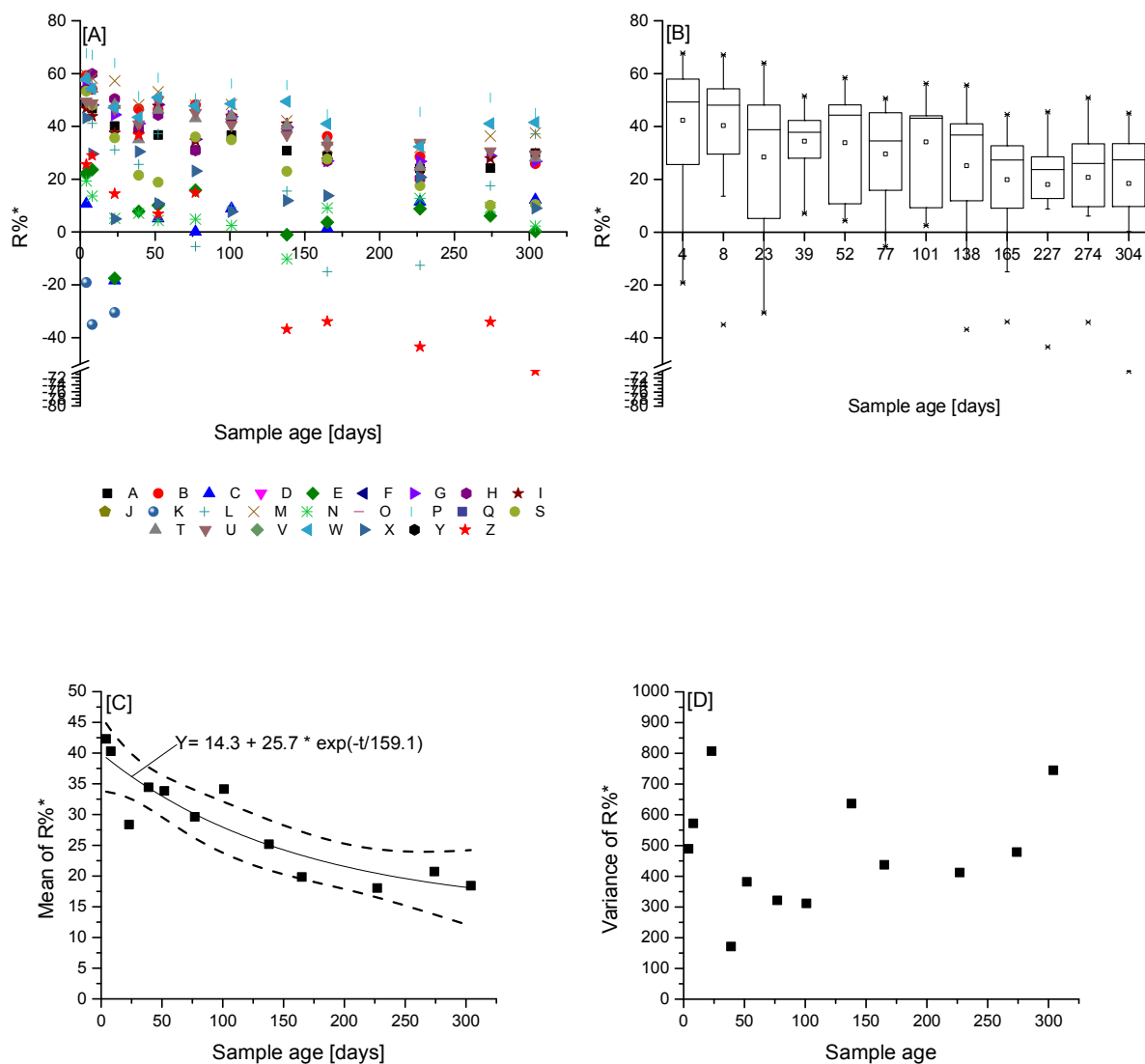


Figure 16 : Solvent loss ratio calculated with the RPA (PE/(BA+DPA+EEE) (R%\*) values as a function of time in days: A. data of 25 inks, distribution of values given by the boxplots C. Mean R%\* value; D. R%\* variance.

#### 4 Conclusion

This paper presented the ageing curves obtained from 25 ballpoint pen entries over one year. Seven ageing parameters were calculated, among these, four were previously proposed in the literature:

- 1) the phenoxyethanol quantity (PE)
- 2) the solvent loss ratio based on artificial aging (R%)
- 3) the solvent loss based on artificial aging ( $R_{\text{NORM}}$ )
- 4) the solvent loss ratio based on natural aging (NR%)
- 5) the solvent loss based on natural aging ( $NR_{\text{NORM}}$ )
- 6) the relative peak areas between compounds (RPA)
- 7) the solvent loss ratio based on RPA and artificial ageing (R%\*)

The results showed that all ageing parameters were significantly influenced by the ink composition and a wide range of values were obtained for each parameter over the studied time range. The ageing parameters using PE and artificial ageing in their calculation (PE quantity, R%, R%\* and  $R_{\text{NORM}}$ ) presented a descending trend over the whole time range, demonstrating their potential to date a document created a few weeks to a few months before the analyses. The PE quantity and  $R_{\text{NORM}}$  ageing curves distributions were highly correlated and influenced by inks containing a high concentration of PE (Class III and IV). Thus, these two parameters would mainly work to date younger inks up to a few weeks. From the two,  $R_{\text{NORM}}$  showed the strongest differences between young and old samples and is thus more promising to estimate the age of ink entries of unknown origin.

The solvent loss ratio R% was less influenced by inks initially containing few PE, presenting the advantage of being able to discriminate young inks from older ones even for low initial PE concentration (class I and II) in contrary to the PE quantity and  $R_{\text{NORM}}$ . However, it showed a higher variability particularly for older samples. The R%\*, previously proposed as an alternative to the R%, showed no real improvement in this study and will not be considered in the second part.

The use of natural ageing instead of artificial ageing in the calculation of ageing parameters (NR% and  $NR_{\text{NORM}}$ ) tended to give interesting results only for very young inks (i.e., under one week). After that, it presented a very high variability and no more distinctive trends. Such parameters would thus be effective only on very recent documents (i.e. a few days) and will thus rarely be implementable in practice.

Finally, the calculation of RPA, proposed as a promising alternative to the calculation of the PE quantity proved to be quite difficult to implement on a larger collection of inks. Few identified compounds were

present in more than a quarter of the population and in sufficient concentrations over the whole time range: Benzyl alcohol (BA), Phenoxyethoxyethanol (PEE), Diphenylamine (DPA), Ethoxythoxyethanol (EEE) and Michler Ketone (MK). This yielded very different values between inks and even, to some extent, ascending trends. While such normalisation procedures are current in forensic science, it seemed quite problematic to implement for ink dating, due to the high variability of ink formulations. A multivariate approach based on several compounds from the inks present a nice alternative for interpretation purpose. Further studies should be carried out on a larger number of inks to properly evaluate its potential.

The second part of this article will focus on the development and evaluation of interpretation models allowing the production of evidence from the analytical results in a legal perspective. The most promising ageing parameters, as evaluated in this study, will be considered: the PE quantity, the  $R_{\text{NORM}}$  and the R%.

## **5 Acknowledgments**

The authors wish to thank Dr. J. Bügler and Ms A. Linder from the Landeskriminalamt of Munich for sharing their collection of ballpoint pen inks as well as for their precious help and availability.

The authors also wish to thank the Swiss National foundation for its support in the frame of this research (n°PP00P1\_123358 and PP00P1\_150742).

## 6 References

- [1] R.L. Brunelle, K.R. Crawford, *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink*, Charles C. Thomas Publisher, Ltd., Springfield, (2003).
- [2] R.L. Brunelle, R.W. Reed, *The Dating of Inks*, in: C.C. Thomas (Ed.) *Forensic Examination of Ink and Paper*, Springfield, 1984, pp. 124-137.
- [3] M. Ezcurra, J.M.G. Góngora, I. Maguregui, R. Alonso, *Analytical methods for dating modern writing instrument ink on paper*, *Forensic Sci. Int.*, 197 (2010) 1-20.
- [4] C. Weyermann, *Dating a Document*, in: M.A.e.J. A. (Ed.) *Encyclopedia of forensic sciences*, Wiley & sons, chichester, 2009, pp. 684-692.
- [5] V.N. Aginsky, *Ink aging testing-Do preceding indentation examinations affect ink aging parameters*, *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners*, 17 (2014) 49-63.
- [6] V. Aginsky, *Dating and characterizing writing, stamp, pad, and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry*, *International Journal of Forensic Document examiners*, 2 (1996) 103-116.
- [7] J.H. Bugler, H. Buchner, A. Dallmayer, *Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry*, *J. Forensic Sci.*, 53 (2008) 982-988.
- [8] M. Gaudreau, V. Aginsky, *Essentials of the solvent loss ratio method*, in: 68th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE), Victoria, USA, 2010.
- [9] M. Gaudreau, L. Brazeau, *Ink dating, a solvent loss ratio method*, in: 6th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners, San Diego, California, 2002.
- [10] D. Kirsch, P. Seiler, B. Anheier, F. Koehler, *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.
- [11] A. Hahn, P. Seiler, F. Koehler, D. Kirsch, *Ink Dating by Solvents, Resins and Binders*, in: The 72nd Annual General Meeting of the American Society of Questioned Document Examiners, 2014.
- [12] C. Weyermann, J. Almog, J. Bügler, A.A. Cantu, *Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework*, *Forensic Sci. Int.*, 210 (2011) 52-62.
- [13] F.T. Peters, O.H. Drummer, F. Musshoff, *Validation of new methods*, *Forensic Sci. Int.*, 165 (2007) 216-224.
- [14] V.N. Aginsky, *Some new ideas for dating ballpoint inks-a feasibility study* *J. Forensic Sci.*, 38 (1993) 1134-1150.
- [15] V.N. Aginsky, *Current Methods for Dating Ink On Document*, in: 60th annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiner, San Diego, 2002.
- [16] V.N. Aginsky, *Current Methods for Dating Ink on Documents*, in: 65th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners, Boulder, Colorado, 2007.



- [17] J. Andrasko, Ink Dating Using SPME and Methanol Extraction, in: 3rd meeting of the European Network of Forensic Science Institutes, Istanbul, 2003.
- [18] J. Andrasko, Some Examples of Applications of a Microthermal Desorption Device in the Forensic Laboratory, *J. Forensic Sci.*, 54 (2009) 1055-1058.
- [19] L. Brazeau, M. Gaudreau, Ballpoint pen inks: The quantitative analysis of ink solvents on paper by solid-phase microextraction, *J. Forensic Sci.*, 52 (2007) 209-215.
- [20] J.H. Bügler, Method validation for age determination of ballpoint inks, in: i. ENFSI (Ed.) 5th Annual Conference of the European Document Experts Working Group (EDEWG), Bunratty, Ireland, 2008.
- [21] M. Ezcurra, J.M.G. Góngora, I. Maguregui, R. Alonso, 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*, 13 (2010) 9-14.
- [22] M. Ezcurra, I. Velasco, J.M.G. Góngora, I. Maguregui, R. Alonso, Analysis of bic crystal medium ball point pen inks, *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners*, 12 (2009) 57-68.
- [23] D. Kirsch, V. Guillou, B. Anheier, P. Seiler, F. Köhler, Different analytical methods of dating ball point ink entries, in: in: ENFSI, 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) conference, Dubrovnik, Croatia, 2010.
- [24] A. Koenig, J. Bügler, D. Kirsch, F. Köhler, C. Weyermann, Ink dating using thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories, *J. Forensic Sci.*, 60 (2015) S152-S161.
- [25] A. Koenig, S. Magnolon, C. Weyermann, A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS, *Forensic Sci. Int.*, 252 (2015) 93-106.
- [26] S. Locicero, L. Dujourdy, W. Mazzella, P. Margot, E. Lock, Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS, *Sci. Justice*, 44 (2004) 165-171.
- [27] L.F. Stewart, Ballpoint ink age determination by volatile component comparison - a preliminary study, *J. Forensic Sci.*, 30 (1985) 405-411.
- [28] X.-F. Wang, J. Yu, M.-X. Xie, Y.-T. Yao, J. Han, Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography, *Forensic Sci. Int.*, 180 (2008) 43-49.
- [29] Y. Wang, L. Yao, P. Zhao, J. Wang, Y. Wang, Determination of the Writing Age of Blue Ballpoint Ink by Gas Chromatography, *Chinese Journal of Chromatography*, 23 (2005) 202-204.
- [30] Y. Wang, L. Yao, P. Zhao, J. Wang, Y. Wang, Determining the relative age of blue ballpoint ink by gas chromatography, *Frontiers of Chemistry in China*, 1 (2006) 223-226.
- [31] C. Weyermann, D. Kirsch, C. Costa-Vera, B. Spengler, A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper, *Forensic Sci. Int.*, 168 (2007) 119-127.

- [32] Y. Xu, J. Wang, L. Yao, Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV-vis spectrophotometer, *Forensic Sci. Int.*, 162 (2006) 140-143.
- [33] J. Andrasko, A simple microthermal desorption device, *J. Forensic Sci.*, 51 (2006) 925-928.
- [34] A. Girod, R. Ramotowski, S. Lambrechts, P. Misriela, M. Aalders, C. Weyermann, Fingermark age determinations: Legal considerations, review of the literature and practical propositions, *Forensic Sci. Int.*, 262 212-226.
- [35] J.H. Bügler, M. Graydon, B. Ostrum, The practical use of the Munich ink reference collection in daily casework, in: 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) Conference, Dubrovnik, Croatia, 2010.
- [36] J.H. Bügler, H. Buchner, A. Dallmayer, Age Determination of Ballpoint Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry, in: ASQDE (Ed.) 63 rd Annual Conference of the American Society for Questioned Document Examination (ASQDE), Montréal, Canada, 2005.
- [37] J.H. Bügler, H. Buchner, A. Dallmayer, Age Determination of Ballpoint Pen Inks, in: I. ENFSI (Ed.) 4th Conference of the European Document Examiners Working Group (EDEWG), The Hague, Netherlands, 2006.
- [38] A. Koenig, J. Bügler, D. Kirsch, F. Köhler, C. Weyermann, Ink dating using thermal desorption and gas chromatography / mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories, *J. Forensic Sci.*, In press (2014).
- [39] J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry fifth edition*, Pearson Education Limited, Harlow, 2005.
- [40] D.M. Grim, J. Siegel, J. Allison, Does ink age inside of a pen cartridge?, *J. Forensic Sci.*, 47 (2002) 1294-1297.
- [41] A.A. Cantu, A study of evaporation of a solvent from a solution-Application to writing ink aging, *Forensic Sci. Int.*, 219 (2012) 119-128.
- [42] A.A. Cantú, Evaporation of a non-ideal solution and its application to writing ink aging, *Forensic Sci. Int.*, 247 (2015) 69-78.
- [43] J.H. Bugler, H. Buchner, A. Dallmayer, Characterization of ballpoint pen inks by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Forensic Sci.*, 50 (2005) 1209-1214.
- [44] G.M. LaPorte, J.D. Wilson, A.A. Cantu, S.A. Mancke, S.L. Fortunato, The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry-relevance to ink dating, *J. Forensic Sci.*, 49 (2004) 155-159.
- [45] C. Weyermann, Mass spectrometric investigation of aging processes of ballpoint ink for the examination of questioned documents [dissertation], in: Faculty of biology and chemistry, Justus-Liebig-University, Giessen, 2005, pp. 204.

### Annexe 3

- [46] D. Confortin, H. Neevel, M. Brustolon, L. Franco, A.J. Kettelarij, R.M. Williams, M.R. Van Bommel, Crystal violet: Study of the photo-fading of an early synthetic dye in aqueous solution and on paper with HPLC-PDA, LC-MS and FORS, *Journal of Physics: Conference Series*, 231 (2010).
- [47] V.N. Aginsky, Accelerated Aging- Its Use in Methods for Dating Ink, *International Journal of Forensic Document examiners*, 2 (1996) 179-181.
- [48] V. Aginsky, Determination of the age of ballpoint pen ink by gas and densitometric thin-layer chromatography, *J. Chromatogr. A*, 678 (1994) 119-125.
- [49] C. Weyermann, D. Kirsch, C.C. Vera, B. Spengler, Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods, *J. Forensic Sci.*, 54 (2009) 339-345.

## **Annexe 4**

Koenig, A. and C. Weyermann, Ink dating part 2 : Interpretation of results in a legal perspective, Science & Justice, 2017, In press

### **Ink dating part 2 : Interpretation of results in a legal perspective**

Agnès Koenig<sup>1</sup>, Céline Weyermann<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ecole des Sciences Criminelles, Université de Lausanne, Batochime 1015 Lausanne-Dorigny, Switzerland

Corresponding author: Agnès Koenig ([agnes.koenig@unil.ch](mailto:agnes.koenig@unil.ch))

**Abstract:**

The development of an ink dating method requires an important investment of resources in order to step from the monitoring of ink ageing on paper to the determination of the actual age of a questioned ink entry. This article aimed at developing and evaluating the potential of three interpretation models to date ink entries in a legal perspective: (1) **the threshold model** comparing analytical results to tabulated values in order to determine the maximal possible age of an ink entry, (2) **the trend tests** that focusing on the “ageing status” of an ink entry, and (3) **the likelihood ratio calculation** comparing the probabilities to observe the results under at least two alternative hypotheses. This is the first report showing ink dating interpretation results on a ballpoint be ink reference population.

In the first part of this paper three ageing parameters were selected as promising from the population of 25 ink entries aged during 4 to 304 days: the quantity of phenoxyethanol (PE), the difference between the PE quantities contained in a naturally aged sample and an artificially aged sample ( $R_{NORM}$ ) and the solvent loss ratio (R%). In the current part, each model was tested using the three selected ageing parameters. Results showed that threshold definitions remains a simple model easily applicable in practice, but that the risk of false positive cannot be completely avoided without reducing significantly the feasibility of the ink dating approaches. The trend tests from the literature showed unreliable results and an alternative had to be developed yielding encouraging results. The likelihood ratio calculation introduced a degree of certainty to the ink dating conclusion in comparison to the threshold approach. The proposed remain quite simple to apply in practice, but should be further developed in order to yield reliable results in practice.

**Keyword:** Questioned document; ink dating; interpretation model; threshold; trend tests; likelihood ratio.

## 1 Introduction

The interpretation of ink dating results remains a difficult task. Indeed, once the analytical part is properly optimised and validated, a second stage consists in the development and evaluation of an adequate interpretation model in order to estimate the age of a questioned ink. The importance and complexity of this step should not be underestimated. Interpretation is highly dependent on the ink ageing processes. Practical constraints such as encountered in real caseworks should also be taken into account and an important limitation lies in the fact that the “source” ink or pen is almost never known in practical cases. Thus, interpretation models must be built from the knowledge of the ageing behaviour of a representative ink reference population [1-5]. The storage conditions of the document will also significantly influence the ageing results and should thus be considered in the evaluation [2, 3, 6-8]. Finally, the support properties might also significantly influence the ageing processes. However, the paper substrate properties can generally be determined and taken into account, when the document is transmitted for examination. An additional limitation resides in the fact that the available questioned ink entry might be small (i.e. a signature). Thus, models requiring low amount of samples are generally necessary to be applicable in most cases.

So far three types of interpretation models have been proposed for ink dating: **threshold models** [2, 3, 5, 9, 10], **trend tests** [2, 6, 11] and **likelihood ratios** [2, 13]. The threshold approach compares the analytical results to tabulated values in order to determine the maximal possible age of an ink entry (i.e. the ink entry is younger than x days old). The trend tests approach focuses on the “ageing status” of an ink entry, based on the fact that it is possible to differentiate an ink entry that is still ageing, from one that has stopped ageing (i.e. the ageing curve has levelled-off) [2, 6, 11]. The last approach is based on the calculation of a likelihood ratio in order to compare at least two alternative hypotheses about the age of an ink entry (i.e. the results support the hypothesis that the ink is x days old rather than y days old) [2, 13]. While each model might have advantages and disadvantages, they were hardly evaluated on representative ink populations in published studies. Quantitative data were published only for two D% thresholds values without much detail on the chosen ink population: 50 inks were used to define an eight months threshold and 30 inks were used for a 2 years threshold [[4]]. To the authors’ knowledge, no other publication reported detailed results for the definition of their interpretation approaches. While likelihood ratios and trend tests were previously proposed and discussed [2, 13], no model was actually developed and tested on real data. Few earlier studies reported blind testing [4, 12] and this should ideally be performed yearly through external proficiency testing for any analysis method applied on casework specimens [13].

This study aims at evaluating and comparing the different interpretation models based on the results obtained from the analysis of ink entries from 25 ballpoint pens over 304 days. Three ageing parameters were selected as particularly promising from observations made in the first part of this article: the quantity of phenoxyethanol (PE), the difference between the PE quantities contained in a naturally aged sample and an artificially aged sample ( $R_{\text{NORM}}$ ) and a solvent loss ratio (R%) previously defined in the literature [[3, 9, 10]]. The development of the interpretation methods were first discussed in respective chapters: PE Quantity, R% and  $R_{\text{NORM}}$ . Answers were given to questions such how can a threshold be defined, how can a trend be efficiently detected, how can the probability densities be estimated? The number of true positive (i.e., feasibility of the approach) and the number of false positive (i.e., number of erroneous conclusion) were calculated and discussed. Each model was then discussed with practical considerations in mind (such as usual time range, amount of questioned sample available, availability of reference data). The most promising ageing parameter and models were discussed in view of the obtained results.

## 2 Data

The different interpretation models were evaluated using three ageing parameters calculated from a population of 25 different inks. These inks were chosen because they covered a large range of ageing behaviours. They were provided by the LKA Munich that possesses a large collection of inks from several countries [14]. Ink lines aged during 4, 8, 23, 39, 52, 77, 101, 138, 165, 227, 274, and 304 days were analysed using liquid extraction followed by GC/MS. The following ageing parameters were chosen as the most promising according to the results presented in part 1 of this article [1]:

1. The PE quantity ( $PE_n$ ) contained in the ink line in ng/cm.
2. The difference between the quantities of PE in a natural sample ( $PE_n$ ) and in an artificially aged sample ( $PE_h$ ) :

$$R_{\text{NORM}} = PE_n - PE_h \quad \text{Equation 1}$$

3. The so-called *solvent loss ratio* expressed in %, for which the  $R_{\text{NORM}}$  value is divided by the  $PE_n$ :

$$R\% = \frac{PE_n - PE_h}{PE_n} \times 100 \quad \text{Equation 2}$$

The PE quantity proved easy to apply and showed a significant ageing tendency over time. Moreover, it only requires one sample of ink (i.e. 1cm).  $R_{\text{NORM}}$  values presented an ageing tendency over a longer period of time and showed reproducible results. While less reproducible, R% proved to be the only

parameter able to work for ink having low initial PE quantities. However, both  $R_{\text{NORM}}$  and  $R\%$  need the collection of two ink samples (i.e. 2 cm). Their potential to date inks in actual legal context will be further evaluated using the following interpretation models.

### 3 Thresholds approach

The threshold model was the first model proposed to interpret ink dating results based on solvent analysis [2, 3, 7, 9, 10]. The analytical results were used to calculate an ageing parameter and the values were then confronted to tabulated thresholds values, allowing inference of the maximal age of an ink entry. These thresholds were defined for a specific ageing parameter at a specific age in specific conditions. They were mainly reported in the literature for the parameter  $R\%$  [3, 4, 9, 10, 15], as well as for a second parameter called  $D\%$  [3, 4, 15, 16]. While there was no thresholds reported for PE and  $R_{\text{NORM}}$  parameters, they can theoretically be determined. First proposed  $R\%$  thresholds stated, that for values above 20%, the ink was still “fresh” [3]. More precise thresholds were later defined [9, 10]:

- if  $R\%$ -values  $\geq 50\%$ , then the questioned ink entry is younger than 150 days,
- if  $R\%$ -values  $\geq 25\%$ , then the questioned ink entry is younger than 300 days.

The 25% threshold was later revised as follows [9]:

- if  $R\%$ -values  $\geq 35\%$ , then the questioned ink entry is younger than 18 months (549 days).

It is also generally agreed (but unpublished) that if  $R\%$ -values are under the minimal threshold, then no conclusion can be drawn.

There is generally few information available about the process behind the definition of given thresholds. Only Aginsky gave examples for the 8 and 24 months thresholds related to the  $D\%$  ageing parameter (not tested in this study) [4, 15]. Ink samples from a reference population, between 30 and 50 different inks on different papers stored in “normal” conditions, were analysed at different ages (6, 8, 12, 18 and 24 months). The mean ( $\mu$ ) and standard deviation ( $\sigma$ ) of the obtained values at each age ( $t$ ) were calculated and the following thresholds were obtained [4]:

$$\text{Threshold } AP_{(t \text{ days})} = \mu(AP_{t \text{ days}}) + 3\sigma(AP_{t \text{ days}}) \quad \text{Equation 3}$$

As there is no threshold for PE quantities and  $R_{\text{NORM}}$ , they will be calculated using this method for results obtained for 138 days-old ink entries, because these are the closest measurements from 150 days (i.e. age of the already defined  $R \geq 50\%$  threshold from the literature). This method focuses on punctual threshold calculation for a given age in order to detect potential anachronism. However, the ageing parameters considered in this study all showed non-negligible variability between type of inks and this



could yield false positive results [7]. In order to take this issue into consideration, the mean and standard deviation of samples lower than the threshold age were also calculated and plotted as a function of time [1]. Using these regressions, average mean and variance can be extrapolated for any chosen age and can be used to define threshold values. This allows comparison between different sets of data, even if different points in time were initially measured (i.e., our dataset can be used to extrapolate a 150 days threshold value and compare it to the one calculated by Gaudreau and Brazeau [9, 10]).

It is also interesting to optimise the definition of decision threshold values in order to minimise the rate of false positives (Figure 1), e.g. the number of results that are above the threshold, while older than 138 or 150 days depending on the threshold used, as previously done for drug profiling and ink differentiation [17, 18]. Thus, the dataset was split in two populations: the ink samples aged from 4 to 138 days (i.e. younger than 150 days old) and samples from 165 to 304 days (i.e. older than 150 days old). The numbers of ink measurements showing a given value were then plotted as a function of the ageing parameter values (Figure 1). Ideally, both populations would show no overlapping. The decision threshold would then be defined somewhere between both population and would allow obtaining 100% of correct results. Unfortunately, this is rarely the case using real samples. Thus, the two populations of interest generally show some overlapping and the threshold must be defined by optimizing the following values (see Figure 1):

- The **rate of true positives**: number of answers below the calculated threshold for ink entries younger than 150 days,
- The **rate of false positives**: number of answers below the calculated threshold for ink entries older than 150 days,
- The **rate of true negatives**: number of answers above the threshold for ink entries older than 150 days,
- The **rate of false negatives**: number of answers above the threshold for ink entries older than 150 days.

The selection of the decision threshold will be highly dependent on the questions asked and the particular context of the forensic examination. In ink dating, this threshold should be settled to avoid false positives in order to minimize erroneous evaluation of the results. Ideally, the threshold should also minimize false negatives in order to increase the feasibility of the dating approach (i.e. increase the number of ink for which an answer can be given = true positive). However, in practice decreasing a rate of false results generally means increasing the other one and a compromise must sometimes be reached.

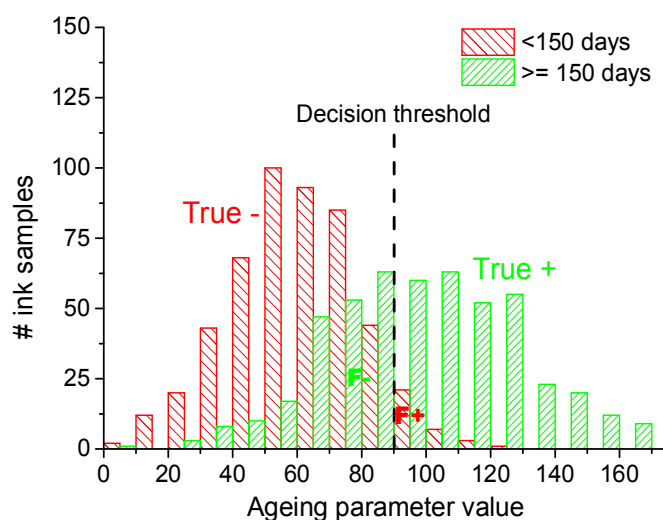


Figure 1 : Threshold definition to interpret ink dating. True +, true positive, True -: true negative, F+: False positive, F-: false negative

### 3.1 PE Quantity

For the PE quantity, no threshold values were proposed in the literature so far. Using equation 3, the following threshold value was calculated using 138 days-old-samples ( $\mu=29$  ng/cm;  $\sigma=26$  ng/cm):

- If PE quantity is  $\geq 106$  ng/cm, then the questioned ink entry is younger than 138 days.

This threshold yielded a **false positive rate of 1 %**, i.e. there is one ink sample containing more than 106 ng/cm at 165 days. This false positive was found for an ink entry having an age close to the threshold age but slightly older. The **rate of true positive was of 12%** (indication of feasibility): i.e., these entries came from 7 different inks (Table 1). The appearance of a false positive result within the ink population used to determine the threshold showed that the method based on equation 3 may not be entirely adequate to define reliable threshold values.

The use of the following regressions modelling the mean ( $\mu$ ) and variance ( $\sigma^2$ ) of PE quantity as a function of time might be more adequate:

$$\mu(\text{PE}) = 17.2 + 66.2 \times \exp(-t/2.6) + 39.9 \times \exp(-t/152.2) \quad \text{Equation 4}$$

$$\sigma^2(\text{PE}) = 339.0 + 2268.7 \times \exp(-t/98.2) \quad \text{Equation 5}$$

This allowed extrapolating the average mean and standard deviation at any chosen time  $t$  [1]. A mean of 33 ng/cm and a standard deviation of 30 ng/cm (square root of 895) were obtained for 138 days, and the following threshold was defined:

- if PE quantity is  $\geq 123$  ng/cm, then the questioned ink entry is younger than 138 days.

This threshold is significantly higher than the previous threshold quantity. **No false positives** were detected. However, it also presented a lower rate of **true positives of 9 %** (Table 1 and Figure 2) corresponding to 17 ink entries coming from 6 different inks. While this threshold slightly decreased the feasibility, it also allowed avoiding false positive results.

Empirically, the two ink entries populations (ink entries less or equal than 138 days versus ink entries older than 138 days) showed a huge overlapping up to 110 ng/cm of PE (Figure 2). If the threshold was settled at this value (i.e. at which the overlapping stopped), then no false positive was detected and the **rate of true positives reached 12%** (23 ink entries coming from 7 inks). However, in order to take into account a security margin, the threshold could be settled on higher PE quantities (e.g. 115 ng/cm), but this will in turn decrease the rate of true positive results (e.g. 11%).

Considering practical implications, a 12% true positive rate represents a relatively low rate of success, i.e. the method is working only for 7 of the 25 measured inks. By observing the results per age, it was observed that the younger was the ink sample, the larger was the number of ink presenting a positive result. Indeed, seven 4-days-old inks yielded positive results, while only two 39-days-old inks yielded positive results. Thus, documents sent early after the presumed counterfeiting would present the best chance of success. Additionally, other threshold can be defined in order to increase the feasibility. Thus, the use of threshold for older inks would allow increasing slightly the rate of true positive and the number of ink that would give positive results. For example, the definition of the following threshold (using the empirical approach):

- *if PE quantity is  $\geq 85$  ng/cm, then the questioned ink entry is younger than 274 days.*

allowed to increase the rate of true positive up to 15%, while keeping zero false positive (Table 2). This would represent 42 ink entries made by 8 inks. This indicates that an older threshold gave better chances of success, especially for very fresh samples. However, the threshold here is only indicative as very few ink samples (n=25) were older than 274 days. On the other hand, thresholds set for inks younger than 138 days will decrease the feasibility. For example, the following threshold (empirical approach):

- *if PE quantity is  $\geq 140$  ng/cm, then the questioned ink entry is younger than 39 days.*

yielded a positive rate of 9% (Table 2).

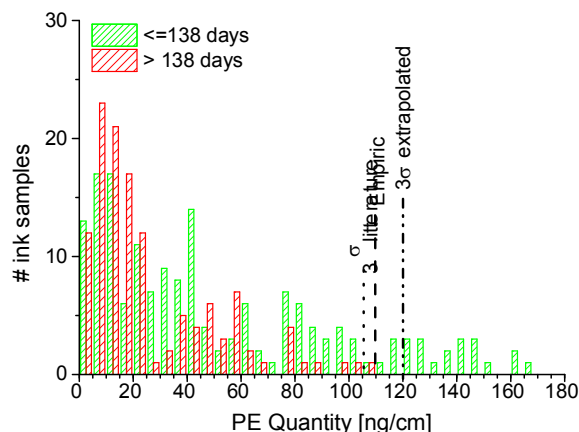


Figure 2: PE values obtained for the reference ink population (25 inks). The ink entries older than 138 days are marked in green and the ink entries younger than 138 days are marked in red. Three different thresholds were defined. The 3d threshold (literature) gave a false positive result (red box on the right of the threshold line).

### 3.2 R%

For R%, the following threshold reported in the literature could be evaluated on the ink population collected in this research:

- *If the R%-value  $\geq 50\%$ , then the ink is younger than 150 days.*

This threshold showed a high **rate of true positive of 30%** (Table 1). This represented 57 ink entries from 17 inks. Unfortunately, this threshold also led to a general rate **of false positives of 5%** (Figure 3). Indeed, R%-values above 50% were measured for 5 ink entries from 3 different inks. Those were 165, 227 and 274 days-old (Table 1). These inks were all relatively slow ageing inks and in contrary to the PE quantity, false positives were spread over a wider time range above the threshold. This might be much more problematic in casework as slightly increasing the threshold “age” will not resolved the issue.

The presence of false positives when using published threshold can be due to several factors, such as geographical differences between the ink populations and/or differences in the ways ink samples were prepared and stored during the studies. Thus, thresholds were recalculated using the current population for 138 days-old samples. As the standard deviation calculated for the R%-values in this study was extremely high ( $\mu = 26\%$ ,  $\sigma = 26\%$ ), the calculated R%-threshold for sample younger than 138 days, yielded a R%-value above the maximal possible value (eq. 3):

- *If the R%-value is above or equal to 105%, then the ink is younger than 138 days.*

Such a value is impossible and will never be reached in casework. The maximal possible value will never exceed 100% and values up to 73% were actually obtained in this work for 4 days-old samples [1].

By using the regressions method to evaluate the mean and standard deviation ( $\mu= 28\%$  ,  $\sigma= 21\%$ ), the following threshold was defined [1]:

- *If the R%-value is above or equal to 91%, then the ink is younger than or equal to 138 days.*

This threshold would avoid all false positive, but would also reduce drastically the true positive rate as no inks showed such values in the whole dataset even at 4 days (Table 1). A comparable value of 91% would be obtained if a 150 days-old threshold was extrapolated. Again, such threshold would be useless to interpret ink dating results. Results demonstrated that equation 3 is inadequate to define the R% threshold values. This is due to the high variability of this ageing parameter.

While the population largely overlapped, using the empirical method allowed defining the following threshold (Figure 3):

- *If the R%-value is above or equal to 60%, then the ink is younger than to 138 days.*

No false positive were detected, and a **rate of true positives of 9% was obtained**. Thus, the feasibility is slightly lower than for the PE quantity. It corresponded to 18 ink entries coming from 10 different inks, namely less samples than the PE quantity but more inks. This was due to the fact that the R% were not completely correlated to the PE quantities and inks containing less PE could present a high R% value, especially for young samples [1].

By evaluating the dataset per sample age, it was observed that the positive samples were mainly aged of 4 days (10 inks). This number decreased quickly to 2-3 inks up to the threshold (Table 2). Considering an older age threshold with the empirical method yielded better feasibility (Figure 3):

- *If the R%-value is above or equal to 50%, then the ink is younger than or equal to 274 days (empirical method).*

A general rate of true positive of 24% would be obtained. This would correspond to 62 ink entries from 17 inks allowing comparable feasibility that the 50% threshold defined in the literature and showing no false positive results (Table 2). A younger threshold age as e.g. 39 days would lead to a true positive rate of only 6%.

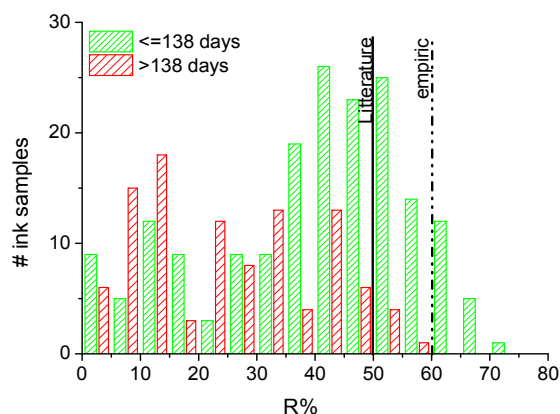


Figure 3 : R% values obtained for the reference ink population. The literature threshold gave 5 false positive results and a new empirical threshold would thus be more appropriate. However, it also reduce significantly the feasibility of this ageing parameter.

In conclusion, the 50%-threshold proposed in the literature was not adequate on the studied population and should not be transferred from one laboratory to another without further studies. These results challenge the robustness of this kind of interpretation model. It may even be necessary to re-evaluate continuously such threshold values with new ink samples, as the market is evolving and spatio-temporal representativeness is not guaranteed. This is not the first study questioning the threshold reliability [2, 7, 19] and it seems that their values were already adapted in subsequent studies [5, 9]. A previous study also reported false positive results for the R% parameter in the literature. Thus, two values of 38 and 35 % were reported for 2 different 7-years-old samples, yielding false positive results when using the 35%-threshold (less than 18 months) [12]. This demonstrates that relatively high R% value can be obtained for several years old inks.

### 3.3 $R_{NORM}$

For the  $R_{NORM}$  parameter, thresholds were defined in the same way than for the PE quantity. The following three 138 days old threshold were obtained (litterature  $3\sigma$  method, regression  $3\sigma$  approach, empirical):

- *If the  $R_{NORM}$ -value is above or equal to respectively 54, 52, and 45 ng/cm, then the ink is younger than to 138 days (Figure 4).*

All these thresholds would lead to no false positives in the ink population, while the rate of true positives would be slightly different: 12, 14 and 20% respectively (Table 3). This corresponded to 23, 26 and 38 samples made by 7, 7 and 10 inks. Comparatively to the other ageing parameter, the empirical method yielded the best rate of true positives, allowing better chance of success for the given population (Figure 4). 20% even represented a slightly better feasibility than for the PE quantity

and the R% in this study. Should the ink population increase, the results may change and the defined threshold must thus be considered as indications at this stage of research. .

The best chance of having a positive result was again observed for younger samples: 7 to 10 ink showed values above the thresholds at 4-days. However, older ink samples still showed interesting true positive rate (e.g. 1 to 4 inks for 101 days old samples).

The use of an older threshold allowed increasing the rate of true positive up to 37% (97 ink entries from 15 inks) without observing any false positive results

- *If the  $R_{NORM}$ -value is above or equal to 20 ng/cm, then the ink is younger than or equal to 274 days (empirical method).*

A threshold for an age of 39 days would in contrary decrease the rate of true positive to 12% (Table 2)

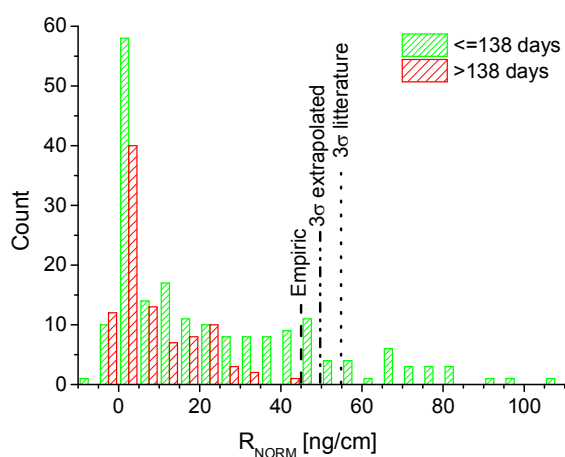


Figure 4 : PE values obtained for the reference ink population (25 inks). The red dotted line represents the 116ng/cm threshold and the red square represent the false positive area.

Table 1 : 138 days old thresholds per ageing parameter calculated with different methods: 1) 3 $\sigma$  method proposed in literature [4, 15], 2) 3 $\sigma$  method using extrapolated mean and standard deviation, 3) Empirical method. For each threshold, the general rate of true positives (V+), false positives (F+) and also the number of reference ink yielding results above the threshold for each age was calculated (in green true positives and in red false positives).

AP	Thres. value < 138 days(*)	Met.	Total results		# of inks yielding positive results per age											
			F+ (%)	T+ (%)	4	8	23	39	52	77	101	138	165	227	274	304
PE [ng/cm]	106	1	1	12	7	6	4	2	2	2	1	0	1	0	0	0
	123	2	0	9	6	2	2	2	2	2	1	0	0	0	0	0
	110	3	0	12	7	6	3	2	2	2	1	0	0	0	0	0
R% [%]	50*	Litt	5	30	17	9	6	3	8	4	6	4	1	2	2	0
	105	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	90	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	60	3	0	9	10	2	3	0	0	0	2	1	0	0	0	0
R <sub>NORM</sub> [ng/cm]	54	1	0	12	7	6	4	3	2	0	1	0	0	0	0	0
	52	2	0	14	7	7	4	3	3	1	1	0	0	0	0	0
	45	3	0	20	10	7	6	3	6	2	4	0	0	0	0	0

Table 2 : Thresholds calculated for all the measured ages using the empirical method. The true positive rate is indicated in green, as the threshold definition method is the empirical method, the rate of false positive is always 0%.

Threshold age [days]	Threshold value (True positive rate %)			
	PE Quantity [ng/cm]	R% [%]	R <sub>NORM</sub> [ng/cm]	
≤ 4	170 (0%)	70 (4%)	85 (12%)	
≤ 8	155 (6%)	70 (2%)	85 (6%)	
≤ 23	155 (4%)	65 (8%)	75 (12%)	
≤ 39	<b>140 (9%)</b>	<b>65 (6%)</b>	<b>70 (12%)</b>	
≤ 52	130 (10%)	65 (5%)	60 (16%)	
≤ 77	130 (9%)	65 (4%)	60 (13%)	
≤ 101	110 (13%)	65 (4%)	45 (22%)	
≤ 138	<b>110 (12%)</b>	<b>60 (9%)</b>	<b>45 (20%)</b>	
≤ 165	105 (11%)	60 (8%)	35 (26%)	
≤ 227	90 (15%)	55 (14%)	25 (32%)	
≤ 274	<b>85 (15%)</b>	<b>50 (24%)</b>	<b>20 (37%)</b>	



### 3.4 Practical Considerations

Decision thresholds are very straightforward and easy to apply in casework to estimate the maximal possible age of an ink. Indeed, the forensic expert simply compares the obtained value for the questioned ink with the tabulated threshold values. Theoretically, it is universal and case unrelated as it can be applied in every caseworks without needing additional data. However, several drawbacks were also highlighted in this study. For example, proposed thresholds from the literature yielded false positive results in this study, showing the limits of such interpretation models.

The first complexity lies in the definition of the decision threshold values. One has to minimize error rate. Thus, ideally the number of false positive results should be equal to zero. On the other hand, in order for the method to be useful in a majority of casework, the number of true positive should also be as high as possible. This means, that the number of false negative results should be close to zero. While the first criteria could be easily met, setting the threshold in order to avoid false positives also meant drastically reducing the number of true positive with a maximum of 20% of measured samples for which the 138 days old threshold gave a useful answer, corresponding to 10 inks out of 25 (40%) for the  $R_{NORM}$  parameter. .

Thus, while practical, decision threshold showed risks of false positive results that should be taken into account, as well as limitations in terms of feasibility. In order to be applicable, their definition should be based on large ink population and they should be evaluated regularly through blind testing. Finally, they should also be continuously updated over time and space to remain representative of the ink entries that may be encountered in caseworks. Conclusion should also be formulated using probabilities (or mention of possible error due to outliers). Indeed, one can never exclude a false positive result and certainty does not exist in (forensic) science [20, 21].

The selection of adequate threshold values may help decrease the risk to encounter false positive results. Logically, such results will generally appear for ages close to the threshold value (e.g. for samples slightly older than 138 days). Thus, one possibility to decrease the risk of false positive results would be to insert a time gap between the document date and the threshold age used to interpret the results. This could be done as follows, considering the defence and accusation typical proposition:

- The document was made 274 days ago or earlier ( $t = 274$  days)
- The document was made more recently (e.g.  $t \leq 138$  days)

Thus, we define two threshold values to evaluate the results by plotting the PE quantity of both ink populations (see example for  $R_{NORM}$  in Figure 5):

- the ink samples younger than or equal to 138 days (younger)

- the ink samples aged of 274 days old (older)

It can be seen that the overlapping of the two populations is thus reduced (Figure 5) as ink sample between 138 and 274 days are excluded (165 and 227 days) from the interpretation model. This should actually decrease the probability to encounter false positive near the threshold values by introducing an error margin. In the example given in Figure 2, there is two possibilities to define a threshold. The more conservative would be to use the samples of 138 days to calculate the threshold (45 ng/cm). The number of true positive would remain the same as the 138 days old threshold, namely 20%, but the risk of encountering one value close to the threshold would drastically decrease. The risk of error related to the conclusion will subsequently remain small.

A second possibility could be considered and would consist of defining a threshold between the 138 days old threshold (45 ng/cm) and the moment the number of false positive reaches zero with the 274 days old samples (25 ng/cm). Thus, for example a threshold at 30 ng/cm could be settled and this would increase the number of true positive to 27 %. The conclusion could take the form of: "An ink entry having a  $R_{\text{NORM}}$  value of more than 30 ng/cm support the hypothesis that the ink is younger than 274 days old." The expert could add that no ink samples older than 274 days showed values above 25 ng/cm on the studied populations (here ballpoint pen entries made with 25 ballpoint pen inks and stored in a file at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ). The uncertainty related to the conclusion will be higher than the previous threshold but smaller than the threshold of 274 days (table 2). By introducing the notion of alternatives hypothesis and uncertainty, the proposed solution may tend to the development of a likelihood ratio method in order to attribute a probability to the conclusion (see below).

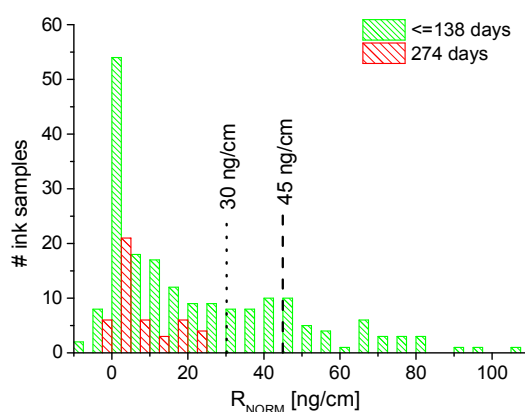


Figure 5 : Distribution of PE quantities for two populations of ink samples. The samples younger than 138 days (green) and the samples older than 274 days old (red).

#### 4 Trends approach

The trend test models are not based on the absolute value of the ageing parameter, but on their ageing kinetics [2, 6, 7, 11]. The aim of this model is to determine if the questioned ink is still ageing at the time of the first analysis, or if the ageing already stopped (i.e., no trend can be detected anymore). If no trend is detected, then no conclusion can be drawn. Thus, this type of interpretation requests several analyses of the questioned ink entry over time. The first analysis is carried out when the questioned document is received in the laboratory. Then, it is repeated every two weeks in order to obtain chronological data to apply the model. Generally five measurement were advised [6, 11], but no less than four should be performed [22]. The first trend test proposed was the Neumann test for an ageing parameter called V% obtained through sequential extraction and analysis using thermodesorption GC/MS [2, 6, 11]:

$$PG = \frac{1}{(n-1) \cdot \sigma^2} \sum_{i=1}^{i=n-1} (AP - AP_{i+1})^2 \quad \text{Equation 6}$$

, where  $n$  is the number of measurements,  $\sigma$  is the standard deviation measured from the data, and  $AP_1, AP_2, \dots, AP_n$  are the chronologically ordered measurements for the ageing parameter. The obtained result  $PG$  is then confronted to a critical statistical value  $X_{n,p}$  depending on the number of data points considered (e.g.  $n=5$ ) and a given confidence interval (e.g.  $p=99.5\%$ ) [2, 11]. If the obtained  $PG$  value is smaller than the critical  $X_{5,99.5\%}$  value (0.8204), the measurements indicate a significant trend, and are thus considered to be still ageing. According to the literature, this would mean that the ink is younger than 6 months old [2, 6, 11]. However, a recent study showed that this approach actually yielded false negatives, i.e. the test did not detect trends when there was visually one. This was due to the small quantity of data points considered as well as their high variations [6]. The use of seven points instead of five showed better results, but also showed limits in the application of the Neumann test for ink dating.

Another model based on the calculation of a slope was also proposed [6]. A linear slope was calculated between the data points ( $AP_i$ ) and its significance was determined using a T-test:

$$-m = - \frac{n \sum_{i=1}^n (AP_i) - n \sum_{i=1}^n t_i \sum_{i=1}^n (AP_i)}{n \sum_{i=1}^n t_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n t_i \right)^2} \quad \text{Equation 7}$$

, where  $AP$  represented the ageing parameter value that could be the PE quantity, the  $R_{\text{NORM}}$  value, or the  $R\%$ . and  $t$  represented the age of the different samples used in the calculation. For the trend test, the significance of the slope was determined using the following test:

$$t - test = \frac{m}{S_m} \quad \text{Equation 8}$$

, where  $S_m$  is the error calculated on the slope.

As the dataset were not acquired to have two weeks intervals between each samples, the trend tests could not be tested as proposed in the literature. However, in order to evaluate the capacity of such tests, the Neumann and slope tests were applied on three different time ranges of the ageing curves, each containing 4 datapoints. The first time range was constituted of samples aged 8, 39, 77 and 101 days ( $\Delta=93$  days), the second time range contained sample aged 77, 101, 138 and 165 days ( $\Delta=88$  days), and the third time range contained samples aged of 227, 274 and 304 days ( $\Delta=73$  days). Logically, the first time range (8-101 days) should show an ongoing ageing for most inks, while the third (227-304 days) should level-off and show fewer trend or none. The slope tests were applied to all time ranges while the Neumann test could not be applied to the last time range due to the low sample number ( $n=3$ ). Then, only the slope test results are shown and discussed here. The Neumann tests results calculated for the two first wide ranges yielded comparable results and conclusions.

#### 4.1 PE quantity

While slope values tended to decrease as a function of time (Figure 9A), the actual number of slope detected remained comparable over time (see table 3). In fact, 12 inks showed a statistical trend for the first time range of samples (8-101 days), while 10 inks and 11 inks presented trends for the second and third time range respectively (Table 4). While interesting, these results highlight that a significant amount of trends were still detected after 227 days, namely more than six months. Thus, this model cannot be applied in the time frame measured in this study (i.e., ca. 1 year).

Moreover, the results per ink showed inconsistencies (Table 4). While 7 inks presented correct trends behaviour, namely trends only for the first time range (O, Z), for the first and second time ranges (S, T, X), or for all time range (H, P), other presented illogical trend detection (Table 3). Indeed, five inks presented a trend for the first and third ranges, but not for the middle range (inks A, B,G, I, W). Some inks presented no trend for the first time range, but one or both for the subsequent ranges (E, J, K, L, M, Y). Finally, seven inks presented no trends at all (C, D, N, Q, U, V). While these results seemed to be correct for most of these inks, Ink U and N did not show trends using the Slope or Neuman tests, while the PE quantity clearly decreased in the first few months (Figure 6). A relatively high standard deviation may explain these results [6].

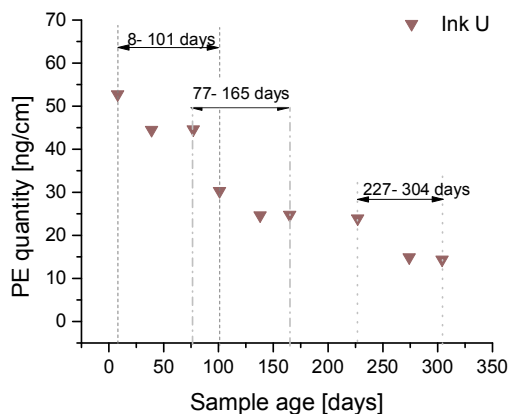


Figure 6 : Samples of ink U used for the slope test.

Globally, these results showed that no decision can be reached for sample under one year old due to the results inconsistencies. Observations will probably remain problematic after 1 year due to the specimen variations and this approach should thus be avoided for ink dating interpretation without thorough (including blind) testing on a large population of inks.

#### 4.2 R%

For R% values, very few trends were detected on the three different time ranges. 15 inks showed no positive trends at all, while only ink Y presented more than one statistical trends, unfortunately for the two older time ranges (Table 4).

Even the mean slope values calculated for the ink population showed no decreasing as a function of time (Figure 9B). Moreover, the appearance of a trend seemed random and thus, hardly reliable (Figure 7).

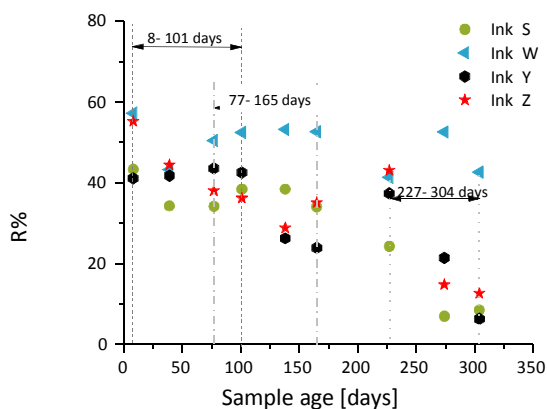


Figure 7: R% as a function of time for 4 selected inks: ink W showed no positive trends at all, ink Z showed a trend only in the 1st time range (8-101 days), ink Y showed a trend only for the 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> time range (77-165 days) and ink S showed a trend only for the 3<sup>rd</sup> time range (227-304 days).

The Neumann trend test presented similar issues and detected even less trends in comparison to the slope test. The inadequacy of the trend tests for the R% can be explained by the high variability of the obtained values for this parameter. The RSD can reach up to 40% for one ink (i.e. intra-ink RSD) [7]. Thus, the trend test model should also be avoided for the R% parameter.

### 4.3 $R_{NORM}$

For  $R_{NORM}$  values, 9 inks presented a trend for the first time range (8-101 days), it raised to 10 inks for the second time range (77-165 days) and decreased to 8 inks for the last time range (165-304 days) (Table 4). The mean slope values tended to slow down as a function of time (Figure 9C).

7 inks presented logical trends (trends observed for the first only or first and second time ranges or all), 6 inks presented no trend at all and 12 inks presented illogical trends. Seven presented only one trend in the second (inks J, M, Q) or in the third time range (inks A, I, N, O), three inks presented a trend for the second and third time range but not for the first one (ink B, S, Y) and finally two presented trend for the first and last time range (inks D, P) (Table 4). While most of these irregularities could be explained by the data variability, ink S and J did actually present a visible slope for the first time range that was not detected by the trend tests (Figure 8). In fact, both inks presented a  $R_{NORM}$ -value at 8 days way above the values of 39, 77, and 101 days preventing both trend tests to detect the trend as it increased the variance of the data. This phenomenon was previously reported in the literature and highlight difficulties for the application of such tests for ink dating interpretation [6]. This showed a lack of reliability and robustness of such models.

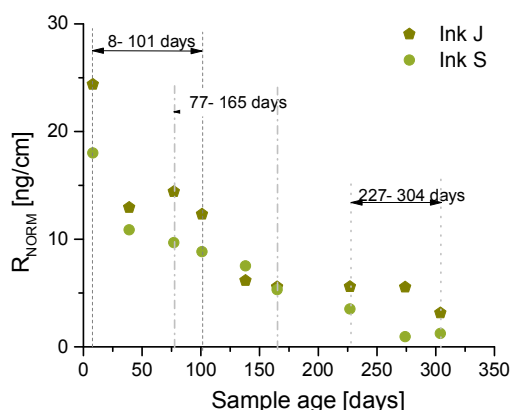


Figure 8 :  $R_{NORM}$  value as a function of time for 2 selected inks : ink S and J that showed no positive trends for the first time range but trend for the 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup>. , ink Z showed a trend only in the 1<sup>st</sup> time range (8-101 days)

#### 4.4 Practical Considerations

Trend tests are more complicated to apply in practice than decision thresholds. They necessitate several analyses over time and thus, require more samples and more time. The ageing parameters  $R_{\text{NORM}}$  and  $R\%$  already necessitate the destructive analysis of two samples of 1 cm for their calculation. If 5 samples are needed over several weeks, this represents 10 cm of ink in total. As a questioned signature can be rather limited in casework, such method would rarely be possible, and would thus reduce its feasibility in practice. While theoretically universal and case unrelated, it was not possible to see reliable decrease of trends over time for any of the tested ageing parameters. In fact both trend tests previously proposed in the literature, the slope test and the Neumann test (results not shown), cannot be considered reliable for ink dating interpretation of the tested ageing parameters.

In fact, there are two main issues in the application of such tests: the detection of the trend is actually independent of the age of the sample and very dependent on the variability of the data. An alternative idea in order to apply such tests can be based on the fact that, indeed, ink ageing occur very quickly the first weeks after deposition of the ink on paper. Then, the ageing does level off over time (see data presented in the first part of this article [1]). Thus, one could define a decision threshold based on the mean slope decrease as observed in Figure 9.

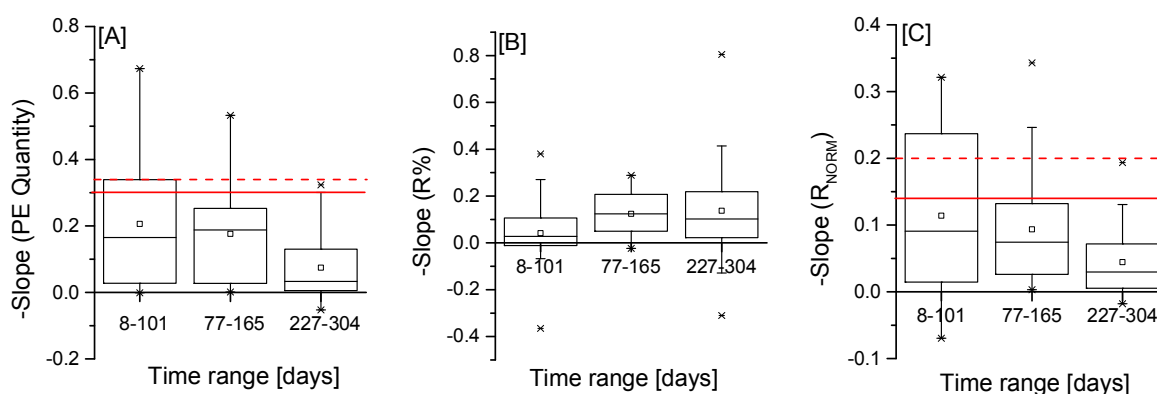


Figure 9 : Boxplot of the  $-\text{slope}$  calculated for the three different time range for A. PE Quantity, B.  $R\%$  and C.  $R_{\text{NORM}}$ . the red lines represent a decision threshold based on a mean decrease of the measured slope over time. The maximal value obtained for the third ageing range is clearly below some of the values obtained for the two first ranges, allowing the definition of such a threshold for the PE quantity (A) and the  $R_{\text{NORM}}$  (C).

For PE Quantity, a threshold could be defined at a  $-\text{slope}$  of 0.34 (see red line in Figure 9A):

- If the  $-\text{slope}$  value was above 0.34 ng/cm was obtained, then the ink is less than 165 days old-

This would yield 0 false positive with a rate of true positive of 20%, corresponding to 10 samples and 6 inks (Table 3). Decreasing the threshold to 0.30 would then increase the feasibility with a true positive rate of 28%, corresponding to 14 samples and 9 inks. However, this would also yield 2 false positives (Table 3).

For  $R_{\text{NORM}}$ , a threshold could be defined at 0.20 (see red line in Figure 9C):

- If a  $-$ slope value above 0.20 was obtained, then the ink is less than 165 days old-

This would yield 0 false positive with a rate of true positive of 22%, corresponding to 11 samples and 8 inks. Decreasing the threshold to 0.14 would then increase the feasibility with a true positive rate of 34%, corresponding to 17 samples and 11 inks. However, this would also yield 1 false positive (Table 3).

For  $R\%$ , such an approach is not feasible, as no mean decrease of the slopes were detected on the measured intervals (Figure 9B).

While further study would be needed in order to determine if smaller time ranges (e.g. 5 measurements every two weeks [citation]) would also reliably lead to a continuous diminution of the obtained slopes, such an approach would clearly be much more reliable and less sensitive to variability of the results than previously proposed approaches.

Table 3 : 165 days threshold defined for the PE Quantity and  $R_{\text{NORM}}$ . The true and false positive rate are indicated. No thresholds could be defined for the  $R\%$ .

Ageing parameter	Defined thresholds -slope (empirically)	True positive rate (%)	False positive rate
PE Quantity	0.34	20	0
	0.30	28	8%
$R_{\text{NORM}}$	0,20	22	0
	0,14	34	4%



Table 4 : Summary of slope trend detection for three different time range and ageing parameters. Green = trend detected, red= no trend detected.

AP	Time range [days]	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	S	T	U	V	W	X	Y	Z	#ink
PE quantity	8-101	Green	Green	Red	Red	Red	Red	Green	Green	Green	Red	Red	Red	Red	Red	Green	Green	Red	Green	Green	Red	Red	Green	Green	Red	Green	12
	77-165	Red	Red	Red	Red	Green	Red	Red	Green	Red	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Green	Red	Green	Green	Red	Red	Red	Green	Green	Red	10
	227- 304	Green	Green	Red	Red	Green	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Red	Red	Red	Green	Red	Red	Red	Red	Red	Green	Red	Red	Red	11
R%	8-101	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Green	Red	Red	Red	2
	77-165	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Green	Green	Red	2
	227- 304	Green	Red	Red	Green	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Green	Red	Red	Red	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Green	Red	6
R <sub>NORM</sub>	8-101	Red	Red	Red	Green	Red	Red	Green	Green	Red	Red	Green	Red	Red	Red	Red	Green	Red	Red	Green	Red	Green	Red	Green	Red	Green	9
	77-165	Red	Green	Red	Red	Red	Red	Green	Red	Red	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Green	Green	Green	Red	Red	Red	Green	Green	Red	10
	227- 304	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Red	Green	Red	Red	Red	Red	Green	Green	Green	Red	Green	Red	Red	Red	Red	Red	Green	Red	8

## 5 Likelihood ratio approach - LR

The last approach evaluated in this work is based on the calculation of likelihood ratios and has been largely developed and discussed in forensic science, including for age estimation [2, 19, 23-26]. The strength of an observation (i.e., obtained results) is evaluated in regard of two different hypotheses and the case context [27-29]. Again, no information about the absolute age of an ink entry is given. However, the uncertainty of the results can be taken into account and expressed in the results in terms of probability/odds. Until now, such a model has never been tested for ink dating using real reference data, only subjective probabilities were used to show the potential of this interpretation approach [2, 19, 30]. Different models were proposed in the literature, including Bayesian networks, for different ageing problematics such as evaluating the time since discharge [23], the moment of deposition of fingermarks [24], or the age of living people [25, 26]. Each model has to take into account specificities such as the type of hypotheses (e.g. punctual times versus intervals), the type of data (e.g. continuous or discrete, uni or multivariate) and the type of ageing processes (e.g. regression fits and factors influencing transfer and influence storage). Thus, the development of a likelihood approach model will be specific to each problematic. For example, while the person at the origin of a fingermark will generally be identified before dating is performed [31]; the pen at the origin of a writing trace will rarely be known. Thus, the composition of the ink transferred on paper can hypothetically come from any ballpoint pen available on the market and the model must take this factor into account as “undetermined” factor. On the other hand, while a fingermark can be found outside and suffer from any environmental condition [31], a document is generally stored inside under relatively controlled conditions such as an office in a file, plastic folder or envelope. The type of substrate is generally known and the *grammage* can be measured. While the pressure cannot be directly determined, there is a correlation with the line width that can optically be determined.

The development of a likelihood ratio model will go through several steps before it can be applied in practical caseworks. First, two alternative hypotheses concerning the age of the questioned ink entry must be defined. Those propositions should be determined at the reception of the documents, before carrying any examinations. The defence hypothesis ( $t_d$ ) will generally state that the questioned document is authentic and subsequently, the date printed or written on the document will be used to calculate the interval between the stated creation of the document and the analysis of the ink entries. The second hypothesis ( $t_a$ ) will be the counterfeiting hypothesis and will be defined by the complainant or accusation. This second interval will usually be smaller than for  $t_d$ . It will be a suggested counterfeited or falsification time, and the context of the case might allow a more or less precise determination of  $t_a$ .

The second step will necessitate the result obtained in the casework (q), as well as results obtained from a representative reference population at time  $t_d$  and  $t_a$ . In this study, the different ageing parameters were considered in order to evaluate their suitability.

In order to calculate a likelihood ratio, the expert will then assess the probability to obtain the observed results (q) if the document is fraudulent (i.e.  $t_a$  is true) in comparison to the probability to obtain the same results (q) if the document is authentic (i.e.  $t_d$  is true):

$$LR = \frac{P(q|t_a)}{P(q|t_d)} \quad \text{Equation 9}$$

Generally, when the  $LR = 1$ , the evidence is inconclusive. When the  $LR > 1$ , the results support  $t_a$ , and when the  $LR < 1$ , it supports  $t_d$ . A verbal scale can additionally be used to translate the obtained LR value into verbal conclusion. For example, the following scale could be used to verbally communicate the obtained results [32]:

- $LR = 1$ : The results support neither propositions (the results does not bring new information)
- $LR = 1-10$ : The results support proposition  $t_a$  rather than  $t_d$  (the support is qualified weak or limited)
- $LR = 10-100$ : The results support the proposition  $t_a$  rather than  $t_d$  (this support is qualified moderate)
- $LR = 100-1000$ : The results support the proposition  $t_a$  rather than  $t_d$  (this support is qualified strong)
- $LR = 1000-10000$ : The results support the proposition  $t_a$  rather than  $t_d$  (this support is qualified very strong)
- $LR > 10000$ : The results support extremely strongly the proposition  $t_a$  rather than  $t_d$ .

Each step of the process will be developed and discussed using a case scenario, as the likelihood ratio approach is a case based approach. The true and false positive rate, as well as the true and false negative rate were additionally calculated from the reference population in order to discuss the feasibility of the model.

### 5.1 Case scenario and hypotheses

The following case scenario will be used to illustrate the model. While hypothetical, this is a typical case scenario as can be encountered in practice. It is also an ideal case, as the document is received within 1-2 months of the falsification hypothesis ( $t_a$ ):

*The tax office is reviewing the tax form sent by M. Jones. An invoice for suspicious expenses made on August 10<sup>th</sup> 2015 is missing. Thus, on July 8<sup>th</sup> 2016 the tax office ask M. Jones to send the invoice as complementary information. They receive the document printed with a signature on it, on July 28<sup>th</sup>*

2016 and suspect a fraud. The questioned document is then sent for examination to a forensic laboratory and analysed on August 7<sup>th</sup> 2016.

The following alternative hypotheses can be formulated:

- **Hypothesis t<sub>a</sub>**: the accusation will formulate the hypothesis that the document was created when it was asked to be sent to the tax office, namely between the moment the tax office sent the request and the moment they received the paper. Then the document would be between 11 and 30 days old (i.e., time intervals calculated between the 8<sup>th</sup> or 28<sup>th</sup> of July and the 7<sup>th</sup> of August 2016).
- **Hypothesis t<sub>d</sub>**: the defence will argue that the document is authentic and the age of the ink entry is 364 days old, i.e. the time gap between the document creation date (10th of August 2015) and the analysis time (7th of August).

In the framework of the case scenario, it will be assumed that the expert has the choice to calculate one of the three different ageing parameters considered in this study: PE quantity, R% and R<sub>NORM</sub>.

## 5.2 Probability estimation and LR calculation

The critical step of the whole process lies in the estimation of the probability to obtain the observation (q) knowing the age (t) used in the LR calculation.

$$P(q|t) \quad \text{Equation 10}$$

This necessitates adequate reference data depending on the case context, especially the age of the ink entries as defined by the alternative hypotheses. As in practice the reference population cannot be adapted specifically to each case circumstances, the reference data will essentially consist of different inks analysed at different ages (as many as possible to be representative of inks that may be encountered in practice). For example in this work, ink entries up to 1 year of age made with 25 different blue and black ballpoint pens were analysed.

Previously proposed densities estimation assumed that the data followed a normal distribution [23]. However, the distribution of the different ageing parameters considered in this study at the different ages (t) did not follow normal distributions. This was tested with two different normality tests (shapiro wilk [33] and kolgorov-smirnof tests [34]). Several distributions such as the lognormal and exponential distribution were tested but were found to be unsuitable even in combination with data pre-treatments (e.g. square root, inverse). Thus, the non-parametric kernel density estimation (KDE) was used [35] to evaluate the density of probability for each ageing parameter at the different ages:

$$P(q|t_1) = \hat{f}_{h_{t_1}, t_1}(q) = \frac{1}{N \times h_{t_1}} \sum_{N=1}^N K\left(\frac{x-x_i}{h_{t_1}}\right) \quad \text{Equation 11}$$

, where  $K(x)$  is the Kernel, generally a function such as a statistical law (e.g. Gaussian) and  $h_{t_1}$  is the bandwidth that was assigned to the dataset. This factor will influence the smoothing of the density curve. The selection of the bandwidth represents a critical point in the application of this method, because it will determine the precision of the density curve [35-38]. On the other hand, the selection of the kernel function generally has little influence on the resulting density. Thus, the following common normal distribution was considered in this study:

$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad \text{Equation 12}$$

In order to estimate the best bandwidth value for the questioned dataset, several bandwidth estimation methods exist, all using different calculations and giving different bandwidths. As there is no ideal procedure to select the optimal bandwidth [36], and considering the small quantity of data per age in this study, three different bandwidth estimation methods were tested: the *rule-of-thumb* (ROT) proposed by Silvermann [35], the *Sheather and Jones* method (SJ) [38] and the *biased cross validation method* (BCV) proposed by Scott and Terrell [37]. The probabilities of the three alternative results for each ageing parameter values were compared for each parameter. In addition, the obtained densities of probability were also compared with the dataset profile (histogram).

The kernel density estimation is an empirical method, meaning it is possible to estimate the density only for the data and age at disposal. In our case scenario, given the two hypotheses  $t_a$ : the ink entry is 11 to 30 days old and  $t_d$ , i.e. the ink entry is 364 days old, the expert must select adequate reference data from the available set to estimate the probabilities, but there is no sample having 11, 30 or 364 days.

To estimate the probability of finding a results under the hypotheses  $t_a$  and  $t_d$ , the kernel density estimations should be applied on samples of the age of  $t_a$  and  $t_d$ . If these ages are not available in the dataset, the probabilities will have to be estimated on close ages. It is advised to choose an ink age slightly older for  $t_a$  and slightly younger for  $t_d$  to remain conservative and in favour of the defence (i.e., obtained LR values will be minimised). In this scenario, 39 days were selected for the accusation hypothesis and 304 days for the defence. Indeed, 39 days old samples will contain less or equal mean quantities of PE, RPA and R% values than 11 to 30 days old inks, while 304 days-old samples will contain more or equal mean quantities than 364 days (i.e. the ageing parameters decrease over time until the ageing level off). The following reformulated hypotheses are thus considered conservative and in favour of the accused:

- **Hypothesis of the accusation  $t_a$ :** the document was created after it was required by the tax office with less than 39 days ago.

- **Hypothesis of the defence  $t_d$** : the document was created over 304 days ago as specified by the date on the document.

### 5.2.1 PE QUANTITY

The estimation of the probabilities for the different PE quantities using kernel estimations and three different bandwidth selectors were calculated for 39 and 304 days (Figure 10).

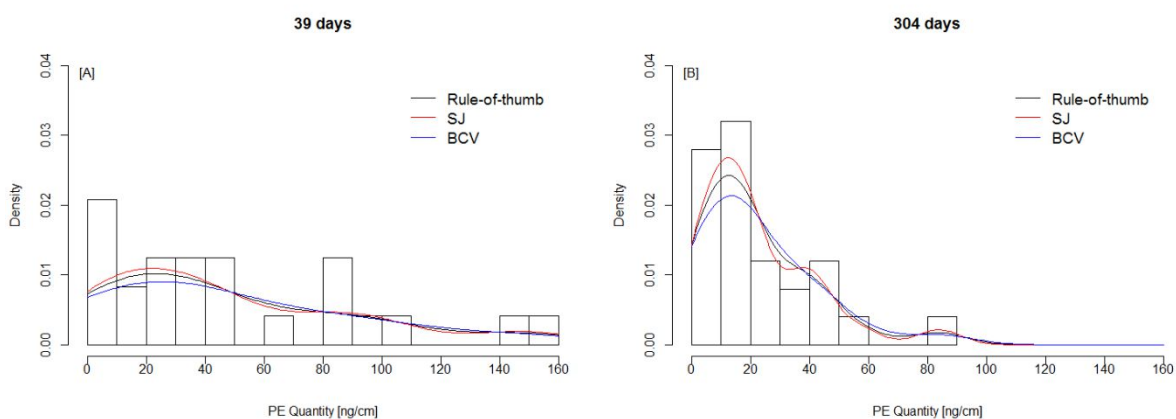


Figure 10 : Density of Probability for the PE quantities at 39 (A) and 304 days (B)

The probability densities calculated for 39 days old samples showed few differences between the three bandwidth selectors whatever the PE quantities measured. For example, for the different PE quantities up to 150 ng/cm, RSD values obtained for the densities were under 12%. Thus, the bandwidth calculation did not have a significant influence on the resulting probabilities. On the contrary, the probabilities measured for 304 days-old-samples showed more variations, especially for lower PE quantities (Figure 10). By example, RSD values between bandwidth selectors reached 8 and 12% for 20 and 90 ng/cm, respectively. For larger quantities, the probability densities are extremely low (close to 0 actually). Thus, we observe also much larger variations with a RSD of 173% for 150 ng/cm. In this study, the SJ bandwidth estimation method returned the smallest bandwidth to calculate the kernel densities. As a consequence, the density curves were less smoothed, more accurate, but also proved to be more sensitive to missing data than the other methods, i.e. range of values containing no inks such as 60 - 80 ng/cm for 304 days old samples or extreme values, i.e. values above the highest PE quantity measured for the reference population (>160 ng/cm for 39 days and > 90 ng/cm for 304 days). Thus, the use of higher bandwidths would be more adequate. The BCV method generally smoothed and flattened the density curves and minimized the probability of the most frequent values of this

study. It always estimated the highest bandwidth. The ROT method generally tended to give an average density curve showing low-profiled maxima and minima.

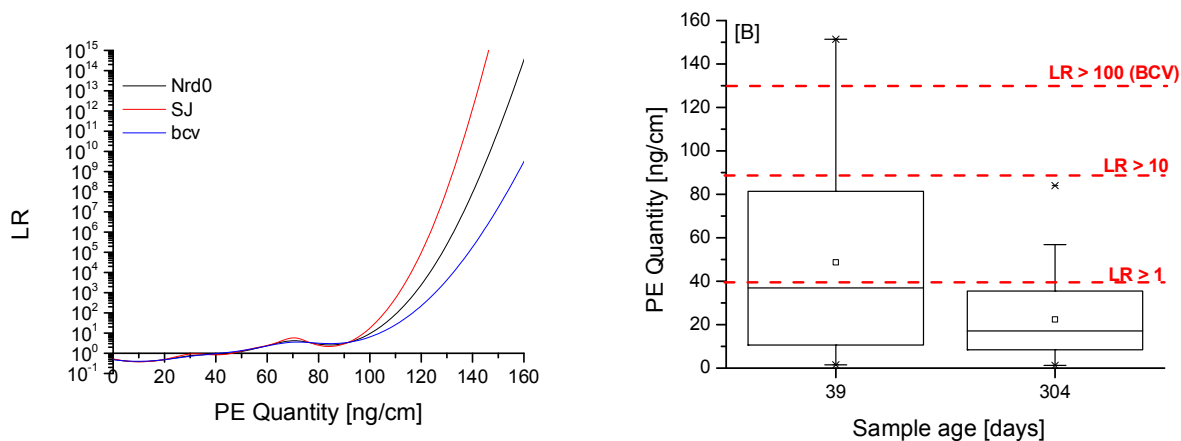


Figure 11 : A. LR curves for the PE quantity calculated using probabilities calculated with different bandwidth selectors (ROT, SJ, and BCV) for the two alternative hypotheses,  $t_a = 39$  days and  $t_d = 304$  days. B. Boxplot of the PE quantity obtained for the 39 and 304 days old samples from the reference population.. Indications of LR intervals are drawn in red.

The calculation of LR values for PE quantities from 0 to 160 ng/cm ( $=q$  in eq. 7) allowed to compare to the different bandwidth selector used in the probability estimation (Figure 11). Main differences were observed for PE quantities above ca 100 ng/cm. The LR values calculated with the SJ bandwidths estimation always were the highest and the LR using the BCV were always the smallest. Thus, it must be kept in mind that the choice of a bandwidth selector will possibly influence significantly the results (especially when using a small reference population). For application in casework, it would be advised first to increase the reference population and also to use the bandwidth minimizing the LR values in order to remain conservative (*in dubio pro reo*). In this study, the LR resulting from BCV bandwidth probabilities always gave the lowest values.

**Up to 40 ng of PE per cm ink**, LR values under 1 were generally obtained. For example, it was 2.5 more probable to observe a result of 10 ng/cm of PE in the questioned ink, if the document was 304 days old rather than 39 days old (using the BCV bandwidth). Indeed, results below 40 ng/cm weakly supported that the document was authentic rather than falsified (i.e.,  $1/LR = 1-10$ , very low variations due to bandwidth estimator). While it would be interesting to be able to support that an ink entry is old, this support remained very weak. Thus, it tended to confirm the general consensus in ink dating, that scientists can only conclude that an ink entry is fresh (young) if high quantities of PE are detected. However, low PE quantities do not indicate that an ink is old because a significant number of inks

presented very low PE quantities in their formulas (i.e. even 1 day after deposition). Moreover, the probabilities of finding low amount of PE in fresh sample is probably underestimated in the reference population chosen for this study (i.e. all inks contained PE, while previous studies tend to show that up to 20% of inks might not contain this compound [39]).

Table 5 : Overview of obtained LR values for samples from the reference population given the two alternatives propositions t1: 39 days and t2: 304 days (BCV bandwidth selection). As can be seen lower LR values were more frequently obtained ( i.e. weak support). However, such values also yielded false positive results, while higher LR values never yielded false positive results (i.e., moderate and strong support). The ageing parameter  $R_{NORM}$  yielded the most promising results with no false positive value and a globally higher feasibility (i.e., number of inks for which a interpretable results was obtained).

Ageing parameter	# of ink (% of samples)					
	PE Quantity ng/cm (BCV)		R% (BCV)		$R_{NORM}$ (BCV)	
	True positive	False positive	True positive	False positive	True positive	False positive
Support $t_a$ LR >1	8 32%	2 8%	17 60%	6 24%	9 36%	0
Support $t_a$ LR >10	2 8%	0	0	0	8 4%	0
Support $t_a$ LR >100	2 8%	0	0	0	7 28%	0

For results between **40 and 100 ng of PE per cm of ink**, obtained LR values were above 1 but well below 10 (with very small variations due to bandwidth estimator). Thus, results supported weakly that the questioned ink entry was 39 days old rather than 304 days old. This can be explained by the fact that such quantities can also be found in older samples, yielding the risk of false positive (i.e. LR slightly above 1 indicating an ink younger than 39 days, while the ink is actually 304 days). In fact, two ink samples of 304 days contained 57 and 84 ng PE per cm (see Figure 14B), yielding LR values of 1.7 and 3.1, respectively (using BCV Bandwidth) (Table 5).

Finally, **above 100 ng PE per cm of ink**, the obtained LR values increased significantly with non-negligible differences between selected bandwidth. The LR rapidly reached values of ca.100 (around 110-130 ng/cm), ca. 1000 (around 115-135 ng/cm) and ca. 10'000 (around 120-140 ng/cm). Such values are however very rarely found in 39 days old samples (2 inks with quantities above 100 ng/cm) and never found in the 304-days-old samples (Table 5). This explains these extremely high values. While a larger reference population might yield different results, the observed tendencies should remain the same.



For the two selected alternative hypotheses, the LR approach actually showed comparable results to the threshold approach discussed above. Results can be interpreted with some confidence, only when the obtained PE quantity in the questioned ink entry reaches a certain quantity (i.e., ca. 100 ng/cm or above).

### 5.2.2 R%

The Kernel probabilities obtained for the three different R% also showed small differences as a function of the bandwidth selectors (Figure 12) Main differences appeared for the 39 days-old samples as the probabilities calculated for the R% values reached up to 22% (R%~45%). While the SJ and ROT methods yielded similar densities curves for 39 and 304 days old samples, the BCV methods presented smoother curves that minimized the probabilities for the most frequent R% values, especially for the 39 days old ink population (Figure 12). The probabilities obtained for the 304 days old samples were comparable between bandwidth up to R=50%, the RSD then increased up to 57% (at R=60%). Again the probabilities tended to vary more for high and somehow extreme values, i.e. values not encountered in the ink sample population of both ages. In contrary to PE quantities, SJ method did not always give the smaller bandwidth. In fact, the ROT gave the smallest bandwidth for the 304 days dataset, BCV in contrary always gave the larger bandwidth.

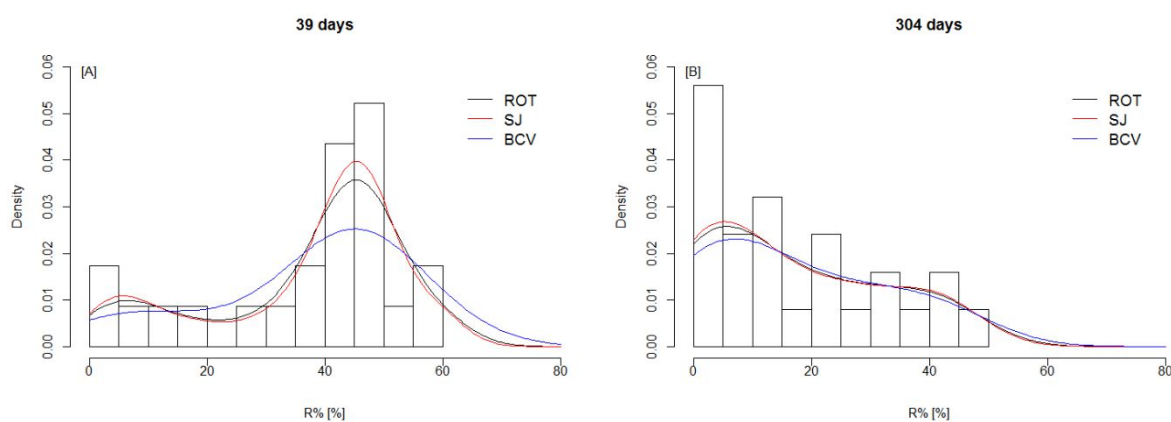


Figure 12 : Density of Probability for the PE quantities at 39 (A) and 304 days (B)

The LR values obtained for this ageing parameter yielded very low LR values even for the highest R%-values encountered (R%<sub>max</sub>:59%), and for all three kernel estimation.

For **R% value under ca. 30%**, the LR obtained showed small differences between the three different kernel calculations and the values were comprised between 0.3 and 1. This weakly supports the hypothesis that the document is authentic (i.e.,  $t_d = 304$  days). However, the observation of such LR values can be considered as inconclusive since they are very close to one (Figure 13).

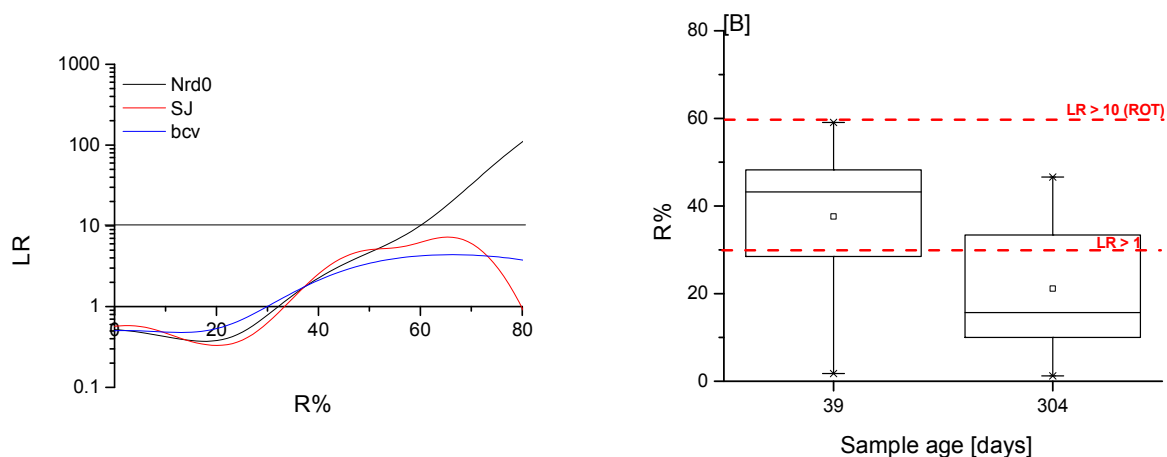


Figure 13 : A. LR curves obtained for the alternative propositions  $t_a = 39$  days and  $t_d = 304$  days using probabilities calculated with different bandwidth selectors (ROT, SJ, and BCV). B. Boxplot of the R% values obtained for the 39 and 304 days old samples from the reference population. Indications of LR intervals are drawn in red.

**R% values above 30%** tended to support the counterfeit hypothesis (i.e,  $t_d = 39$  days) (Figure 13 A). Significant differences were observed between the different Kernel calculations, especially after 50%. However, the obtained LR generally remained low, particularly for the SJ and BCV kernel estimators, as LR values never reached a LR of 10. Using the SJ bandwidth, the LR even tended to decrease after a value of 67%. This translates a problem in the model using this bandwidth selector, since the probability of finding values above 67% for 304 days old sample should not reach the probability of finding these values for 39 days old samples. For these models the risks of false positive is high. For example, using BCV, 6 inks yielded false positive results (Table 5). The LR calculated with the kernel probabilities using ROT bandwidth was the only one that yielded LR values above 10 when R% values exceeded 60%. However such high values were not observed in the 39-days-old samples of this study. The choice of the better bandwidth selector between BCV and ROT is not easy for this ageing parameter. However, results will not be greatly influenced and BCV gave the smallest LR..

Thus, given the two selected alternative hypotheses and the reference population of this study, the use of the R% instead of the PE quantity would generally lead to very limited conclusions i.e. weak support, as well as a higher risk of false positive results. This showed the difficulty to discriminate between relatively fresh and old samples using this ageing parameter (ca. 1 month vs 1 year). Further research using a larger reference population and older samples will be necessary to study the full potential and actual limitations of the R% parameter for ink dating.

### 5.2.3 $R_{\text{NORM}}$

The probabilities calculated for  $R_{\text{NORM}}$  results showed little differences between the different bandwidth estimators for the probabilities of 39 days old ink samples. The obtained RSD values were generally below 5%, except for value  $\leq 5$  ng/cm for which the RSD reached 13%. Thus, the different kernel density curves using the three bandwidth estimators did not influence much the probabilities for this dataset (Figure 14A).

However, dissimilarities were observed for the 304 days-old-samples (Figure 14B). High variations of probabilities calculated with the different bandwidth were observed for the highest values. For example,  $R_{\text{NORM}} = 60$  ng/cm yielded a RSD of 173%. This value was actually never encountered in this population. Moreover, significant difference in the estimated probabilities were also found for the lower  $R_{\text{NORM}}$  values, up to 20% for values below 25 ng/cm.. The density of probabilities obtained using the SJ method tended to be closer to real values (red curve in Figure 14B) and this yielded the lowest bandwidth of the study. For the other bandwidth selectors maxima at 3 and 16 ng/cm were also observed but were less marked (blue and black curves in Figure 14B). The BCV returned again the highest bandwidth and presented the flattest curves. For 304 days old samples, the bandwidth selector method clearly had an influence on the probability density estimations and as a consequence on the LR values obtained with these densities (Figure 15A).

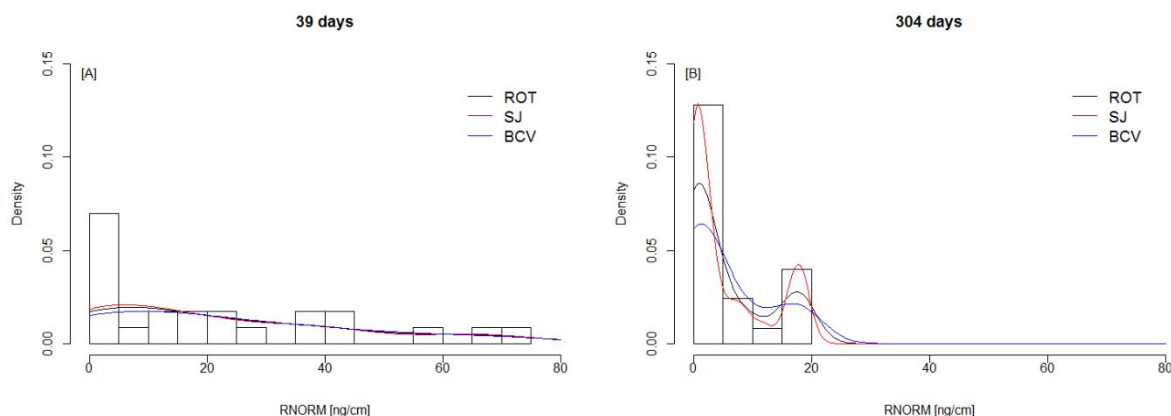


Figure 14 : Density of Probability for the PE quantities at 39 and 304 days

The resulting LR showed the highest values of the study raising drastically after a  $R_{\text{NORM}}$  value of 20 ng/cm (Figure 15A).

**For  $R_{\text{NORM}}$  values under 20 ng/cm**, the calculated LR ranged between ca 0.1 and 1, the different LR calculation using different bandwidth gave similar results. Observing such  $R_{\text{NORM}}$  values would be up to 9 times more probable if the document was authentic than if the document was 39 days old (i.e. weak

support for the defence hypothesis,  $t_d=304$  days). While limited, such conclusions did not yield any false positive results (Table 5). This can be explained by the fact that all 304-days-old samples from this study possessed  $R_{\text{NORM}}$  values below 20 ng/cm.

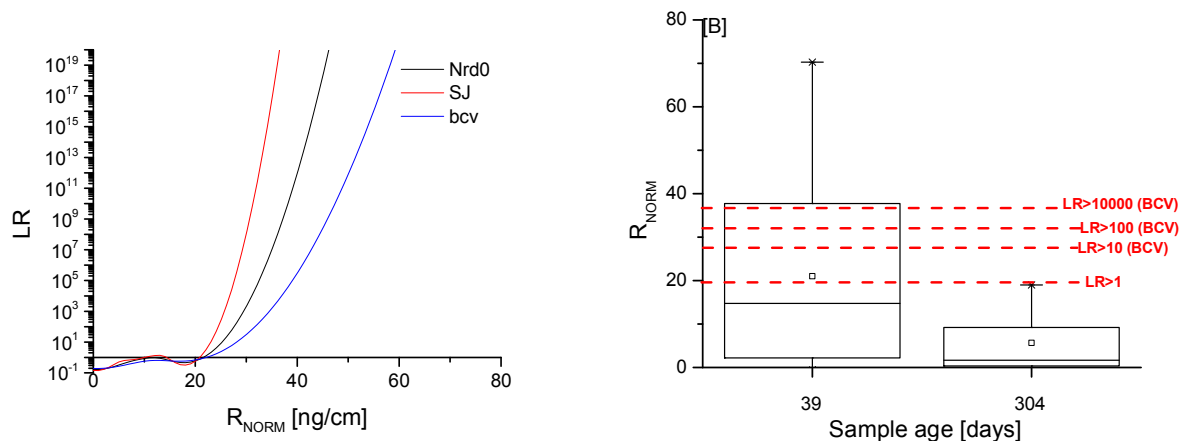


Figure 15: LR curves obtained for the hypotheses  $t_a$ : the document is 39 days old and  $t_d$ : the document is 304 days old using probabilities calculated with different bandwidth selectors (ROT, SJ, and BCV). B. Boxplot of the  $R_{\text{NORM}}$  values in the 39 days old and 304 days old populations.

**For  $R_{\text{NORM}}$  values above 20ng/cm**, the LR increased very quickly above 1 (Figure 18). Significant differences were observed between the different bandwidth selectors as a function of the  $R_{\text{NORM}}$  value. For example, a  $R_{\text{NORM}}$  value of 25 ng/cm yielded a LR of 3.1 for BCV, 11 for SJ and 340 for the SJ method. All three LR supported the hypotheses of the antedated document (i.e. 39 days old), but the strength of the evidence changed hugely from weak to strong support. This showed the importance of the selection of this parameter in the calculation of the probabilities. The SJ bandwidth selector always gave the highest LR-values and BCV the smaller LR-values. Even using the conservative BCV selector, several inks from this study presented a  $R_{\text{NORM}}$  value at 39 days allowing to reach a high LR. Thus one ink presented a LR slightly above 10, and 7 presented a LR above 10'000, none were in-between (see boxplots in Figure 18B and Table 5).

Again, the  $R_{\text{NORM}}$  ageing parameter proved to be the best ageing parameter, yielding significant LR-values for up to 36% of the inks and no false positive (BCV method). In general, this ageing parameter was the most promising for ink dating purposes.

#### 5.2.4 PRACTICAL CONSIDERATIONS

The likelihood ratio approach allowed comparing the potential of each ageing parameter. While the R% gave the lowest LR values, the  $R_{\text{NORM}}$  yielded the highest. This tends to confirm previous observations made for the threshold and slope approaches. While the use of the PE quantity could be

preferred in cases where little question ink is available, the  $R_{\text{NORM}}$  should clearly be preferred when possible.

While the chosen case scenario represented an ideal case, other alternative will also be encountered in practice. Thus, it is important to assess the results that can possibly encountered depending on the alterative propositions in order to decide if ink dating is still feasible or not in a specific case (and for how many ink formulation a positive result could be obtained). Such a process is called pre-evaluation [40, 41]. Indeed, the expert can wonder if the estimation of the age of an ink entry is still possible even when the maximum possible age of the counterfeit document ( $t_a$ ) is different than the one presented in this study or if the document age ( $t_d$ ) is younger. The feasibility was tested by considering different alternative case scenario. This was done using the most promising ageing parameter ( $R_{\text{NORM}}$ ). The BCV method was used for the following LR calculation. It generally gave the smallest LR from the three bandwidths.

**Alternative 1:** *The document was sent and analysed at a different time ( $t_a = 8$  days, 101, 165 days or 274 days)*

The LR curves for the hypotheses  $t_a=8$ , 39, 101 and 165 were very similar, while the curve for the hypothesis  $t_a=274$  days differed significantly for  $R_{\text{NORM}}$  values above 30 ng/cm (Figure 16A). In fact, the LR values increased slower as a function of the quantity. These observations showed that LR values were highly correlated to the document age hypothesis ( $t_d$ ) and less to the maximal presumed counterfeited date ( $t_a$ ), except when this date was close to  $t_d$ .

While LR values were quite similar, the chance of detecting an antedated ink entry tended to vary as a function of the counterfeiting hypothesis ( $t_a$ ). In fact, 12 inks of the 8 days-old-ink population would present  $R_{\text{NORM}}$  values supporting the right hypothesis, 9 of them with LR above 100 (Table 6). In comparison, only 9 samples supported the right hypothesis of for  $t_a= 39$  days, 7 of them yielded LR above 100 (Table 6). As expected, the number of ink samples presenting a sufficient  $R_{\text{NORM}}$  value to reach a LR of 100 decreased as a function of the age of  $t_a$  and for  $t_a= 274$  days, the maximum LR obtained was only 3 (Table 6 and Figure 16B). While a global decrease of the true positive rate as a function of the  $t_a$  hypothesis was observed for all ageing parameters, including PE and R% (results not shown). The  $R_{\text{NORM}}$  parameter remained the most promising. While a LR above 100 could still be detected after 165 days using this parameter, the chance of success is much higher if the document is sent quickly to the laboratory after it is contested, confirming observations from the threshold approach.

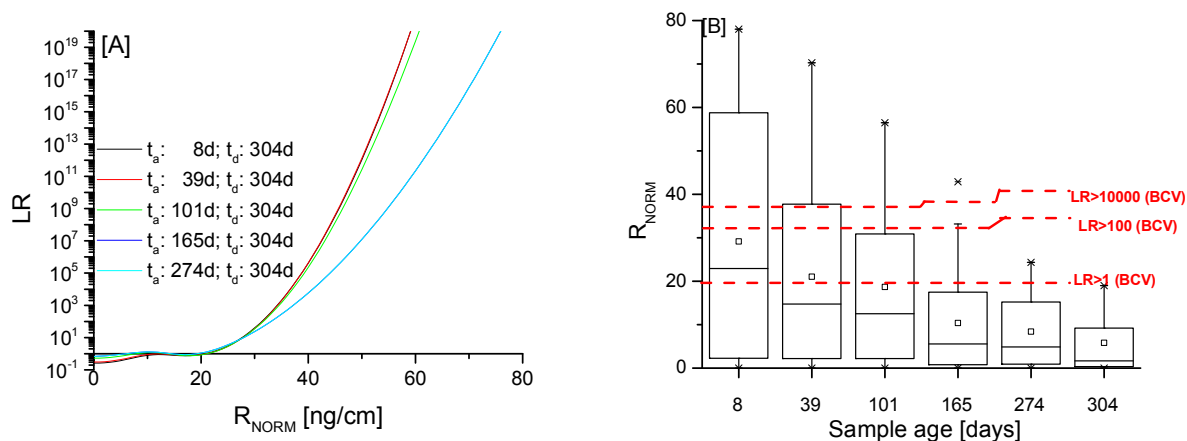


Figure 16 : A) Obtained LR for different hypotheses pairs,  $t_a$  : 8, 39, 101, 165, 274 days and  $t_d$  : 304 days. B) Boxplot of  $R_{NORM}$  values in the considered populations. The red lines represent the range of LR values.

**Alternative 2 :** *The document age is different, and the time range between the counterfeiting and the document age diminished*

Different document ages ( $t_d$ ) of were also considered in addition to 304 days: 101 and 165 days (while the maximal presumed counterfeit age remained  $t_a=39$  days old). In contrary to the  $t_a$  hypothesis, changing the  $t_d$  hypothesis drastically influenced the obtained LR curve (Figure 17A). In fact, LR values above 10 (moderate support) would be reached at a  $R_{NORM}$  value of 28, 56 and 83 ng/cm for  $t_d= 304$ , 165 and 101 days, respectively. Values LR above 100 (strong support) would be reached at a  $R_{NORM}$  values in ng/cm of 32 ( $t_d=304$  days), 63 ( $t_d = 165$  days) and 99 ( $t_d = 101$  days) (figure 17). This indicated that LR values were more correlated to the age of the document than the supposed counterfeited age.

Again, LR values tended to decrease when the time range between the two alternatives decreased. This was also observed through a decrease in the true positive rate as a function of the gap between  $t_a$  and  $t_d$ . For  $t_d= 165$  days, it was still possible to support the hypothesis of counterfeiting as two 39-days-old ink samples yielded LR above 100, one sample reached a LR of ca. 10 and eight samples yielded samples between 1 and 10 (Table 7 and Figure 17 B and C). However, for  $t_d=101$  days, no samples yielded LR values above 2 (Table 7 and Figure 17B).

Thus, a large time interval between the hypotheses (at least during the first year after the document creation) will significantly increase the feasibility. However, even considering  $t_a=8$  days and  $t_d= 304$  days (i.e., largest time interval studied in this work), the maximal measured true positive rate represented 10 inks yielding LR values above 10 (Table 7). Two additional inks yielded LR values between 1 and 10, and for such values the risk of false positive could not be excluded in this study. Fortunately, no false positives were observed for LR above 10 in this study.

Table 6 : Summary of the results for different hypotheses t1: 8, 39, 101, 165 days and t2: 304 days, the ageing the number of sample inside the reference population having a particular LR.

Hypotheses Pair $t_a / t_d$ [days]	8 / 304		39/304		101 / 304		165 / 304		274 / 304	
Type of answer:	True positive	False positive	True positive	False positive	True positive	False positive	True positive	False positive	True positive	False positive
# of ink sample that: Support $t_a > 1$	12 48%	0	9 36%	0	8 32%	0	8 32%	2 (LR<2)	10	4 (LR<2)
Support $t_a > 10$	10 40%	0	8 4%	0	6	0	3 12%	0	0	0
Support $t_a > 100$	9 36%	0	7 28%	0	5 20%	0	2 8%	0	0	0

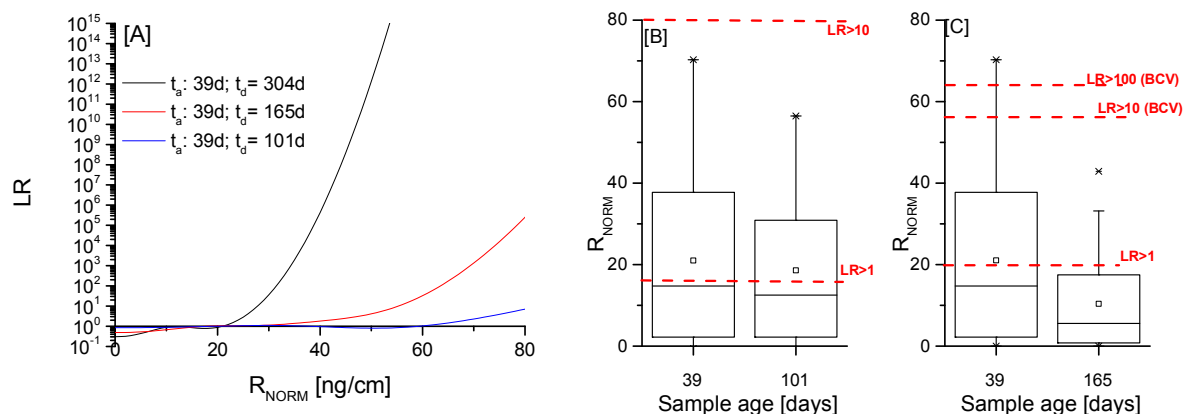


Figure 17 : A. LR curves for different hypotheses pair,  $t_a$  : 39 days,  $t_d$ = 101, 165 and 304 days. B and C Boxplots of the  $R_{NORM}$  values in the 39 and 101 days old population (B) and the 39 and 165 days old population and the indication of the value of the LR according the hypotheses linked to the populations

While very informative, the proposed model remains preliminary and it must be kept in mind that the LR values obtained in this work are only estimations and not accurate values. In fact, the reference data used in this study were constituted of only 25 ink formulations chosen for their ageing behaviour type and not according to their occurrence in the ballpoint pen ink market. The ideal reference population should indeed contain more inks in order to be statistically representative of formulations found on the market.

Table 7: Summary of the results for different hypotheses  $t_a$ :39 days days and  $t_d$ : 101, 165 and 304 days. For each hypotheses pair, the number of reference ink having a specific LR was reported. It gave the number of true and false positive for each hypotheses pair.

Hypotheses Pair $t_a / t_d$ [days]	39/304		39/165		39/101	
Ink sample age [days]	True positive	False positive	True positive	False positive	True positive	False positive
Support $t_a > 1$	9	0	11	6 ( $LR \leq 2$ )	7 ( $LR \leq 2$ )	3 ( $LR < 2$ )
Support $t_a > 10$	8	0	3	0	0	0
Support $t_a > 100$	7	0	2	0	0	0

Despite this, the preliminary model developed in this work clearly showed the potential of an interpretation based on the calculation of likelihood ratios. Results tended to show similarities to the threshold approach, with added numerical information in two forms:



- A differentiation is made between weak and strong support depending on the obtained ageing parameter value (see verbal scale above).
- The formulation of two alternatives hypotheses will also influence obtained LR values (influence of the case scenarios).

## 6 Conclusion

Three different models of interpretation were evaluated in this work. The reference population consisted of ink entries made from 25 different ballpoint pens over 304 days. The potential of three different ageing parameters were more particularly tested: the PE quantity, R% and  $R_{NORM}$ .

The **threshold approach** proved to be very easy to implement. It is however prone to false positive results and one should be careful in the selection of appropriate thresholds for ink dating purposes. One solution would be to define a “conservative” threshold value with a security interval between the defined threshold and the conclusion. Thus, a threshold could be defined for 138 days old ink entries (i.e.  $R_{NORM} = 45$  ng/cm) and be used to conclude that an ink is less than 274 days:

- If a  $R_{NORM}$  value above 45 ng/cm is detected in the questioned ink, then the results support that the ink is less than 274 days old.

This solution allows reducing significantly the risk of false positive results. Globally, the feasibility (i.e. true positive rate) remained quite low with a maximal value of 10 inks (40%) obtained for  $R_{NORM}$  in order to conserve 0 false positive.

The **trend tests approach** as previously proposed in the literature, clearly yielded unreliable results and should not be applied in practice. Such approaches are based on statistical tests and tabulated data in order to evaluate if a set of data present a (descending) trend. However, the high variability of the results and the small quantity of data points makes such tests unreliable for ink dating purposes, at least on the three testes ageing parameters. An alternative was proposed in order to define a threshold based on the reference data. It was thus possible to define promising thresholds values for the PE Quantity and the  $R_{NORM}$ , with a maximal number of 9 inks (36%) that would give positive results ( $R_{NORM}$ ). Such tests will remain inapplicable for the R%, as this parameter did not present a mean descending trend on the tested ink population.

The **likelihood ratio approach** proved to be a very promising interpretation model. While slightly more complicated to apply than thresholds, it also yielded added information about the strength of the evidence, the actual feasibility and the potential of each ageing parameter. It was thus demonstrated that R% yielded globally lower LR values, while the  $R_{NORM}$  parameter again yielded the highest LR

values.  $R_{\text{NORM}}$  yielded LR values above 100 for 9 inks (strong support) and showed that below a LR of 10, no conclusion should be given because the risk of false positives was non negligible.

Some rules could be highlighted concerning the ink dating method. (1) The choice of the ageing parameter influences the chance of detecting an antedated ink entry. The  $R_{\text{NORM}}$  parameter allowed detecting an antedated ink entry for more inks, independently of the interpretation model. (2) The supposed “counterfeiting” age (hypothesis of the accusation) is particularly important. A quick reaction between the supposed counterfeit date and the analysis date will yield higher chances to successfully detect the fraud. (3) Ink dating is a time sensitive matter, thus a large time interval between the two alternatives hypotheses also increased the feasibility of the ink dating processes. Ideally, a counterfeiting hypothesis of several days (from 4 to 39 days) versus the date of the document (304 days or more) represent ideal case scenarios as demonstrated in this study.

Further studies should now focus on the acquisition of more representative data in order to tune these interpretation models for their proper use in practice. A larger ink reference population should be selected in order to be statistically representative of the ballpoint pen inks found on the market. Moreover, these inks should be stored under different conditions as usually encountered in practice over longer time intervals (analysis every two weeks up to 2-3 years). Generally, slow ageing inks and influence factors slowing down the ageing parameter decreases should be more particularly studied, as these specific conditions might actually yield false positive results in the considered interpretation models.

## **7 Acknowledgements:**

The authors wish to thank the Dr. Matteo Gallibadino and M. Sironi for their help and discussions about the likelihood ratio model. They also acknowledge Dr. J. Bügler and Ms Linder from the Landeskriminalamt of Munich for sharing their collection of ballpoint pen inks as well as for their precious help and availability.

The authors finally wish to thank the Swiss National foundation for its support in the frame of this research (n°PP00P1\_123358 and PP00P1\_150742).

## 8 References

1. Koenig, A. and C. Weyermann, Ink dating part 1 : Statistical description of selected ageing parameters in a ballpoint ink reference population. *Science and Justice*, 2017. Submitted.
2. Weyermann, C., et al., Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International*, 2011. 210(1-3): p. 52-62.
3. 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(2): p. 103-116.
4. Aginsky, V.N., Current Methods for Dating Ink On Document, in 60th annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiner. 2002: San Diego.
5. Bugler, J.H., H. Buchner, and A. Dallmayer, Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*, 2008. 53(4): p. 982-988.
6. Koenig, A., et al., Ink dating using thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry: Comparison of results obtained in two laboratories. *Journal of Forensic Sciences*, 2015. 60(s1): p. S152-S161.
7. Koenig, A., S. Magnolon, and C. Weyermann, A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. *Forensic Science International*, 2015. 252: p. 93-106.
8. Weyermann, C., et al., A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. *Forensic Science International*, 2007. 168(2-3): p. 119-127.
9. Gaudreau, M. and V. Aginsky, Essentials of the solvent loss ratio method, in 68th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners (ASQDE). 2010: Victoria, USA.
10. Gaudreau, M. and L. Brazeau, Ink dating, a solvent loss ratio method, in 6th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners. 2002: San Diego, California.
11. Bügler, J.H. Method validation for age determination of ballpoint inks. in 5th Annual Conference of the European Document Experts Working Group (EDEWG). 2008. Bunratty, Ireland.
12. Aginski, V.N., Ink aging testing-Do preceding indentation examinations affect ink aging parameters. *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners*, 2014. 17(2): p. 49-63.
13. Brunelle, R.L. and A.A. Cantu, Training Requirements and Ethical Responsibilities of Forensic Scientists Performing Ink Dating Examinations. *Journal of Forensic Sciences*, 1987. 32(6): p. 1502-1506.
14. Bügler, J.H., M. Graydon, and B. Ostrum. The practical use of the Munich ink reference collection in daily casework. in 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) Conference. 2010. Dubrovnik, Croatia.

15. Aginsky, V.N. Current Methods for Dating Ink on Documents. in 65th Annual Conference of the American Society of Questioned Document Examiners. 2007. Boulder, Colorado.
16. 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(3): p. 214-230.
17. Esseiva, P., et al., Illicit drug profiling, reflection on statistical comparisons. *Forensic Science International*. 207(1): p. 27-34.
18. Weyermann, C., et al., Statistical discrimination of black gel pen inks analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry. *Forensic Science International*, 2012. 217(1-3): p. 127-133.
19. Weyermann, C., B. Schiffer, and P. Margot, A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. *Science & Justice*, 2008. 48(3): p. 118-125.
20. Aitken, C.G.G. and F. Taroni, *Uncertainty in Forensic Science, in Statistics and the Evaluation of Evidence for Forensic Scientists*. 2005, John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-34.
21. Evett, I.W., Expert evidence and forensic misconceptions of the nature of exact science. *Science and Justice*, 1996. 36(2): p. 118-122.
22. Neumann, J., et al., The mean square successive difference. *Annals of mathematical statistics*, 1941. 12: p. 153-162.
23. Gallidabino, M., et al., Estimating the time since discharge of spent cartridges: A logical approach for interpreting the evidence. *Science and Justice*, 2013. 53(1): p. 41-48.
24. Girod, A., et al., Aging of target lipid parameters in fingermark residue using GC/MS: Effects of influence factors and perspectives for dating purposes. *Science & Justice*, 2016. 56(3): p. 165-180.
25. Sironi, E., et al., Probabilistic graphical models to deal with age estimation of living persons. *International Journal of Legal Medicine*, 2016. 130(2): p. 475-488.
26. Sironi, E., V. Pinchi, and F. Taroni, Probabilistic age classification with Bayesian networks: A study on the ossification status of the medial clavicular epiphysis. *Forensic Science International*, 2016. 258: p. 81-87.
27. Aitken, C.G.G. and F. Taroni, *Statistics and the Evaluation of Evidence for Forensic Scientists*. 2005: John Wiley & Sons, Ltd.
28. Evett, I.W., A Bayesian approach to the problem of interpreting glass evidence in forensic science casework. *Journal of the Forensic Science Society*, 1986. 26(1): p. 3-18.
29. Robertson, B. and G.A. Vignaux, *Interpreting Evidence: Evaluating Forensic Science in the Courtroom*. 1995, Chichester, UK; : John Wiley & Sons.
30. Koenig, A., et al., Ink dating: How to interpret the results?, in in: 6th European Academy of Forensic Science (EAFS) conference. 2012: The Hague, Netherland.

#### Annexe 4

31. Girod, A., et al., Fingermark age determinations: Legal considerations, review of the literature and practical propositions. *Forensic Science International*. 262: p. 212-226.
32. Marquis, R., et al., Discussion on how to implement a verbal scale in a forensic laboratory: Benefits, pitfalls and suggestions to avoid misunderstandings. *Science and Justice*, 2016.
33. Royston, P., Approximating the Shapiro-Wilk W-test for non-normality. *Statistics and Computing*, 1992. 2(3): p. 117-119.
34. Conover, W.J., *Practical Nonparametric Statistics*. 1971: John Wiley & Sons.
35. Silverman, B.W., *Density estimation for statistics and data analysis / B.W. Silverman. Monographs on statistics and applied probability ; [26].* 1986, London ; New York: Chapman and Hall.
36. Heidenreich, N.-B., A. Schindler, and S. Sperlich, Bandwidth selection for kernel density estimation: a review of fully automatic selectors. *AStA Advances in Statistical Analysis*, 2013. 97(4): p. 403-433.
37. Scott, D.W. and G.R. Terrell, Biased and unbiased cross-validation in density estimation. *Journal of the American Statistical Association*, 1987. 82(400): p. 1131-1146.
38. Sheather, S.J. and M.C. Jones, A reliable data-based bandwidth selection method for kernel density estimation. *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, 1991. 53: p. 683-690.
39. LaPorte, G.M., et al., The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry-relevance to ink dating. *Journal of Forensic Sciences*, 2004. 49(1): p. 155-159.
40. Cook, R., et al., A model for case assessment and interpretation. *Science and Justice*. 38(3): p. 151-156.
41. Jackson, G., et al., The nature of forensic science opinion-a possible framework to guide thinking and practice in investigation and in court proceedings. *Science and Justice*. 46(1): p. 33-44.